

На правах рукописи

ПТАШКО ОЛЕГ АНАТОЛЬЕВИЧ

**РАЗРАБОТКА КАТАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ СИНТЕЗА АНИЛИНОВ,
ПИРИДИНОВЫХ ОСНОВАНИЙ И ГЕТЕРОАТОМСОДЕРЖАЩИХ
ПРИСАДОК К СМАЗОЧНЫМ МАСЛАМ**

02.00.03 – Органическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Томск - 2007

Работа выполнена в Институте нефтехимии и катализа РАН и Центре химической механики нефти Академии наук Республики Башкортостан

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, доцент

Чайковский В. К.

Доктор химических наук, профессор

Булгаков Р.Г.

Доктор химических наук, старший научный сотрудник

Антипенко В. Р.

Ведущая организация: Институт органической химии Уфимского научного центра РАН.

Защита диссертации состоится “31” мая 2007 года в 14³⁰ час. на заседании диссертационного совета Д 212.269.04 при Томском политехническом университете, по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ТПУ по адресу: г. Томск, ул. Белинского, 53.

Автореферат разослан “ _____ ” _____ 2007 года

Ученый секретарь диссертационного совета,
к. х. н., доцент

Гиндуллина Т.М.

Общая характеристика работы

Актуальность темы.*

Соединения пиридинового и анилинового ряда представляют значительный интерес в качестве полупродуктов органического синтеза, в частности, при получении современных химических средств защиты растений, препаратов для сельского хозяйства и медицины, сорбентов, экстрагентов, комплексообразователей, красителей, ингибиторов кислотной коррозии металлов. Пиридин и его производные (метилпиридины, хинолины, изохинолины) до настоящего времени выделяют из продуктов коксохимического производства. В промышленном масштабе реализован лишь метод получения 2-метил-5-этил- и 2-метил-5-винилпиридинов, основанный на газофазной конденсации ацетальдегида с аммиаком. Возможности известного метода ограничены низкой эффективностью применяемого гетерогенного катализатора. В синтетической практике пиридиновые основания получают методом, который основан на конденсации ароматических аминов с глицерином в среде серной кислоты (реакция Скраупа). Этот метод и многочисленные его модификации позволяют получать с удовлетворительными выходами и селективностью лишь самые простые пиридиновые основания, что существенно ограничивает ассортимент получаемых гетероциклических соединений.

Наряду с анилинами и пиридиновыми основаниями для народного хозяйства представляют практический интерес гетероатомсодержащие полифункциональные органические и металлоорганические присадки, улучшающие эксплуатационные характеристики смазочных масел. Это обусловлено широким применением современных машин и механизмов, эксплуатация которых осуществляется при высоких температурах и давлении. Используемые присадки к маслам значительно улучшают их стойкость к окислению, низкотемпературные и противоизносные свойства, стойкость к коррозии, а также вязкостно-температурные характеристики. Присадки способны придавать свойства, которых смазочные масла лишены от природы, например: моюще-диспергирующие, противозадирные и эмульгирующие.

К сожалению, большинство высококачественных присадок, применяемых для получения эффективных моторных масел, которые эксплуатируются в современных машинах и механизмах, закупаются за рубежом. Несмотря на активные исследования, проводимые в этой области, до сих пор остаются невыясненными и плохо освещенными вопросы, связанные с синтезом высокоэффективных присадок к маслам, исходя из олефинов нефтяного происхождения, доступных и дешевых реагентов и катализаторов.

* Автор выражает благодарность член-корр. РАН У.М. Джемилеву, к.х.н. Г.Н. Кириченко, проф. Ф.А. Селимову за искреннюю поддержку этих исследований.

В связи с этим, поиск и разработка перспективных для промышленной реализации новых доступных и высокоэффективных катализаторов для получения анилинов, пиридинов, хинолинов, нафтиридинов и фенантролинов различной структуры, а также разработка перспективных для практического применения каталитических методов синтеза отечественных серо-, фосфор- и металлосодержащих присадок с полифункциональными свойствами для современных моторных масел является важной и актуальной задачей.

Цель исследования.

- Поиск высокоактивных и селективнодействующих катализаторов, приготовленных из солей и комплексов переходных металлов (Mn, Zr, Cr, Fe, Co, Ni, Pd, Rh, Ru), в сочетании с Al- и Mg-органическими сокатализаторами, электронодонорными лигандами, способных проводить линейную сополимеризацию и циклическую содимеризацию винилпиридинов с алифатическими и циклическими 1,3-диенами.

- Создание новых методов построения углерод-углеродной и азот-углеродной связей на основе катализируемых комплексами переходных металлов превращений галогенпиридинов, амидов магния, вторичных аминов и функциональных аллильных соединений с получением в мягких условиях замещенных аминопиридинов заданной структуры.

- Разработка селективного метода синтеза замещенных амино-пиридинов реакцией вторичных аминов с галогенпиридинами под действием неорганических оснований и каталитических количеств четвертичных солей аммония.

- Поиск доступных и технологичных для практического применения металлокомплексных катализаторов на основе редкоземельных элементов, способных проводить конденсацию ароматических и гетероароматических аминов с альдегидами с получением перспективных для нефтехимического синтеза полупродуктов хинолинового, нафтиридинового и фенантролинового ряда.

- Разработка перспективных для промышленного внедрения методов синтеза циклических и ациклических моно-, ди- и трисульфидов взаимодействием алкилмеркаптанов с алкилгалогенидами или элементарной серы с метилонорбортенами с использованием в качестве катализаторов этих реакций ароматических и алифатических аминов.

На основе синтезированных несимметричных дисульфидов, а также тритрициклодекано-содержащих дитиафосфатов цинка и бария или молекулярных солей последних с аминометилированными триазолами, создание высокоэффективных полифункциональных присадок к маслам с противоизносными, противозадирными и антиокислительными свойствами.

Научная новизна. Выполнено целенаправленное исследование по разработке металлокомплексных катализаторов на основе соединений Zr и Ni, активированных Al- и Mg-органическими восстановителями и стабилизированных электронодонорными лигандами, которые позволили осуществить линейную сополимеризацию и $[2\pi+4\pi]$ -циклосодимеризацию винилпиридинов с сопряженными ациклическими и циклическими диенами в

соответствующие декатриенилпиридины, циклогексенил- и норборненилпиридины различной структуры.

В результате установлено, что из числа испытанных комплексных катализаторов на основе соединений Mn, Zr, Cr, Fe, Co, Ni, Pd, Rh и Ru, активированных арилфосфинами и арилфосфитами, в реакциях винилпиридинов с 1,3-диенами наиболее активные двух- и трехкомпонентные катализаторы получены с использованием солей и соединений Zr и Ni, восстановленных алкильными производными Mg и Al в ароматических растворителях (бензол, толуол).

С использованием в качестве катализатора Cr_2ZrCl_2 разработан селективный метод $[2\pi+4\pi]$ -циклосодимеризации моновинил- и дивинилпиридинов с ациклическими и циклическими 1,3-диенами, в том числе с гексахлорциклопентадиеном и 1,1-диметокси-2,3,4,5-тетрахлорциклопента-2,4-диеном с получением циклоалкенилпиридинов с высокими выходами.

Выполнено исследование по разработке новых методов построения C-C и C-N связей, основанных на реакциях амидов магния с галогенпиридинами или функциональными аллильными соединениями в присутствии металлокомплексных катализаторов на основе фосфиновых комплексов Pd с получением замещенных аминопиридинов заданной структуры.

Разработаны новые металлокомплексные катализаторы на основе редкоземельных элементов, которые с успехом использованы в синтезе практически важных анилинов и пиридиновых оснований. Впервые показана возможность применения нитратных комплексов редкоземельных элементов на основе Pr, La, Nd, Sm, Yb, Ho, Lu для проведения жидкофазной конденсации анилинов с альдегидами с получением замещенных хинолинов, нафтиридинов и фенантролинов заданного строения.

Предложены новые доступные катализаторы на основе аминов, иминов, аминопиридинов и триазолов, которые с успехом использованы в синтезе циклических и ациклических ди- и трисульфидов реакцией алкилмеркаптанов, элементной серы с алкилгалогенидами и элементной серы с метилолбициклогептенем. На основе синтезированных сульфидов получены высокоэффективные серо-, азот-, фосфор- и металлсодержащие присадки, обладающие противоизносными, противозадирными и антиокислительными свойствами.

Впервые осуществлен синтез новых типов полифункциональных присадок к маслам на основе тритрициклодекансодержащих дитиафосфатов цинка и бария, перспективных в качестве противоизносных и противозадирных присадок к смазочным маслам.

Разработаны новые беззольные присадки к смазочным маслам на основе молекулярных комплексов дитиафосфорных кислот с аминометилированными триазолами, которые по своей противоизносной и антиокислительной эффективности при высоких температурах не уступают известным и широко применяемым металлсодержащим присадкам.

Практическая значимость. В результате проведенных исследований разработаны гомогенные металлокомплексные катализаторы на основе соединений Ni, Fe, Zr, Co, Rh, Ru, Pd, стабилизированные электронодонорными лигандами в сочетании с Al- и Mg-органическими реагентами, позволяющие проводить регио- и стереоконтролируемый препаративный синтез практически важных пиридиновых оснований, содержащих в боковой цепи непредельные ациклические и циклические углеводородные заместители исходя из доступных винилпиридинов и 1,3-диенов.

Разработаны гомогенные металлокомплексные катализаторы на основе соединений Pd, стабилизированные электронодонорными лигандами в сочетании с Al- и Mg-органическими восстановителями, позволяющие проводить региоконтролируемый синтез практически важных замещенных аминопиридинов исходя из доступных вторичных аминов или альдиминов, реактивов Гриньяра, галогенпиридинов или функциональных аллильных электрофилов. Установлено высокое ингибирующее действие синтезированных аминопиридинов на коррозию углеродистых сталей в растворах HCl и H₂SO₄.

Разработаны новые катализаторы на основе редкоземельных элементов для получения практически важных хинолинов, нафтиридинов и фенантролинов прогнозируемого строения конденсацией доступных анилинов с алифатическими или ароматическими альдегидами.

Проведенные исследования позволили разработать перспективные для практического применения методы синтеза новых несимметричных диалкилдисульфидов, тритрициклодекансодержащих дитиафосфатов цинка и бария, молекулярных комплексов аминометилированных триазолов с тритрициклодекансодержащими дитиафосфатами цинка, а также солей дитиафосфорных кислот с аминометилированными 1,2,4- триазолом и 1,2,3-бензотриазолом, представляющих интерес в качестве полифункциональных присадок к смазочным маслам.

В лаборатории ОАО “Уфанефтехим” испытаны разработанные в диссертационной работе несимметричные диалкилдисульфиды и аминометилированные триазолы, что позволило получить высококачественное трансмиссионное масло *ТАД-17и* и отказаться от закупок дорогостоящих импортных присадок.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на XIV-Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Ташкент, 1989), I-Съезде химиков, нефтехимиков, нефтепереработчиков и работников промышленности и стройматериалов Республики Башкортостан (Уфа, 1992), IX-International Symposium on Homogeneous Catalysis (Jerusalem, Israel, 1994), IV-Российской конференции с участием стран СНГ “Научные основы приготовления и технологии катализаторов” (Стерлитамак, 2000), II-Международном симпозиуме “Наука и технология углеводородных дисперсных систем (Уфа, 2000), II-Научно-практической конференции “Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа” (Томск, 2001), XV - Научно-технической конференции “Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии” (Уфа, 2002), Международной конференции “Состояние и перспективы

развития органической химии в Республике Казахстан” (Алматы-Шымкент, 2002), XIII- Международной конференции по химии соединений фосфора (Санкт-Петербург, 2002), IV Международном симпозиуме по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений (Санкт-Петербург, 2002), Региональном научно-практическом семинаре РФФИ “Пути коммерциализации фундаментальных исследований в области химии для отечественной промышленности” (Казань, 2002), XVII-Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Казань, 2003), V-Российской конференции с участием стран СНГ “Научные основы приготовления и технологии катализаторов”, IV-Российской конференции с участием стран СНГ “Проблемы дезактивации катализаторов”(Новосибирск, 2004), I-Всероссийской конференции “Химия для автомобильного транспорта”(Новосибирск, 2004), VII-Международной конференции по интенсификации нефтехимических процессов “Нефтехимия-2005”(Нижнекамск, 2005), II-Российской конференции “Актуальные проблемы нефтехимии”(Уфа,2005).

Публикации. По теме диссертации опубликованы одна монография, 20 статей, тезисы 31 доклада, получено 20 авторских свидетельств и патентов на изобретения.

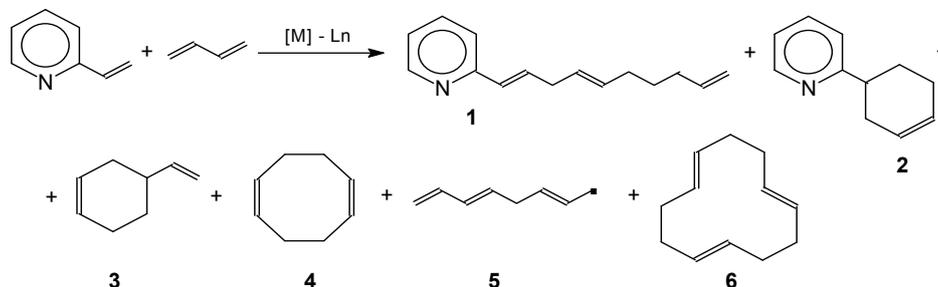
Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора (глава 1), который посвящен методам синтеза пиридиновых оснований, обсуждения результатов (глава 2), экспериментальной части (глава 3), выводов и приложения. Материал диссертации изложен на 305 страницах компьютерного набора (формат А 4), включает 50 таблиц и список цитируемой литературы из 266 наименований.

Содержание работы

1. Линейная сополимеризация 2-винилпиридина с 1,3-диенами, катализируемая комплексами переходных металлов

Для пиридиновых оснований известны лишь немногочисленные примеры циклической сополимеризации винилпиридинов с наиболее простыми 1,3-диенами. Указанные реакции идут в жестких условиях с низкими выходами и селективностью. Сведения по низкотемпературной линейной и циклической сополимеризации винилпиридинов с 1,3-диенами под действием гомогенных металлокомплексных катализаторов до наших исследований в отечественной и мировой литературе практически отсутствовали.

С целью разработки препаративного метода синтеза декатриенилпиридинов линейной сополимеризацией винилпиридинов с 1,3-диенами, а также поиска металлокомплексных катализаторов, способных катализировать указанные реакции, мы исследовали взаимодействие 2-винилпиридина с бутадиеном под действием комплексных соединений Mn, Zr, Cr, Fe, Co, Ni, Pd, Rh и Ru. В результате впервые удалось получить линейный сополимер 2-винилпиридина с бутадиеном, идентифицированный как 2-(дека-1*E*,4*E*,9-триенил)пиридин **1**. Наряду с линейным сополимером **1** образуется циклосополимер 2-(циклогекс-3-ен-1-ил)пиридин **2**, а также смесь гомоолигомеров бутадиена-4-винилциклогекс-1-ен (ВЦГ) **3**, циклоокта-1*Z*,5*Z*-диен (ЦОД) **4**, окта-1,3*E*,6-триен (ОТ) (**5**), а также циклододека-1*E*,5*E*,9*E*-триен (ЦДДТ) **6**.

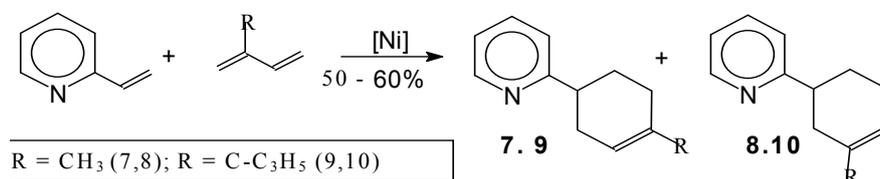


Наиболее оптимальной температурой для осуществления линейной сополимеризации является температура 100-140 °С. В алифатических растворителях (гексан, гептан, декан) при температуре 100 °С за 5 ч удается получить линейный сополимер **1** с выходом 12-17%, при этом конверсия 2-винилпиридина составляет 27-30%. В ароматических растворителях (бензол, толуол, ксилол) линейный сополимер **1** образуется с выходом 50-54%. Все опыты по изучению влияния природы растворителя на выход **1** проводили с использованием катализатора $Ni(acac)_2-PPh_3-AlEt_3$.

В отсутствие катализатора не удается получить линейный сополимер **1** даже в следовых количествах. Не катализируют линейную сополимеризацию 2-винилпиридина с бутадиеном фосфиновые комплексы $Cr(acac)_3$, $Mn(acac)_2$, $RhCl_3$ и $RuCl_3$, восстановленные с помощью Et_3Al . Катализатор Cr_2ZrCl_2 не приводит к линейному сополимеру **1**, однако он способствует образованию циклического содимера **2** с выходом 75%, а в качестве побочных продуктов образуются 10% ВЦГ и 12% ЦОД. Под действием каталитических систем

$\text{Rh}(\text{acac})_3\text{-PPh}_3\text{-AlEt}_3$ и $\text{Ru}(\text{acac})_3\text{-PPh}_3\text{-AlEt}_3$ продукт **1** может быть получен с выходом лишь 3÷5%, при этом в реакционной массе идентифицировали до 30% ВЦГ и ~30% ЦОД. В отличие от Cr_2ZrCl_2 фосфиновый комплекс $\text{Zr}(\text{acac})_4$ позволяет получать линейный **1** и циклический **2** продукты в количестве 10 и 20%, соответственно. Дополнительно в реакционной массе образуются ВЦГ (31%) и ЦОД (34%). Использование в рассматриваемой реакции в качестве катализатора фосфиновых комплексов $\text{Fe}(\text{acac})_3$, $\text{Pd}(\text{acac})_2$ и $\text{Co}(\text{acac})_2$ увеличивает выход линейного соолигомера **1** до 20-30%, а циклосодимера **2** до 10-20%. В присутствии катализатора $\text{Pd}(\text{acac})_2\text{-PPh}_3\text{-AlEt}_3$ наряду с **1** и **2** наблюдали образование (до 40%) гомодимера бутадиена-окта-1,3*E*,6-триена **5**. Лучшие результаты получены при использовании каталитической системы $\text{Ni}(\text{acac})_2\text{-PPh}_3\text{-AlEt}_3$ в бензоле при температуре 110 °С за 6 ч при соотношении 2-винилпиридин: бутадиен \cong 2.5:6. В найденных условиях выход линейного соолигомера **1** достигает 55%, содержание циклического содимера **2**, а также ВЦГ и ЦДТ не превышает 10% при общем выходе продуктов 75%.

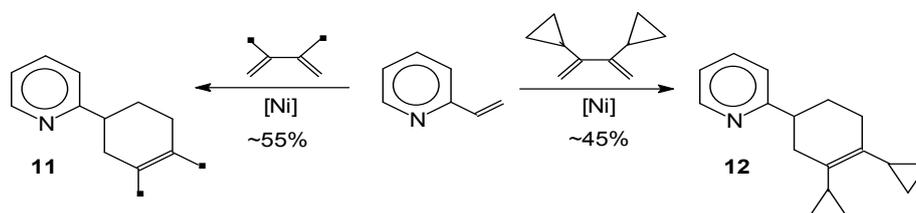
Изопрен вступает в реакцию с винилпиридином при температуре 110 °С за 6 ч в присутствии трехкомпонентной системы $\text{Ni}(\text{acac})_2\text{-PPh}_3\text{-AlEt}_3$ (1:3:3) с образованием региоизомерных циклоолигомеров 2-(4-метилциклогекс-3-ен-1-ил)пиридина **7** и 2-(3-метилгекс-3-ен-1-ил)пиридина **8** в соотношении ~1:1 и общим выходом 60%. Наряду с целевыми продуктами **7** и **8** идентифицировали гомоолигомеры изопрена (лимонен, дипрен, 2,6-диметилוקта-1,3*E*,6-триен и 1,5-диметилукта-1*Z*,5*Z*-диен), суммарный выход которых не превышает 16%. Без катализатора в указанных условиях циклоолигомеры **7** и **8** не образуются.



Наиболее оптимальными условиями получения **7** и **8** с высокими выходами является соотношение компонентов катализатора и исходных мономеров $\text{Ni}(\text{acac})_2 : \text{PPh}_3 : \text{AlEt}_3 : 2\text{-винилпиридин} : \text{изопрен} = 0.4:1.2:1.2:25:35$. Увеличение содержания изопрена по отношению к 2-винилпиридину не приводит к формированию линейного соолигомера, который легко образуется в случае бутадиена. Сделано предположение, что более объемная молекула изопрена координируется на центральном атоме катализатора и препятствует вхождению в координационную сферу второй молекулы диена, способствуя тем самым образованию лишь циклоолигомеров **7** и **8**. Для подтверждения или опровержения этого предположения вовлекли в реакцию циклосодимеризации 2-циклопропилбутадиен, содержащий во 2-ом положении более объемный, чем у изопрена, заместитель. В результате получили с общим выходом ~ 55% циклоолигомеры, идентифицированные как 2-(4-циклопропилциклогекс-3-ен-1-ил)пиридин **9** и 2-(3-циклопропилциклогекс-3-ен-1-ил)пиридин **10** в соотношении ~1:1.

Полученные результаты подтверждают предположение о том, что замещенные, а следовательно, пространственно затрудненные для координации

на центральном атоме катализатора 1,3-диены способны давать только лишь $(2\pi+4\pi)$ -циклоаддукты **7÷10**. В случае изопрена и 2-циклопропилбутадиена не удалось направить реакцию в сторону преимущественного формирования одного из региоизомеров. Во всех опытах наблюдали образование двух возможных региоизомеров **9** и **10**, даже при использовании более объемных, чем PPh_3 лигандов-активаторов (P^iBu_3 , PPr_3 , $\text{P}(\text{C}_5\text{H}_{11})_3$, $\text{P}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$). Региоселективность реакции может быть улучшена вовлечением в содимеризацию с 2-винилпиридином симметричных 1,3-диенов, например, 2,3-дициклопропилбутадиена. В этом случае в найденных оптимальных условиях ($[\text{Ni}(\text{acac})_2] : \text{PPh}_3 : \text{Et}_3\text{Al} : 2\text{-винилпиридин} : 1,3\text{-диен} = 0.4:1.2:1.2:25:35$) образуется единственный циклоаддукт, идентифицированный как 2-(3,4-диметилциклогекс-3-ен-1-ил)пиридин **11** или 2-(3,4-дициклопропилциклогекс-3-ен-1-ил)пиридин **12**.

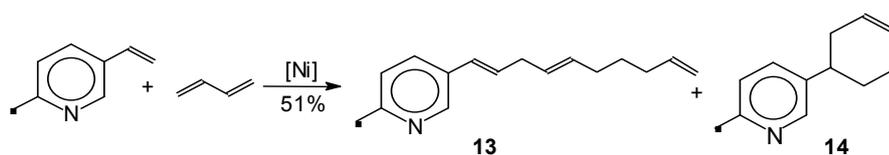


Пиперилен под действием фосфиновых комплексов никеля при температуре $110\text{ }^\circ\text{C}$ дает регио- и стереоизомерные аддукты (1:1) с общим выходом $\sim 30\%$, идентифицированные как 2-(2-метилциклогекс-3-ен-1-ил)пиридин и 2-(3-метилциклогекс-4-ен-1-ил)пиридин *цис*- и *транс*-конфигурации ($\sim 1:1$). Очевидно, в случае пиперилена и изопрена образуются циклоаддукты по идентичному механизму, который предполагает свободное вращение молекулы диена в координационной сфере центрального атома катализатора с образованием двух возможных региоизомеров.

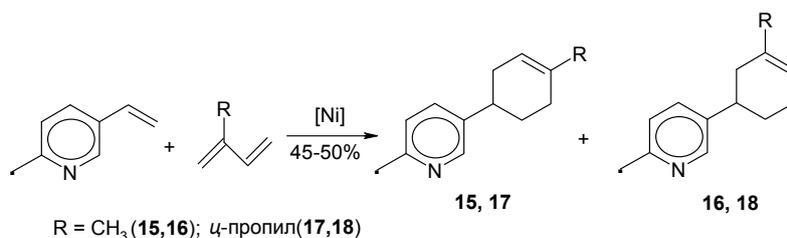
Триеновые углеводороды, гекса-1,3,5-триен и окта-1,3,7-триен, аналогично пиперилену, являются 1-замещенными производными бутадиена и вступают в реакцию содимеризации с 2-винилпиридином с образованием единственных циклоаддуктов, идентифицированных как 2-(3-винилциклогекс-4-ен-1-ил)пиридин и 2-[3-(бут-3-ен-1-ил)циклогекс-4-ен-1-ил]пиридин с выходами $\sim 45\%$ и 30% , соответственно. Столь высокую региоселективность можно объяснить тем, что третья двойная связь, содержащаяся в молекуле гекса-1,3,5-триена и окта-1,3,7-триена, вероятно, координируется на центральном атоме металла, закрепляя молекулу триена в определенном пространственном положении, способствуя тем самым образованию единственного региоизомера.

2. Взаимодействие 2-метил-5-винилпиридина с бутадиеном и замещенными 1,3-диенами под действием металлокомплексных катализаторов

Соолигомеризация бутадиена с 2-метил-5-винилпиридином под действием катализатора $\text{Ni}(\text{acac})_2\text{-PPh}_3\text{-AlEt}_3$ (1:3:3), проявившего наиболее высокую каталитическую активность в реакции соолигомеризации бутадиена с 2-винилпиридином (см. главу 1.), при температуре $110\text{ }^\circ\text{C}$ за 4 часа приводит к образованию 2-метил-5-(дека-1*E*,4*E*,9-триенил)пиридина **13** с выходом 51% и 2-метил-5-(циклогекс-3-ен-1-ил)пиридина **14** с выходом 36% .

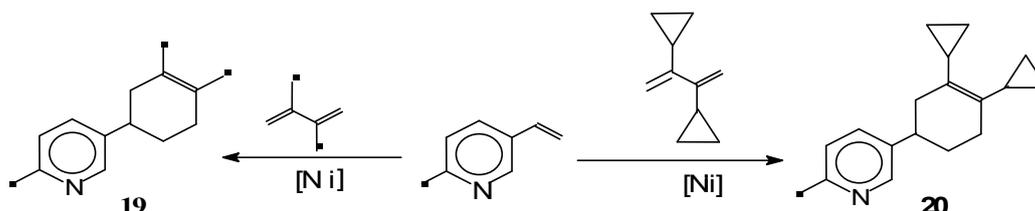


При взаимодействии 2-метил-5-винилпиридина с 2-метилбутадиеном (5:12) в присутствии катализатора $\text{Ni}(\text{acac})_2\text{-PPh}_3\text{-AlEt}_3$ (1:3:3) при температуре 110°C за 6 ч образуется региоизомерная смесь циклоаддуктов, состоящая из 2-метил-5-(4-метилциклогекс-3-ен-1-ил)пиридина **13** и 2-метил-5-(3-метилциклогекс-3-ен-1-ил)пиридина **14** в соотношении $\sim 1:1$ с общим выходом $\sim 50\%$.



Поскольку 2-циклопропилбутадиен, как и изопрен, является несимметричной молекулой, в ходе реакции образуются два продукта, идентифицированные как 2-метил-5-[4-(циклопропил)циклогекс-3-ен-1-ил]пиридин и 2-метил-5-[3-(циклопропил)циклогекс-3-ен-1-ил]пиридин в соотношении $\sim 1:1$ и общим выходом $\sim 45\%$.

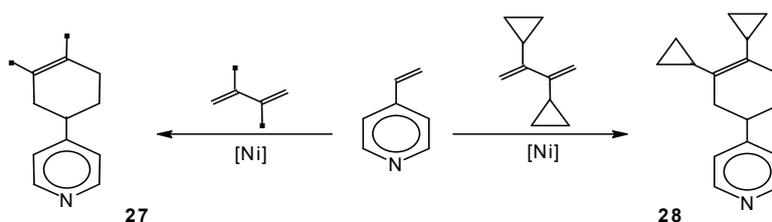
Симметричные 2,3-диметилбутадиен и 2,3-дициклопропилбутадиен вовлекаются в реакцию соолигомеризации с 2-метил-5-винилпиридином с формированием 2-метил-5-(3,4-диметилциклогекс-3-ен-1-ил)пиридина **19** и 2-метил-5-[3,4-(дициклопропил)циклогекс-3-ен-1-ил]пиридина **20** с выходами $\sim 35\text{-}40\%$.



В отличие от 2,3-диметилбутадиена и 2,3-дициклопропилбутадиена, 1-замещенные 1,3-диены (например, пиперилен, гекса-1,3*E*,5-триен, окта-1,3*E*,7-триен) практически не удается вовлечь в реакцию циклосодимеризации с 2-метил-5-винилпиридином. В найденных условиях в присутствии фосфиновых комплексов Ni при температуре $110\text{-}150^\circ\text{C}$ указанные 1-замещенные 1,3-диены превращаются в высшие гомоолигомеры 1,3-диенов.

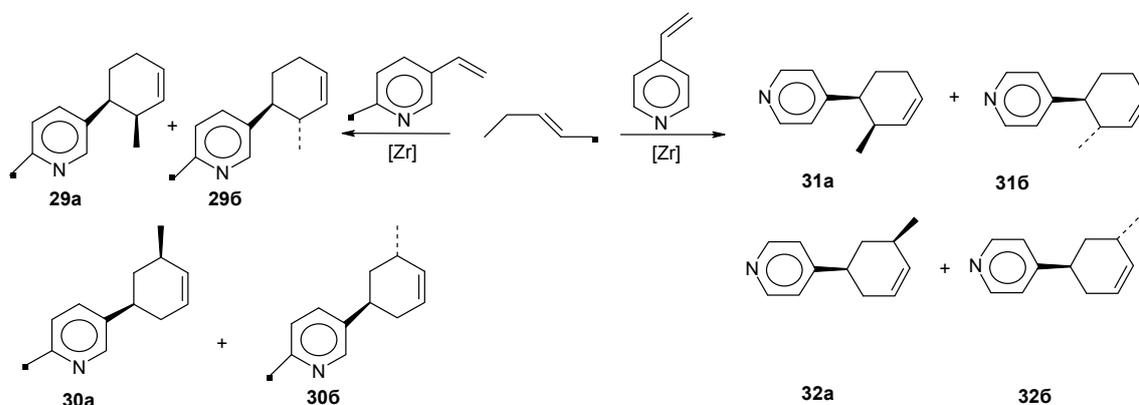
3. Взаимодействие 4-винилпиридина с 1,3-диенами, катализируемое низковалентными комплексами Ni

По своей реакционной способности 4-винилпиридин в реакции с бутадиеном заметно уступает 2-винилпиридину и 2-метил-5-винилпиридину. Действительно, если 2-винилпиридин вступает в реакцию с бутадиеном с образованием линейного соолигомера **1**, а 2-метил-5-винилпиридин в аналогичных условиях дает целевой продукт **13** с выходом 51%, то



4. Циклосодимеризация винилпиридинов с 1,3-диенами, катализируемая Cr_2ZrCl_2

Под действием Cr_2ZrCl_2 в качестве катализатора при 110 °С за 6ч реакция 2-винилпиридина с бутадиеном приводит к образованию 2-(циклогекс-3-ен-1-ил)пиридина **2** (75%), 4-винилциклогекс-1-ена (10%), циклоокта-1,5-диена (12%) и 3% неидентифицированных продуктов.. При повышении температуры реакции до 150 °С удалось получить циклосодимер **2** с выходом ~95% и селективностью ~100%. В качестве растворителя использовали бензол или толуол, продолжительность эксперимента составляла 4 ч. В этих опытах практически не наблюдалось образования гомоолигомеров бутадиена. В отсутствие катализатора данная реакция не идет. С высокой селективностью (~100%) вступают в реакцию циклосодимеризации с 2-винилпиридином 2,3-диметилбутадиен и 2,3-дициклопропилбутадиен с образованием соответственно 2-(3,4-диметилциклогекс-3-ен-1-ил)пиридина **11** и 2-(3,4-дициклопропилциклогекс-3-ен-1-ил)пиридина **12** с выходами 85 и 80%, соответственно. Изопрен в найденных условиях дает региоизомерную смесь, состоящую из 2-(4-метилциклогекс-3-ен-1-ил)пиридина **7** и 2-(3-метилциклогекс-3-ен-1-ил)пиридина **8** в соотношении 45:55, соответственно, с общим выходом 90%. Практически в таком же соотношении (50:50) образуются циклосодимеры **9**, **10** с общим выходом 85% при соолигомеризации 2-циклопропилбутадиена с 2-винилпиридином. Активно вступают в реакцию циклосодимеризации с 1,3-диенами 2-метил-5-винилпиридин и 4-винилпиридин при температуре ~150 °С за 4 ч и соотношении Cr_2ZrCl_2 :винилпиридин:1,3-диен=0.34:30:35 с образованием циклоаддуктов.

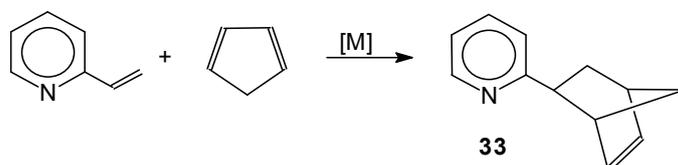


Винилпиридины легко вступают в реакцию циклической содимеризации с 1,3-диенами различной структуры в присутствии катализатора Cr_2ZrCl_2 с образованием соответствующих содимеров с высокими выходами и

селективностью. Кроме того, если на каталитической системе $\text{Ni}(\text{acac})_2\text{-PPh}_3\text{-AlEt}_3$ (1:3:3) при температуре $110\text{ }^\circ\text{C}$ за 6 ч (оптимальные условия) не удастся получить продукт соолигомеризации пиперилена с 2-метил-5-винилпиридином и 4-винилпиридином, то при использовании в качестве катализатора Cr_2ZrCl_2 соответствующие региоизомерные циклоаддукты **29**, **30** и **31**, **32** легко образуются с выходом 75 и 90%, соответственно. Очевидно, в условиях катализа с помощью Cr_2ZrCl_2 формируется промежуточный каталитический комплекс, который легко включает в координационную сферу центрального атома катализатора молекулу как винилпиридина, так и пиперилена.

5. Катализируемая комплексами Ni и Zr $[2\pi+4\pi]$ - циклосодимеризация винилпиридинов с циклопентадиеном и его производными

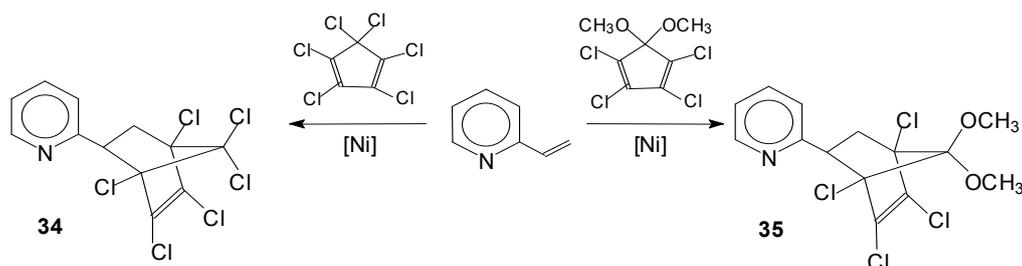
На примере содимеризации 2-винилпиридина с циклопентадиеном подобраны оптимальные условия и высокоактивные катализаторы для селективного получения 2-(2-пиридил)бицикло[2.2.1]гепт-5-ена **33**. Из числа испытанных катализаторов на основе соединений Ni, Pd, Fe, Co, Cu, Rh и Zr, модифицированных фосфиновыми лигандами, восстановленных алюминий- и магнийорганическими реагентами, наиболее активными являются трехкомпонентная система $\text{Ni}(\text{acac})_2\text{-PPh}_3\text{-AlEt}_3$ (1:3:4) или катализатор Cr_2ZrCl_2 при осуществлении реакции в бензоле или толуоле при температуре $100\text{-}110\text{ }^\circ\text{C}$ за 4-6 ч.



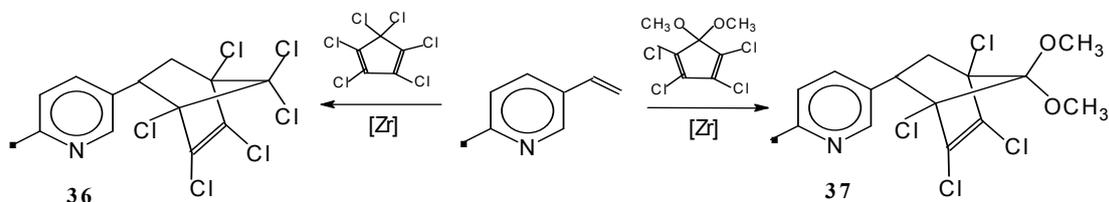
Без катализатора содимеризация 2-винилпиридина с циклопентадиеном при температуре $100\text{ }^\circ\text{C}$ за 5 ч в толуоле практически не идет. Содимер **33** в условиях катализа формируется с исключительно высокой стереоселективностью (*эндо*-конфигурация $\sim 100\%$).

Найденные оптимальные условия и высокоактивные катализаторы позволили вовлечь в реакцию циклосодимеризации с 2-винилпиридином замещенные циклопентадиены, в частности, гексахлорциклопентадиен и 1,1-диметокси-2,3,4,5-тетрахлорциклопента-2,4-диен. При взаимодействии 2-винилпиридина с гексахлорциклопентадиеном и 1,1-диметокси-2,3,4,5-тетрахлорциклопента-2,4-диеном под действием трехкомпонентного катализатора $\text{Ni}(\text{acac})_2\text{-PPh}_3\text{-AlEt}_3$ (1:3:4) при температуре $110\text{ }^\circ\text{C}$ за 5 ч получены 1,4,5,6,7,7-гексахлор-2-(2-пиридил)бицикло[2.2.1]гепт-5-ен **34** и 1,4,5,6-тетрахлор-2-(2-пиридил)-7,7-диметоксибицикло[2.2.1]гепт-5-ен **35** *эндо*-конфигурации с выходами 94 и 98%, соответственно.

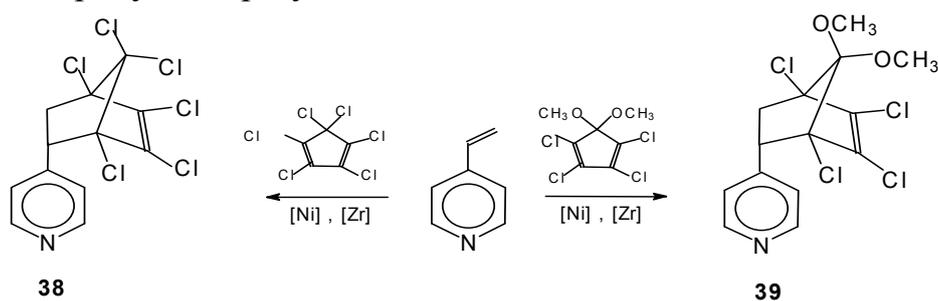
Реакцию циклопентадиена с 2-метил-5-винилпиридином осуществили при $110\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 6 ч в присутствии Cr_2ZrCl_2 (5 мол %), который проявляет более высокую активность, чем низковалентные комплексы никеля. В указанных условиях с выходом 80% получили 2-метил-5-(5-норборнен-2-ил)пиридин *эндо*-конфигурации.



Реакция циклической $[2\pi+4\pi]$ -содимеризации 2-метил-5-винилпиридина с гексахлорциклопентадиеном (1:1) на катализаторе Cr_2ZrCl_2 (5 мол %) (110 °С, 6 ч) приводит с выходом ~95% к 1,4,5,6,7,7-гексахлор-2-(2-метил-5-пиридил)бицикло[2.2.1]гепт-5-ену **36**. Соответствующая реакция с 1,1-диметокси-2,3,4,5-тетрахлорциклопента-2,4-диеном дает с аналогичным (95%) выходом 1,4,5,6-тетрахлор-2-(2-метил-5-пиридил)-7,7-диметоксибицикло[2.2.1]гепт-5-ен **37**. На трехкомпонентном катализаторе $\text{Ni}(\text{acac})_2\text{-PPh}_3\text{-AlEt}_3$ (1:3:4) целевые продукты **36** и **37** образуются в приведенных условиях с несколько меньшими выходами (90 и 92%).



Разработанные катализаторы позволили получить целый ряд труднодоступных пиридиновых оснований норборненового ряда. Циклосодимеризация 4-винилпиридина с циклопентадиеном в найденных оптимальных условиях (110 °С, 6 ч, $\text{Ni}(\text{acac})_2\text{-PPh}_3\text{-AlEt}_3$ (1:3:4), [Ni] 5 мол %, толуол) привела к получению циклосодимера, идентифицированного как 2-(4-пиридил)бицикло[2.2.1]гепт-5-ен с выходом 60%. В присутствии 5 мол % Cr_2ZrCl_2 этот продукт образуется с выходом ~ 75%.

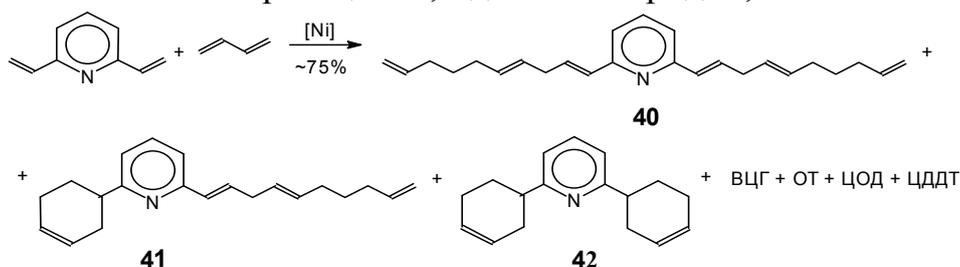


Гексахлорциклопентадиен и 1,1-диметокси-2,3,4,5-тетрахлорциклопентадиен, благодаря активирующему действию атомов хлора, легче вступают в реакцию с 4-винилпиридином с образованием 1,4,5,6,7,7-гексахлор-2-(4-пиридил)бицикло[2.2.1]гепт-5-ена **38** и 1,4,5,6-тетрахлор-2-(4-пиридил)-7,7-диметоксибицикло[2.2.1]гепт-5-ена **39** на катализаторе Cr_2ZrCl_2 с выходами 90 и 92%, соответственно, а при использовании трехкомпонентного катализатора $\text{Ni}(\text{acac})_2\text{-PPh}_3\text{-AlEt}_3$ (1:3:4) выходы составляют 85 и 88%. Полученные хлорсодержащие *эндо*-норборнилпиридины **34-39** обладают противоизносными

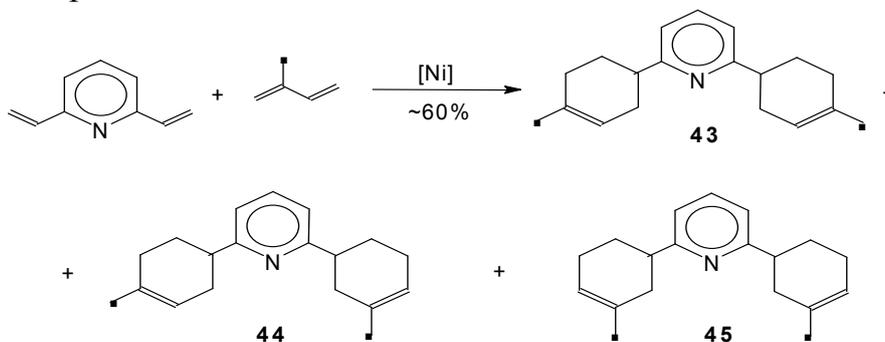
и противозадирными свойствами и могут быть использованы в качестве эффективных присадок к смазочным маслам.

6. Линейная и циклическая сополимеризация дивинилпиридинов с бутадиеном и изопреном, катализируемая комплексами переходных металлов

С помощью трехкомпонентного катализатора $\text{Ni}(\text{acac})_2\text{-PPh}_3\text{-AlEt}_3$ (1:3:4) показано, что при взаимодействии 2,6-дивинилпиридина с шестикратным избытком бутадиена при температуре $110\text{ }^\circ\text{C}$ в бензоле за 6 ч образуется смесь сополимеров, состоящая из 2,6-бис(дека-1*E*,4*E*,9-триен-1-ил)пиридина **40**, 2-(дека-1*E*,4*E*,9-триен-1-ил)-6-(3-циклогексен-1-ил)пиридина **41**, 2,6-бис(3-циклогексен-1-ил)пиридина **42**, а также смесь гомоолигомеров исходного бутадиена, состоящая из 4-винил-1-циклогексена (ВЦГ), окта-1,3*E*,6-триена (ОТ), циклоокта-1*Z*,5*Z*-диена (ЦОД), циклододека-1*E*,5*E*,9*E*-триена (ЦДДТ) и высших неидентифицированных продуктов в соотношении 25:10:5:7:2:8:18:25, соответственно. При этом суммарный выход сополимеров **40÷42**, рассчитанный на взятый в реакцию 2,6-дивинилпиридин, составляет $\sim 75\%$.

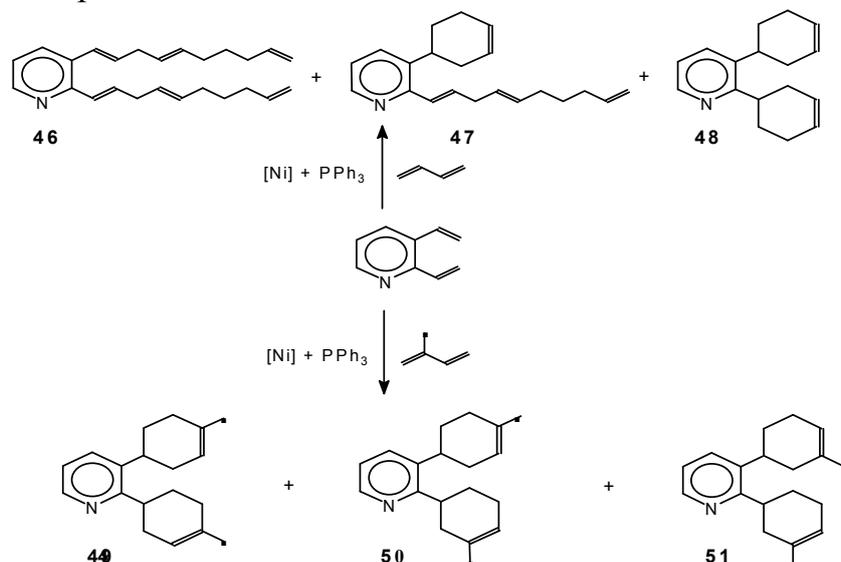


При взаимодействии 2,6-дивинилпиридина с изопреном в вышеприведенных условиях получили независимо от соотношения исходных мономеров продукты $[2\pi+4\pi]$ -циклоприсоединения. При соотношении 2,6-дивинилпиридин : изопрен=1:6 и температуре $110\text{ }^\circ\text{C}$ за 5 ч образуется смесь циклоаддуктов, состоящая из 2,6-бис(4-метил-3-циклогексен-1-ил)пиридина **43**, 2-(4-метил-3-циклогексен-1-ил)-6-(3-метил-3-циклогексен-1-ил)пиридина **44** и 2,6-бис(3-метил-3-циклогексен-1-ил)пиридина **45** в соотношении $\sim 1:1:1$ и общим выходом $\sim 60\%$. Продукты циклоприсоединения по одной винильной группе образуются лишь с выходом 1-4% и идентифицированы с помощью масс-спектрометрии.

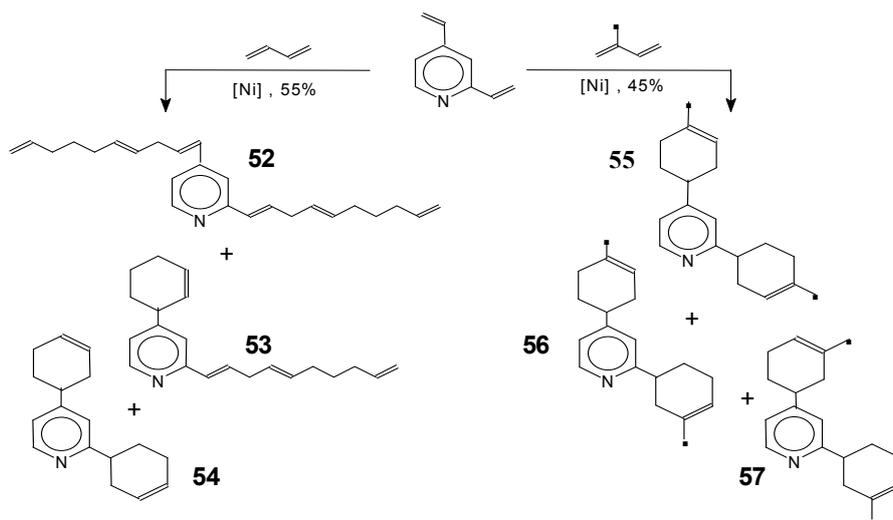


Сополимеризация 6-кратного избытка бутадиена с 2,3-дивинилпиридином при $110\text{ }^\circ\text{C}$ за 5 ч дает смесь, содержащую 2,3-бис(дека-1*E*,4*E*,9-триен-1-ил)пиридин **46**, 2-(дека-1*E*,4*E*,9-триен-1-ил)-3-(3-циклогексен-

1-ил)пиридин **47** и 2,3-ди(3-циклогексен-1-ил)пиридин **48** в соотношении 19:37:44 (без учета гомоолигомеров бутадиена) с общим выходом 65%. В опытах с изопреном идентифицированы исключительно циклоаддукты **49÷51** приблизительно в равных соотношениях и с общим выходом 55-60%.

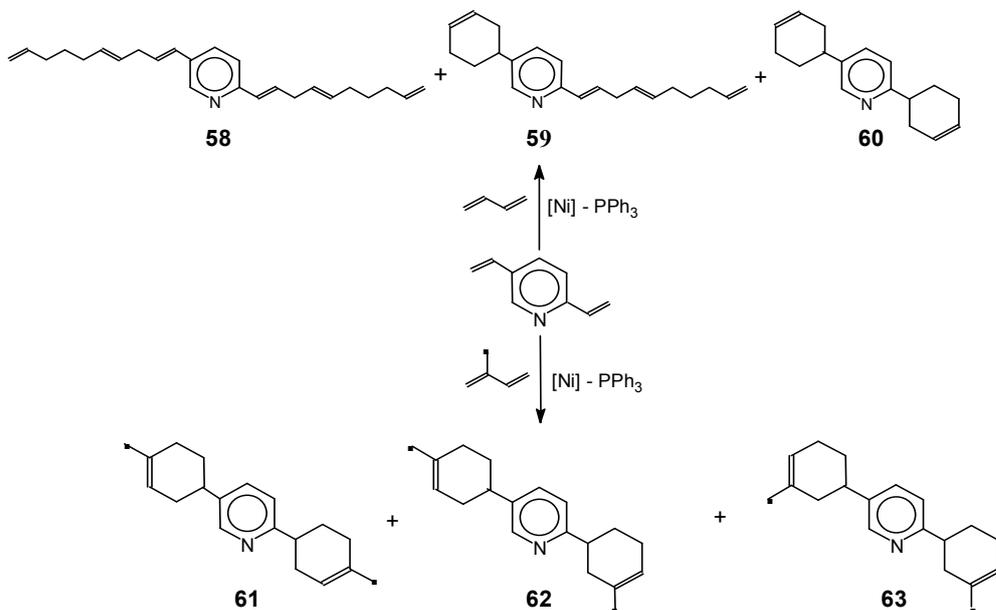


Соолигомеризация 2,4-дивинилпиридина с бутадиеном на катализаторе $\text{Ni}(\text{acac})_2\text{-PPh}_3\text{-AlEt}_3$ (1:3:4) при температуре 130 °С за 6 ч приводит к смеси, состоящей из 2,4-бис(дека-1*E*,4*E*,9-триен-1-ил)пиридина **52**, 2-(дека-1*E*,4*E*,9-триен-1-ил)-4-(3-циклогексен-1-ил)пиридина **53** и 2,4-ди(3-циклогексен-1-ил)пиридина **54** в соотношении 22:45:33 соответственно и общим выходом 55%. При понижении температуры до 110 °С селективность по линейному соолигомеру **52** увеличивается, однако при этом общий выход **52÷54** не превышает 30 %. При соолигомеризации изопрена с 2,4-дивинилпиридином получены ожидаемые региоизомерные продукты **55÷57** в соотношении ~1:1:1 с общим выходом ~ 45%.



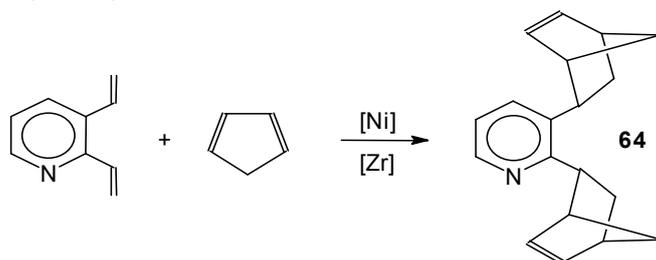
Для выяснения относительной активности дивинилпиридинов, а также получения новых, ранее неизвестных полиеновых пиридиновых оснований, в реакцию с бутадиеном и изопреном вовлекли 2,5-дивинилпиридин. Оказалось, что по своей реакционной способности последний уступает лишь 2,6-дивинилпиридину. Действительно, реакция бутадиена с 2,5-дивинилпиридином дает линейный **58**, смешанный **59** и циклический **60** соолигомеры в

соотношении 45:34:21 с общим выходом ~70%. При проведении реакции с изопреном выделены соответствующие региоизомерные циклоаддукты **61**: **62** : **63** ~1:1:1 с выходом ~60%.

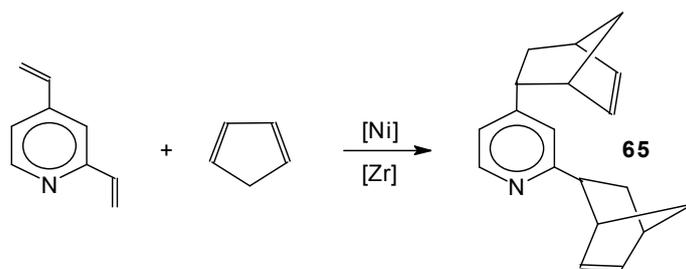


7. Катализируемая комплексами Ni и Zr [2π+4π]-цикლოსодимеризация дивинилпиридинов с циклопентадиеном

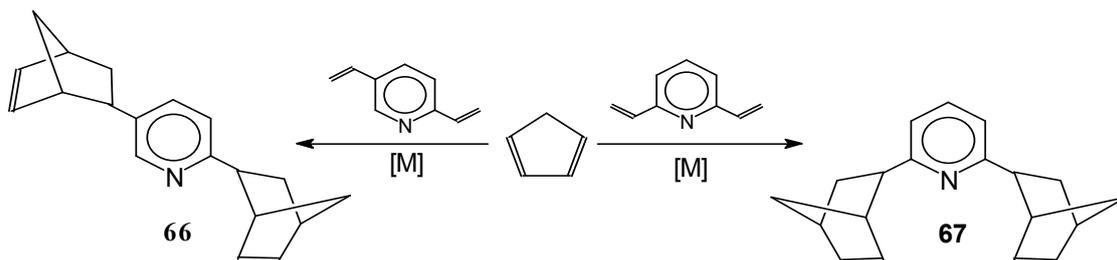
При взаимодействии 2,3-дивинилпиридина с циклопентадиеном образуется циклосодимер **64** с двумя норборненовыми заместителями при 2-м и 3-м углеродных атомах пиридинового ядра с общим выходом ~45% и селективностью 98%. В качестве катализатора использовали Cr_2ZrCl_2 , который проявляет наибольшую каталитическую активность при циклосодимеризации винилпиридинов с циклопентадиенами. Реакцию проводили в автоклаве при 110 °C в течение 5 ч. С несколько меньшим выходом (~35%) удается получить циклосодимер **64** при использовании трехкомпонентного катализатора $\text{Ni}(\text{acac})_2\text{-PPh}_3\text{-AlEt}_3$ (1:3:4).



Циклосодимеризацией 2,4-дивинилпиридина с двукратным количеством циклопентадиена в присутствии 5 мол % Cr_2ZrCl_2 получен аддукт **65**, содержащий два норборненовых заместителя *эндо*-конфигурации, с выходом ~90% и селективностью 96%. Лишь в количестве 4% в реакционной смеси обнаружен продукт сотеломеризации 2,4-дивинилпиридина с одной молекулой циклопентадиена. При проведении реакции с участием фосфиновых комплексов никеля ($\text{Ni}(\text{acac})_2\text{-PPh}_3\text{-AlEt}_3$) выход целевого продукта **65** не превышает 65%.



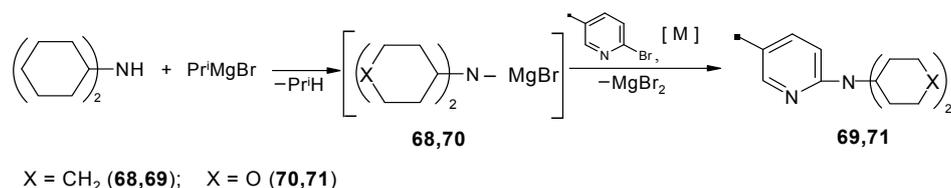
В присутствии 5 мол % Cp_2ZrCl_2 или низковалентных комплексов никеля 2,5- и 2,6-дивинилпиридина дают циклоаддукты **66** и **67** с участием обеих винильных групп с выходом 88-94% и селективностью 96-98%. Лишь в количестве нескольких процентов (2-4%) образуются моноциклоаддукты присоединением молекулы циклопентадиена к одной из двух винильных групп.



8. Синтез замещенных аминопиридинов из вторичных аминов, реагентов Гриньяра и галогенпиридинов с участием фосфиновых комплексов палладия.

С целью разработки препаративных способов синтеза замещенных аминопиридинов, поиска металлокомплексных катализаторов, способных активировать и эффективно проводить указанные синтезы, а также расширения ассортимента новых азотсодержащих соединений, обладающих ингибирующими свойствами, исследовали реакцию галогенпиридинов с полученными *in situ* амидами магния под действием каталитических количеств низковалентных комплексов переходных металлов на основе Cu, Ni, Zr, Ti, Pd, Co и Fe.

На примере взаимодействия 2-бром-5-метилпиридина с дициклогексилброммагнезиламином **68**, полученным *in situ* из Pr^iMgBr и дициклогексиламина, нами были подобраны оптимальные условия и каталитические системы, позволяющие синтезировать 2-(N,N-дициклогексиламино)-5-метилпиридин **69** с высоким выходом и селективностью.

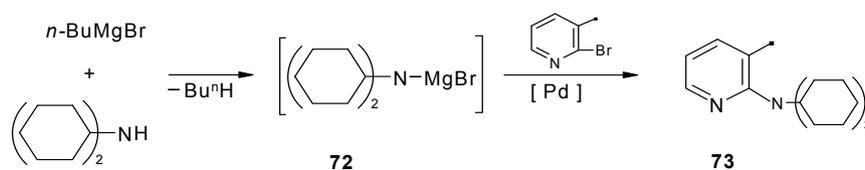


В качестве катализаторов испытаны одно-, двух- и трехкомпонентные системы, включающие галогениды и ацетилацетонаты указанных металлов,

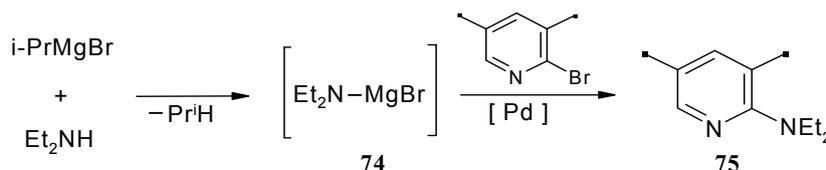
активированные алкил- и арилфосфинами, восстановленные Al- или Mg-органическими соединениями. В отсутствие катализатора аминопиридин **69** не образуется. Лучшие результаты получены при использовании трехкомпонентной каталитической системы $\text{PdCl}_2\text{-PPh}_3\text{-Bu}_2\text{AlH}$ (1 : 4 : 2) и проведении реакции в ТГФ ($\sim 40^\circ\text{C}$, 8 ч) при соотношении $[\text{Pd}]$: 2-бром-5-метилпиридин : дициклогексиламиномагнийбромид = 0.5 : 10 : 12. В указанных условиях выход аминопиридина **69** достигает 82%.

Реакция 2-бром-5-метилпиридина с морфолилмагнийбромидом, катализируемая низковалентными комплексами Pd приводит с выходом $\sim 85\%$ к 2-(N-морфолил)-5-метилпиридину.

Для выяснения влияния положения метильного заместителя в молекуле 2-бромпиридина на выход аминопиридинов в реакцию с дициклогексиламиномагнийбромидом в найденных оптимальных условиях (PdCl_2 : Ph_3P : $i\text{-Bu}_2\text{AlH}$ = 1 : 4 : 2, ТГФ, $\sim 40^\circ\text{C}$, 8 ч) был вовлечен 2-бром-3-метилпиридин. Метильный заместитель в соседнем к реакционному центру положении проявляет экранирующий эффект, в связи с чем получили целевой продукт 2-(N,N-дициклогексиламино)-3-метилпиридин **73** с выходом 66 %.



Менее объемные этильные заместители в диэтиламиномагнийбромиде **74** проявляют меньший экранирующий эффект и реакция последнего даже с 2-бром-3,5-диметилпиридином приводит к 2-(N,N-диэтиламино)-3,5-диметилпиридину **75** с более высоким выходом (71%).



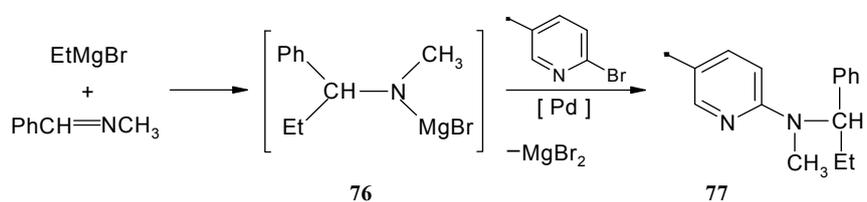
Проведенные испытания защитного действия синтезированных 2-аминопиридинов **69**, **73**, **75** в качестве ингибиторов кислотной коррозии углеродистых сталей в кислых средах (15% раствор HCl или 20% раствор H₂SO₄) в лабораторных условиях показали, что указанные соединения проявляют высокий ингибирующий эффект (92-98%) при концентрации ингибитора 0.05-0.2% вес, а также установлено, что указанные аминопиридины проявляют каталитическую активность в реакциях получения дисульфидов и тритиолов.

9. Альдимины в катализируемом комплексами Pd синтезе аминопиридинов.

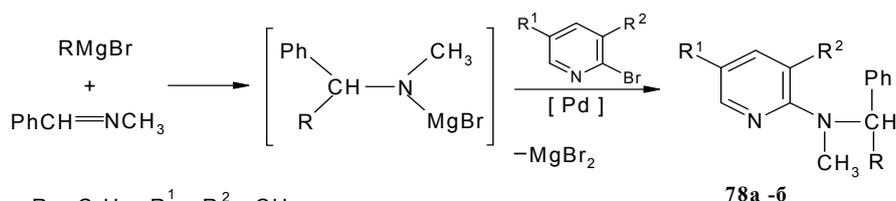
С целью создания общего метода направленного синтеза замещенных аминопиридинов заданной структуры, разработки высокоактивных и

селективнодействующих катализаторов, позволяющих проводить указанные реакции в мягких условиях с высокими выходами, а также выяснения возможности использования синтезированных аминопиридинов в качестве ингибиторов кислотной коррозии стали, исследованы реакции металлизированных альдиминов с алкилзамещенными 2-бромпиридинами под действием металлокомплексных катализаторов.

Металлирование исходных альдиминов осуществляли их взаимодействием с реагентами Гриньяра в ТГФ. Так, реакция 1,2-присоединения EtMgBr к бензальметиламину приводит к амиду магния **76**, который без предварительного выделения вовлекается в катализируемую $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_2 + \text{Bu}_2^i\text{AlH}$ (1 : 2) или $\text{PdCl}_2 + \text{Ph}_3\text{P} + \text{Bu}_2^i\text{AlH}$ (1 : 4 : 2). реакцию с 2-бром-5-метилпиридином с формированием *N*-(5-метил-2-пиридил)-*N*-метил- α -фенил(*n*-пропил)амин **77** с выходом 74-79%. Привлекательность этого способа заключается в возможности конструирования аминопиридинов заданной структуры подбором соответствующих исходных реагентов.



Реакция амида магния **76** с 2-бром-3,5-диметилпиридином дает *N*-(3,5-диметил-2-пиридил)-*N*-метил- α -фенил(*n*-пропил)амин **78a** с выходом 63%. Металлирование исходного бензальметиламина с помощью *n*-PrMgBr или *n*-BuMgBr приводит к пространственно более объемным амидам Mg, которые вступают в реакцию с 2-бром-5-метилпиридином с образованием продуктов **78б,в** с выходами 52- 58%.

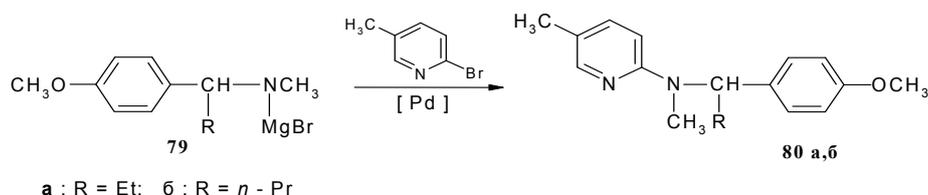


а : $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$;

б : $\text{R} = \text{n-C}_3\text{H}_7$, $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{H}$;

в : $\text{R} = \text{n-C}_4\text{H}_9$, $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{H}$

Свой вклад в формирование структуры целевых продуктов вносят исходные альдимины. Например, при металлизации метилимина *n*-метоксибензойного альдегида с помощью RMgBr ($\text{R} = \text{Et}$, *n*-Pr) по реакции 1,2-присоединения образуются амиды магния **79**, которые без предварительного выделения вовлечены в реакцию с 2-бром-5-метилпиридином в найденных оптимальных условиях. В результате с выходами $\sim 45\%$ получены аминопиридины **80a,в**, содержащие гетероароматические заместители в заданном положении.

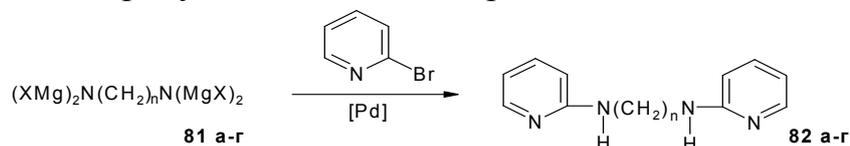


Разработанный способ, является наиболее эффективным для получения аминопиридинов с заместителями в фиксированном положении исходя из доступных альдиминов, реагентов Гриньяра и галогенпиридинов.

10. Синтез α,ω -диаминопиридинов с участием фосфиновых комплексов палладия.

Для создания препаративного способа синтеза пиридиновых оснований, содержащих два аминопиридиновых заместителя, изучили катализируемую комплексами переходных металлов реакцию α,ω -диамидов магния с галогенпиридинами. В качестве модельной выбрана реакция 2-бромпиридина с амидом магния, полученного металлизацией 1,8-диаминооктана. Ввести в молекулу α,ω -амида магния **81a** удалось лишь два пиридинильных заместителя в α - и ω -положения, что связано, очевидно, с проявлением стерических факторов.

Установлено, что в присутствии 5 мол % двухкомпонентного катализатора $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2 + 2 \text{Bu}_2^i\text{AlH}$ в ТГФ при температуре 50 °С за 8 ч образуется соответствующий продукт α,ω -диаминопиридин **82a** с выходом 67%.



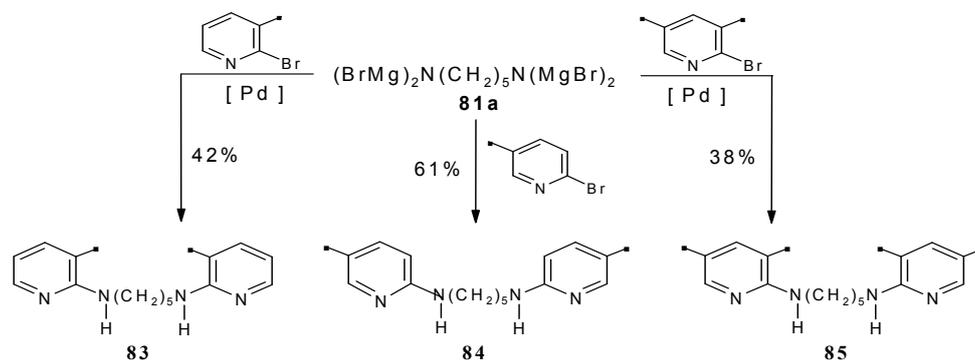
a : *n* = 8; **б** : *n* = 5; **в** : *n* = 3; **г** : *n* = 2; R = *i*-Pr, *n*-Pr, *i*-Bu, *n*-Bu; X = Br, Cl

В найденных условиях ($\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_2 + 2 \text{Bu}_2^i\text{AlH}$, ТГФ, 50 °С, 8 ч) в реакцию с 2-бромпиридином вовлечены амиды магния, полученные из 1,5-диаминопентана, 1,3-диаминопропана и 1,2-диаминоэтана. Установлено, что с уменьшением метиленовых фрагментов между концевыми атомами азота выход α,ω -аминопиридинов **82a-c** снижается с 67 до 45%.

С выходом (48%) получили α,ω -диаминопиридин каталитическим взаимодействием 2-бромпиридина с диамидом магния, полученным металлизацией пиперазина двойным избытком *i*-PrMgBr в присутствии 5 мол % $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_2 + 2 \text{Bu}_2^i\text{AlH}$.

Для выяснения влияния алкильных заместителей в молекуле исходного галогенпиридина на выход образующихся α,ω -аминопиридинов в реакцию с 1,5-диамидом магния **81a** вовлекли 2-бром-3-метилпиридин и 2-бром-5-метилпиридин. Как и следовало ожидать, выход α,ω -диаминопиридина больше в случае использования галогенпиридина с метильным заместителем более удаленным от реакционного центра, т.е. от атома углерода непосредственно связанным с атомом брома. Реакция с 2-бром-3,5-диметилпиридином проходит приблизительно с тем же выходом, что и с

2-бром-3-метилпиридином, т.е. влияние дополнительного метильного заместителя в 5^М положении практически не сказывается на реакционной способности исходного галогенпиридина.



Для расширения области применения разработанного нами способа синтеза α,ω -диаминопиридинов, а также получения ранее неизвестных аминопиридинов заданной структуры, в реакцию с 2-бромпиридином вовлечены α,ω -диамиды магния, полученные 1,2-присоединением EtMgBr к основаниям Шиффа, содержащим две $\text{C}=\text{N}$ связи

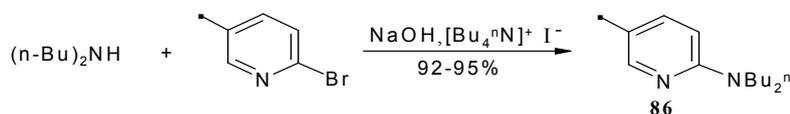
Подбирая необходимые исходные реагенты становится возможным синтез α,ω -аминопиридинов заданной структуры. Синтезированные пиридиновые основания, содержащие две аминопиридиновые функции, являются эффективными ингибиторами кислотной коррозии стали. В ходе лабораторных испытаний установлено ингибирующее действие (92-98%) α,ω -диаминопиридинов **82** - **85** на коррозию углеродистых сталей в растворах HCl и H_2SO_4 , а также найдено, что α,ω -диаминопиридины являются катализаторами синтеза несимметричных дисульфидов и тионтиолов.

11. Синтез замещенных аминопиридинов реакцией вторичных аминов с галогенпиридинами под действием каталитических количеств четвертичных солей аммония.

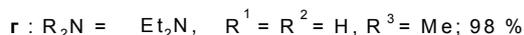
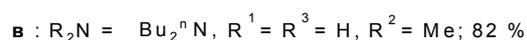
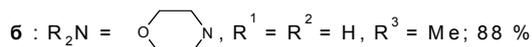
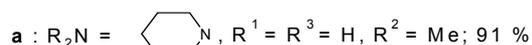
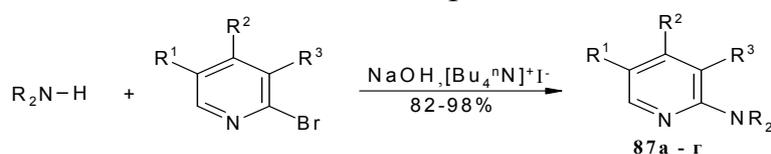
Известно, что при нагревании 2-галогенпиридинов со вторичными аминами, например, диэтиламином или пирролидоном при температуре 75-100 °С в течение 28-44 ч в ДМСО образуются 2-аминопиридины с выходами 23-58%. Низкие выхода целевых продуктов, использование дефицитного растворителя (ДМСО) и продолжительное время реакции (до 44 ч) при температуре ~ 100 °С не делают известный способ привлекательным для практической реализации.

Для создания простого и более эффективного метода препаративного синтеза замещенных аминопиридинов, перспективных в качестве ингибиторов кислотной коррозии сталей и катализаторов синтеза полифункциональных присадок, мы изучили реакцию метилзамещенных галогенпиридинов со вторичными аминами в присутствии каталитических количеств четвертичных солей аммония. На примере взаимодействия эквимольных количеств 2-бром-5-метилпиридина с ди(*n*-бутил)амином установили, что наиболее высокий выход целевого продукта 2-[*N,N*-ди(*n*-бутил)амино]-5-метилпиридина **86** может быть

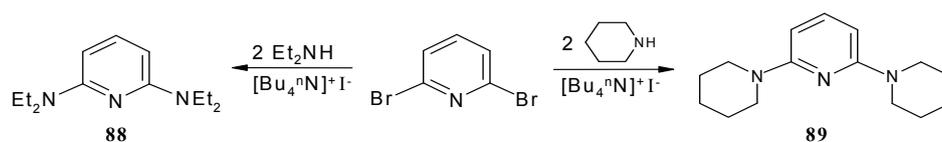
получен при проведении реакции в присутствии ~ 50% раствора NaOH и каталитических количеств тетра(*n*-бутил)аммониййодида при температуре ~ 80 °С в ароматических (бензол, толуол) растворителях за ~ 5 ч. В указанных условиях выход аминопиридина **86** достигает ~ 95%. Без катализатора (четвертичной соли аммония) и основания (50% раствора NaOH) реакция идет с выходом, не превышающим, 15%.



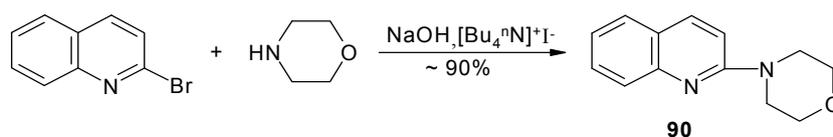
Разработанный способ позволяет получать замещенные 2-аминопиридины заданной структуры, которая определяется строением выбранных исходных вторичных аминов и 2-галогенпиридинов.



Наряду с метилзамещенными монобромпиридинами в реакцию со вторичными аминами вовлечены дибромпиридины. Например, при взаимодействии 2,5-дибромпиридина с избытком диэтиламина или пиперидина в найденных условиях (80 °С, 50% раствор NaOH, $[\text{Bu}_4^n\text{N}]^+\text{I}^-$, 5 ч) получили соответствующие 2,5-диаминопиридины **88** и **89** с выходами 85-90%.



Разработанный способ и предложенные катализаторы на основе четвертичных солей аммония позволяют синтезировать с высокими выходами аминохинолины. Так, при нагревании 5-бромхинолина с эквимольным количеством морфолина в присутствии 5 мол% $[\text{Bu}_4^n\text{N}]^+\text{I}^-$ и 50% раствора NaOH в бензоле в течение 5 ч образуется 2-морфолинохинолин **90** с выходом ~ 90 %.



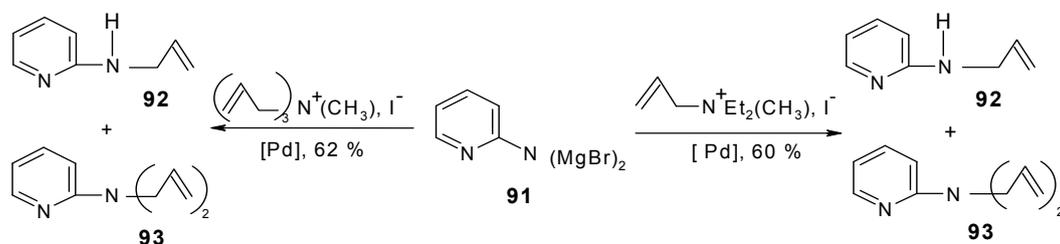
Испытания защитного действия синтезированных аминопиридинов **86-89** и аминохинолина **90** в качестве ингибиторов кислотной коррозии углеродистых сталей в кислых средах (15% раствор HCl или 20% раствор H₂SO₄) в лабораторных условиях показали, что указанные соединения проявляют высокий ингибирующий эффект (82-98%) при концентрации ингибитора 0.05-

0.2% вес. Кроме того, соединения **86-90** эффективно катализируют синтез ди- и трисульфидов-полифункциональных присадок к смазочным маслам.

12. Синтез непредельных аминопиридинов реакцией амидов магния с аллильными электрофилами под действием низковалентных комплексов палладия.

В продолжение работ по созданию новых подходов и эффективных методов получения замещенных аминопиридинов изучили реакцию амидов магния, полученных из аминопиридинов и реагентов Гриньяра, с аллильными электрофилами в присутствии модифицированных комплексов Pd.

Попытки осуществить катализируемую реакцию амидов магния с аллиламинами (триаллиламином и диэтилаллиламином) оказались безуспешными. Однако четвертичные аммонийные соли указанных аллиламинов достаточно легко вступают в катализируемую фосфиновыми комплексами Pd реакцию с амидом магния **91**, что открывает удобный путь синтеза непредельных аминопиридинов.

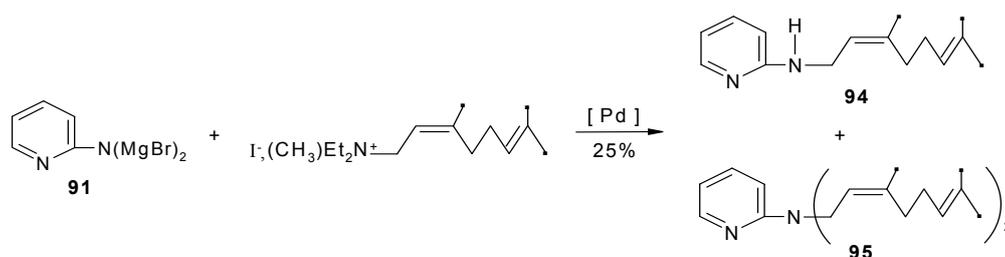


При эквимольном соотношении исходных реагентов в присутствии 5 мол % Pd(acac)₂, модифицированного электронодонорным лигандом Ph₃P, за 8 ч при температуре 50 °С образуются с общим выходом 60% N-аллилзамещенные аминопиридины **92**, **93** в соотношении соответственно 72 : 28. Предварительно приготовленный трехкомпонентный катализатор PdCl₂ : Ph₃P : Bu₂ⁱAlH = 1 : 4 : 2 проявляет более высокую каталитическую активность, чем двухкомпонентный катализатор Pd(acac)₂ : Ph₃P = 1 : 2.

На примере реакции диаллилового эфира и аллилацетата с амидом магния **91** в присутствии каталитических количеств фосфиновых комплексов Pd показана принципиальная возможность синтеза непредельных аминопиридинов **92**, **93** исходя из аллиловых простых и сложных эфиров.

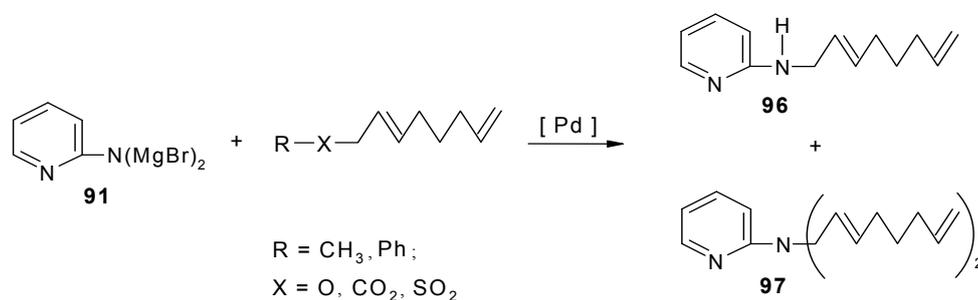
Аллиловые сульфиды и сульфоны в условиях реакции практически не активны. Реакция амида магния **91** с двойным избытком четвертичной аммонийной соли прениламина приводит к моно- и дипренилзамещенным аминопиридинам в соотношении соответственно 62 : 38 с общим выходом 47%.

В найденных условиях в реакцию с амидом магния **91** вовлекли четвертичную аммонийную соль нериламина. Несмотря на двойной избыток аллильного соединения по отношению к исходному амиду магния **91** и более продолжительное время реакции (10 ч), получили смесь непредельных моно-**94** и динериламинопиридинов **95** в соотношении, соответственно 76 : 24 с общим выходом не более 25%.



Привлекательность разработанного метода заключается в том, что если 2-аминопиридин достаточно легко вступает в реакцию сотеломеризации с бутадиеном в присутствии низковалентных комплексов палладия с образованием N-октадиенильных производных 2-аминопиридина, то осуществить селективную сотеломеризацию изопрена с 2-аминопиридином практически не удастся. Как правило, в условиях реакции образуется сложная смесь региоизомерных аминопиридинов. Следовательно, получить с достаточно высокой селективностью моно- и дизамещенные пренил- и нериламинопиридины удастся лишь реакцией амида магния **91** с четвертичными аммонийными солями прениламина и нериламина под действием фосфиновых комплексов Pd.

С более высокими выходами синтезированы N-октадиенильные производные 2-аминопиридина реакцией амида магния **91** с двукратным избытком 2*E*,7-октадиениловых эфиров под действием двухкомпонентного катализатора $Pd(acac)_2 + 2Ph_3P$.



В выбранных условиях фенил-2*E*,7-октадиенилсульфон практически не активен, а 3-(1,7-октадиенил)ацетат дает непредельные аминопиридины **96**, **97** с октадиенильными заместителями нормального строения. Разработанный способ получения непредельных аминопиридинов имеет общий характер и наряду с амидом магния, полученным из 2-аминопиридина, в реакцию с аллильными соединениями вовлечены соответствующие амиды магния, синтезированные из 3- и 4-аминопиридинов действием на них двукратного избытка реагента Гриньяра (EtMgBr, *i*-PrMgBr, *n*-PrMgBr, *i*-BuMgBr) в растворе ТГФ.

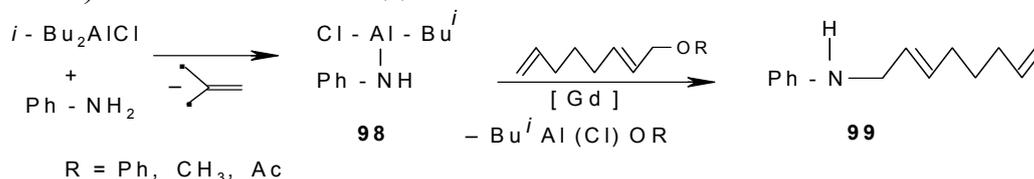
13. Синтез N-(2*E*,7-октадиенил)анилинов с участием катализаторов на основе нитратных комплексов редкоземельных элементов

Приступая к выполнению запланированной программы исследований, связанной с разработкой новых каталитических систем на основе РЗЭ для получения практически важных анилинов и пиридиновых оснований,

исходили из предпосылки, что катализаторы должны обладать не только высокой активностью и селективностью действия, но быть дешевле и доступнее известных, что является определяющим условием для их практической реализации. На практике добываемые в промышленных масштабах оксиды, гидроокиси и карбонаты лантанидов растворяют в азотной кислоте с получением соответствующих нитратов РЗЭ. Именно поэтому, при разработке новых катализаторов для получения практически важных анилинов, хинолинов, нафтиридинов и фенантролинов с высокими выходами и селективностью в качестве исходных соединений использовали доступные нитраты РЗЭ, растворимых в воде как в наиболее доступном растворителе. В качестве лигандного окружения РЗЭ выбрали доступный нитрат пиридина, получаемый *in situ* из эквимольных количеств азотной кислоты и пиридина.

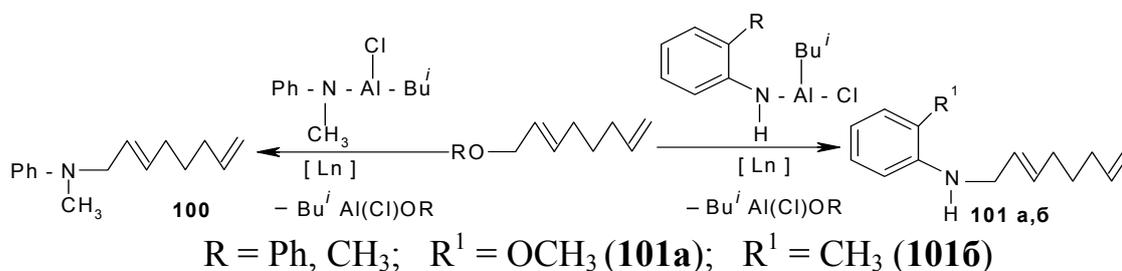
Полученные из выпускаемых в промышленных масштабах доступных нитратов РЗЭ, азотной кислоты и пиридина комплексы лантанидов выше приведенной формулы были испытаны в качестве катализаторов для получения практически важных замещенных анилинов, хинолинов, нафтиридинов и фенантролинов.

Показано, что при взаимодействии 1-фенил-2Е,7-октадиенилового эфира с двукратным избытком анилида алюминия **98**, полученного *in situ* из эквимольных количеств анилина и диизобутилалюминийхлорида, в присутствии в качестве катализатора 2 мол. % $[Gd(NO_3)_5][C_5H_5NH]_2$ в хлористом метиле при температуре 40 °С за 8 ч образуется N-(2Е,7-октадиенил)анилин **99** с выходом 72 %.



Целевой продукт **99** образуется с удовлетворительными выходами (62-72 %) как в алифатических, ароматических, галогенсодержащих растворителях, так и без растворителя. В эфирных растворителях (Et₂O, ТГФ) выход N-(2Е,7-октадиенил)анилина **91** составляет 36-43 %, что связано, возможно, с донорно-акцепторным взаимодействием анилидов алюминия с эфирным растворителем. Без алюминийорганического соединения анилин не вступает в реакцию с фенилоктадиениловым эфиром. Наряду с комплексом Gd реакцию анилидов алюминия с 2Е,7-октадиениловыми эфирами катализируют комплексы РЗЭ на основе Nd,Pr,Dy,Sm,La,Er.

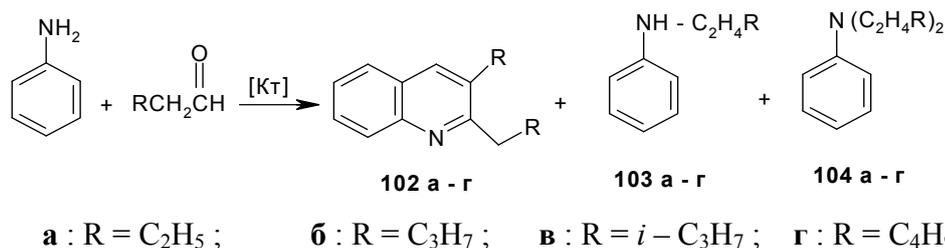
В реакцию с анилидом алюминия **98** наряду с 1-фенокси-2Е,7-октадиеном вовлечены 1-метокси-2Е,7-октадиен и 1-ацетокси-2Е,7-октадиен с образованием N-(2Е,7-октадиенил)анилина **99** с выходами 48-74 %. Разработанные катализаторы на основе комплексов РЗЭ позволяют в зависимости от строения исходных анилинов получать соответствующие N-(2Е,7-октадиенил)анилины **100**, **101** с высокими выходами (42-78 %) и селективностью ~95 %.



Полученные результаты свидетельствуют, что предложенный способ синтеза N-(2E,7-октаденил)анилинов из анилидов алюминия и октаденилиловых эфиров отличается доступностью катализатора, его высокой активностью, а также хорошей регио- и стереоселективностью образования целевых продуктов.

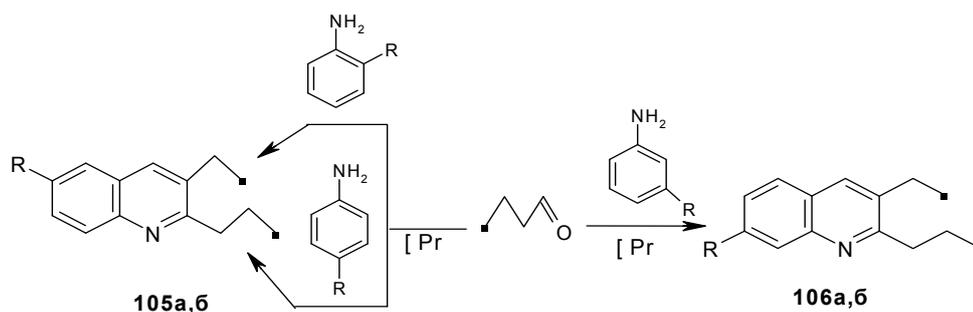
14. Синтез 2,3-дизамещенных хинолинов, 1,6- и 1,7-нафтиридинов под действием комплексов редкоземельных элементов

С целью разработки доступных катализаторов, способных проводить конденсацию анилина с альдегидами с получением замещенных хинолинов, изучена каталитическая активность новых комплексных двойных солей редкоземельных элементов. На примере взаимодействия анилина с масляным альдегидом изучено влияние природы центрального атома катализатора на направление реакции конденсации и выход хинолина **102a**.

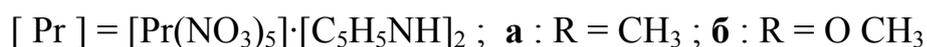


Установлено, что при соотношении анилин : масляный альдегид = 1 : 2.1 при температуре 100 °С за 8 ч в смешанном растворителе бензол / ДМФА (4 : 1 объемные) в присутствии 2 мол. % катализатора $[\text{Pr}(\text{NO}_3)_5][\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]_2$ образуется 2-пропил-3-этилхинолин **102a** с выходом 74 %. Наряду с целевым продуктом **102a** идентифицировали моно- **103a** и N,N-дизамещенный **104a** анилина с выходами 12 % и 9 % соответственно.

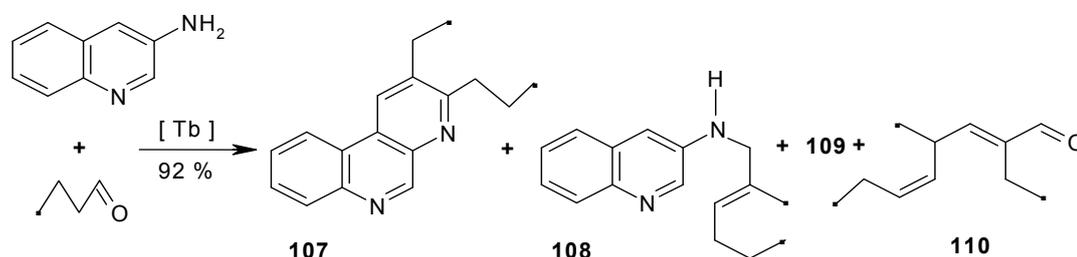
Изменение природы центрального атома используемого катализатора приводит к изменению выхода целевого продукта, при этом наиболее активными являются нитратные комплексы Pr, Nd и Gd, в присутствии которых выход хинолина **102a** превышает 70 %. Конверсия исходных альдегидов независимо от природы катализатора составляет 90- 95 %.



В найденных условиях (2 мол. % $[\text{Pr}(\text{NO}_3)_5] \cdot [\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]_2$, 100°C , 8 ч) в реакцию конденсации с масляным альдегидом вовлечены замещенные анилины (толуидины, анизидины). Установлено, что *орто*- и *пара*-замещенные анилины в этой реакции с выходами 70-75 % приводят к образованию 2,3,6-замещенных хинолинов **105**. *Мета*-замещенные анилины вступают в реакцию с масляным альдегидом с формированием 2,3,7-замещенных хинолинов **106** с выходами 65-70 %.



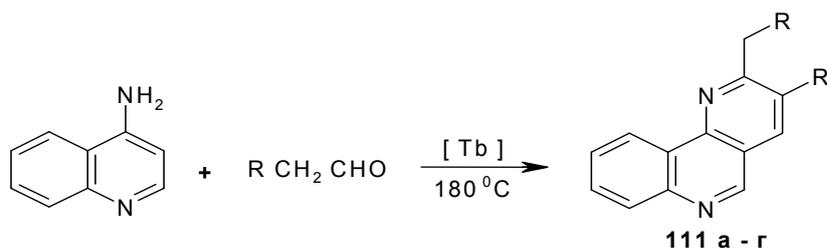
Впервые полученные комплексы редкоземельных элементов (Tb, Ho, Lu) испытаны в качестве катализаторов реакции конденсации анилинов с альдегидами. На примере взаимодействия 3-аминохинолина с двукратным избытком масляного альдегида установлено, что в присутствии 3 мол. % комплекса $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_5] \cdot [\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]_2$ при температуре 180°C за 8 ч. в смешанном растворителе $\text{EtOH} / \text{бензол} / \text{ДМФА} = 4 : 1 : 1$ (объемные) образуется смесь продуктов, состоящая из 2-пропил-3-этил-5,6-бензо-1,7-нафтиридина **107**, 3-[N-(2-этилгекс-2-енил)]аминохинолина **108** и продуктов конденсации исходного альдегида (димер **109** и тример **110**) в соотношении **107** : **108** : **109** : **110** ~ 6 : 3 : 1 : 1 с общим выходом 92 %.



При использовании в этой реакции в качестве катализатора комплексов $[\text{Ho}(\text{NO}_3)_5] \cdot [\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]_2$ или $[\text{Lu}(\text{NO}_3)_5] \cdot [\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]_2$ общий выход продуктов **155**, **158-159** составляет ~ 90 %, соотношение **158** : **159** : **155** : **159** ~ 6 : 2 : 1 : 1.

Найденные оптимальные условия позволили осуществить синтез 1,6-нафтиридинов конденсацией 4-аминохинолина с альдегидами в присутствии 3 мол. % $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_5] \cdot [\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]_2$. Независимо от структуры алкильного

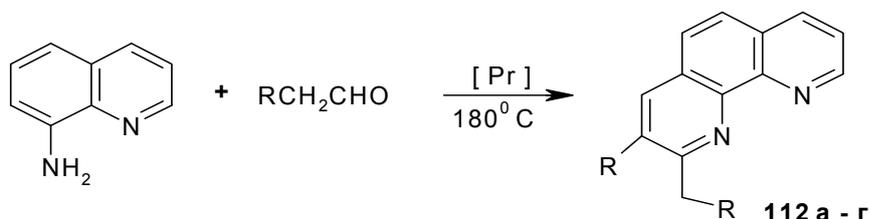
заместителя в исходных альдегидах выхода 1,6-нафтиридинов **161 а-г** составляют 35-40 %.



а : R = C₂H₅; **б** : R = *i*-Pr; **в** : R = *n*-C₄H₉; **г** : R = *n*-C₅H₁₁

15. Синтез фенантролинов реакцией аминохинолинов или фенилендиаминов с альдегидами под действием комплексов редкоземельных элементов

С целью разработки доступных и технологичных катализаторов для получения фенантролинов изучена жидкофазная конденсация 5-, 6- и 8-аминохинолинов с альдегидами в присутствии новых комплексов РЗЭ. Установлено, что при взаимодействии 8-аминохинолина с двукратным избытком масляного альдегида в присутствии катализатора [Pr(NO₃)₅]·[C₅H₅NH]₂ в смешанном растворителе этанол : бензол : ДМФА = 4 : 1 : 1 (объемные) при температуре 180 °С за 8 ч образуется 2-пропил-3-этил-1,10-фенантролин **112а** с выходом 48 % и конверсией исходного аминохинолина 90 %.

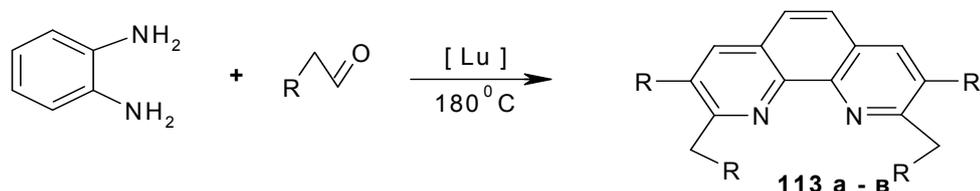


а : R = C₂H₅ (48%); **б** : R = *i*-C₃H₇ (45%); **в** : R = C₄H₉ (42%);
г : R = C₅H₁₁ (38%); [Pr] = [Pr(NO₃)₅]·[C₅H₅NH]₂

Увеличение алкильного заместителя в альдегидах приводит к снижению выхода целевого продукта **112**. Из числа испытанных катализаторов на основе комплексов РЗЭ в найденных условиях (180 °С, 8 ч) лучшие результаты получены при использовании комплекса празеодима. Наряду с целевыми продуктами **112** в каждом опыте идентифицированы N-замещенные аминохинолины и продукты конденсации исходных альдегидов в димеры или тримеры с общим выходом до 40 %.

Разработанные комплексные катализаторы и найденные оптимальные условия проведения реакции позволили осуществить синтез 1,7- и 4,7-фенантролинов жидкофазной конденсацией 5- и 6-аминохинолинов с альдегидами с выходами 40 – 45 %.

При взаимодействии *o*-фенилендиамина с 4-х кратным избытком масляного альдегида в присутствии 2 мол. % комплекса $[\text{Lu}(\text{NO}_3)_5] \cdot [\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]_2$ при температуре 180°C за 8 ч в смешанном растворителе (этанол : толуол : ДМФА = 4 : 1 : 1, объемные) образуется 2,9-дипропил 3,8-диэтил-1,10-фенантролин **113a** с выходом 51 %.

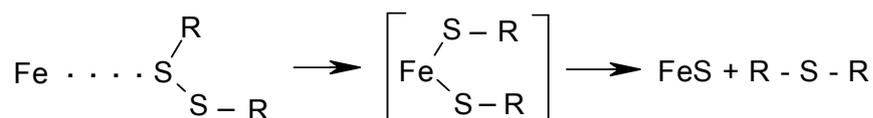


a : R = C₂H₅ (51 %) ; **б** : R = *i*-C₃H₇ (48 %) ; **в** : R = C₄H₉ (49 %) ;
[Lu] = $[\text{Lu}(\text{NO}_3)_5] \cdot [\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]_2$

На выход целевых продуктов природа центрального атома катализатора влияет незначительно. Например, при конденсации *o*-дифенилендиамина с масляным альдегидом в присутствии катализаторов нитратных комплексов на основе Lu, Yb, Pr, Sm, Nd, La, Но выход 2,9-дипропил-3,8-диэтил-1,10-фенантролина **113a** изменяется в пределах 68-79 %. В найденных условиях (2 мол.% [КТ], 180°C , 8 ч) осуществлен синтез 1,7- и 4,7-фенантролинов реакцией жидкофазной конденсации *m*- и *n*-фенилендиамина с альдегидами с выходами 42 – 50 %.

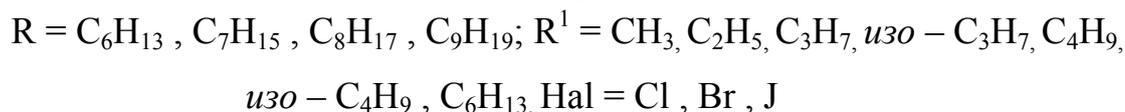
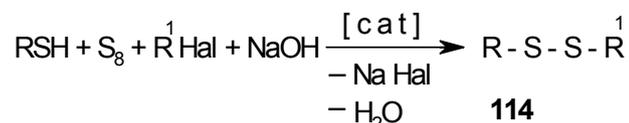
16. Синтез несимметричных диалкилдисульфидов в качестве присадок к смазочным маслам

Сераорганические соединения находят применение в качестве присадок, улучшающих эксплуатационные свойства смазочных масел. В зависимости от состава и структуры эти соединения улучшают противокоррозионные, антиокислительные, противоизносные, противозадирные и другие свойства минеральных и синтетических смазочных масел. Среди сераорганических соединений (диалкилсульфиды, диалкилдисульфиды, тиокетоны, сульфоны, сульфоокиси, ксантогенаты, дитиолтионы), используемых в качестве присадок к смазочным маслам, наиболее эффективными и доступными являются диалкилдисульфиды, действие которых основано на легком расщеплении связи –S-S- и образовании защитного слоя из сульфида железа по схеме :

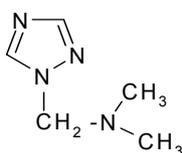


Для расширения ассортимента новых серосодержащих присадок к маслам, обладающих противоизносными и противозадирными свойствами, а также разработки препаративного метода синтеза несимметричных диалкилдисульфидов, изучена катализируемая гетероорганическими соединениями реакция алкилмеркаптанов (RSH) с алкилгалогенидами (R¹Hal) в присутствии элементарной серы (S₈) и неорганического основания. На примере

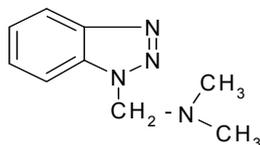
взаимодействия эквимольных количеств *n*-гексилмеркаптана с метилиодидом, элементарной серой и NaOH (акцептор галогена) установили, что из числа испытанных в указанной реакции азотсодержащих соединений (первичные, вторичные и третичные амины, альд- и кетимины, N-замещенные триазолы, моно- и диаминопиридины) наибольшей каталитической активностью обладает 1-(N, N-диметиламинометил)-1,2,4-триазол, взятый в количестве 2-3 мол. % на исходный алкилмеркаптан.



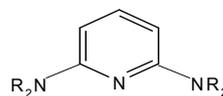
Катализаторы



А



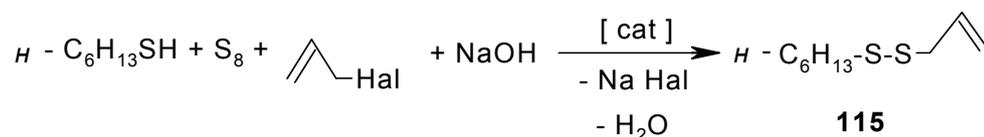
Б



В

Наиболее целесообразным является проведение реакции при температуре 80 °С в течение 3 ч. В найденных условиях (катализатор 1-(N,N-диметиламинометил)-1,2,4-триазол (2 мол. %), растворитель *изо*-PrOH, температура – 80 °С, продолжительность реакции 3 ч) образуется *n*-гексилметилдисульфид **114** с выходом 72 %. Без катализатора выход целевого продукта **114** составляет 33 %.

Для получения неперелетных дисульфидов разработанным методом, в катализируемую реакцию с алкилмеркаптанами вовлечены аллилгалогениды. Установили, что реакция эквимольных количеств *n*-гексилмеркаптана с аллилгалогенидами (аллилхлорид, аллилбромид, аллилиодид) в присутствии элементарной серы и NaOH в растворе *изо*-пропилового спирта под действием 2-мол. % 1-(N,N-диметиламинометил)-1,2,4- триазола при температуре 80 °С за 3 ч приводит к аллилгексилдисульфиду **115** с выходом 70-73 %.



Противоизносные и противозадирные свойства синтезированных соединений испытаны на четырехшариковой машине трения по ГОСТ 9490-75. Синтезированные соединения вносили в масло ТС-14.5 в таком количестве, чтобы содержание серы находилось на уровне 0.8 масс. % .

Таблица. Результаты испытаний синтезированных диалкилдисульфидов.

№ п/п	Соединение	Содержание присадки в масле, % масс.	ОПИ	Рк,Н	Рс,Н
1	Масло Тс-14,5 без присадки		36.3	79.0	158
2	Метилгексилдисульфид	2.06	44.1	112	282
3	Этилгексилдисульфид	2.26	43.5	112	282
4	Пропилгексилдисульфид	2.41	39.7	100	282
5	Изопропилгексилдисульфид	2.40	46.9	100	355
6	Бутилгексилдисульфид	2.57	39.6	100	282
7	Изобутилгексилдисульфид	2.28	56.6	100	355
8	Третбутилгексилдисульфид	2.58	56.9	100	398
9	Дигексилдисульфид	3.02	44.6	100	282
10	Метилгептилдисульфид	2.26	50.0	112	316
11	Метилоктилдисульфид	2.43	50.0	112	316
12	Этилоктилдисульфид	2.57	52.2	112	316
13	Пропилоктилдисульфид	2.75	48.7	112	316
14	Бутилоктилдисульфид	2.92	52.6	126	355
15	Изобутилоктилдисульфид	2.92	54.6	126	398
16	Третбутилоктилдисульфид	2.92	59.7	126	398
17	Этилнонилдисульфид	2.75	54.5	126	316
18	Пропилнонилдисульфид	2.92	53.7	126	355
19	Изопропилнонилдисульфид	2.92	56.4	126	355
20	Бутилнонилдисульфид	3.10	53.7	141	355
21	Изобутилнонилдисульфид	3.10	58.8	141	398
22	Амилнонилдисульфид	3.27	61.7	141	398
23	Гексилнонилдисульфид	3.45	60.8	126	398
24	Аллилгексилдисульфид	2.38	60.4	126	398

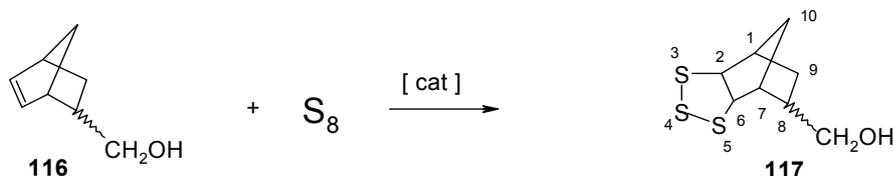
Результаты испытания свидетельствуют, что синтезированные диалкилдисульфиды) обладают высокими противоизносными и противозадирными свойствами, снижая износ шаров, повышая критические нагрузки заедания, сваривания и обобщенный показатель износа. При сравнении значений ОПИ диалкилдисульфидов с различными заместителями выявлено, что их эффективность возрастает в ряду соединений, содержащих нормальный, изо- и третичный заместители. Увеличение длины алкильного заместителя в дисульфидах приводит к повышению их противоизносных свойств. Следовательно, в зависимости от структуры исходных алкилмеркаптанов и алкилгалогенидов может быть осуществлен направленный синтез несимметричных диалкилдисульфидов с заданными противоизносными и противозадирными свойствами.

17. Синтез тритиатрициклодекансодержащих дитиофосфатов цинка и их использование в качестве полифункциональных присадок к смазочным маслам

Для расширения ассортимента высокоэффективных полифункциональных присадок к маслам, обладающих противоизносными, противо- задирными и антиокислительными свойствами, осуществлен синтез новых типов присадок на основе тритионорборнильных дитиофосфатов цинка,

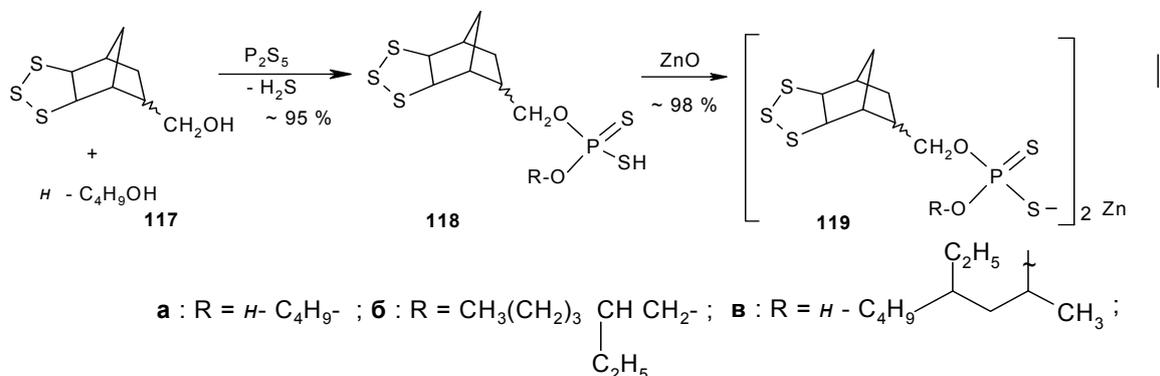
базирующийся на применении в качестве исходного сырья доступных метилолнорборнена, алифатических и циклических спиртов.

На примере взаимодействия 2-метилолбицикло[2.2.1]гепт-2-ена **116** (смесь стереоизомеров *эндо*-**116 а** и *экзо*-**116 б** конфигурации в соотношении **116 а** : **116 б** ~ 4 : 1) с трехкратным избытком циклооктасульфана (S₈) установили, что в присутствии каталитических количеств первичных, вторичных или третичных аминов, оснований Шиффа, аминопиридинов и диаминопиридинов, α,ω-диаминопериридинов, или замещенных триазолов образуется 8-метилол-3,4,5-тритаатрицикло-[5.2.1.0^{2,6}]декан **117** с выходами до 90 %. Из числа испытанных в указанной реакции катализаторов наибольшей каталитической активностью обладает 1-(N, N-диметиламинометил)-1,2,4-триазол.



При использовании 1-(N,N-диметиламинометил)-1,2,4-триазола в качестве катализатора в количестве 3 % (мольных) выход 8-метилол-3,4,5-тритаатрицикло[5.2.1.0^{2,6}] декана **117** составляет 92 %. Накопление целевого продукта **117** завершается практически за 6 ч при температуре 125 °С.

Полученный 8-метилол-3,4,5-тритаатрицикло[5.2.1.0^{2,6}]декан **117** вовлечен в реакцию фосфоросернения с пятисернистым фосфором в смеси с *n*-бутанолом в условиях (90 °С, 5 ч).



Реакция ZnO с неполным эфиром дитиофосфорной кислоты **118** (65 °С, 5 ч), практически с количественным выходом приводит к дитиофосфату цинка **119**, содержащему трициклический заместитель с тритиольной серой. Для выяснения влияния структуры спирта (ROH) на свойства дитиофосфата цинка **119** в реакцию фосфоросернения наряду с *n*-бутанолом были вовлечены 2-этилгексанол, 5-этилоктан-2-ол, 3-(*n*-бутил)циклопентанол и 3-(*n*-гексил)циклопентанол.

Противоизносные и противозадирные свойства синтезированных соединений **117-119** испытаны на четырехшариковой машине трения по ГОСТ 9490-75. Результаты испытаний показали, что 8-метилол-3,4,5-тритаатрицикло[5.2.1.0^{2,6}]декан **117**, неполные эфиры дитиофосфорной кислоты **118** и дитиофосфаты цинка **119** обладают высокими противоизносными и

противозадирными свойствами и могут быть использованы в качестве высокоэффективных присадок к смазочным маслам.

18. Антиокислительные присадки к смазочным маслам на основе новых производных дитиофосфата цинка и аминотетрагидроимидазолов

С целью разработки новых антиокислительных присадок к маслам, способных пассивировать поверхность меди, эффективно снижая ее концентрацию в маслах и, тем самым, препятствуя катализируемому медью окислению смазочных масел, изучено совместное действие аминотетрагидроимидазолов и новых производных дитиофосфата цинка **119**, содержащих в молекуле норборнильный заместитель с тритиольной серой.

Установлено, что 1-(N,N-диметиламинометил)-1,2,4-триазол и 1-(N,N-диметиламинометил)-бензотриазол, в отличие от бензотриазола, хорошо растворяются в моторном масле, эффективно пассивируют медную поверхность и практически не замедляют обменную реакцию между производными дитиофосфата цинка **119** и маслорастворимыми солями меди. В качестве антиокислительных присадок мы использовали композиции, содержащие аминотетрагидроимидазолы и производные дитиофосфата цинка.

Композиционная присадка, состоящая из дитиофосфата цинка (1 % масс.) и 1-(N,N-диметиламинометил)-1,2,4-триазола (0.2 % масс.) способствует накоплению в масле наименьшего количества продуктов окисления за 15 ч, при этом содержание меди во всех опытах было приблизительно одинаковым.

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что антиокислительная активность композиционных присадок превышает соответствующие показатели для аминотетрагидроимидазолов и дитиофосфатов цинка с тритиолированными норборнильными заместителями, что свидетельствует о возможном донорно-акцепторном взаимодействии атома Zn с атомом N за счет его неподеленной пары электронов с формированием комплексных соединений, обладающих более высокой антиокислительной активностью. Наиболее оптимальным является соотношение дитиофосфат цинка **119** : аминотетрагидроимидазол = 5 : 1. В связи с этим можно предположить, что аминотетрагидроимидазолы, содержащие в своей молекуле по несколько атомов азота, вступают в донорно-акцепторное взаимодействие с несколькими молекулами дитиофосфата цинка с образованием соответствующих комплексных соединений.

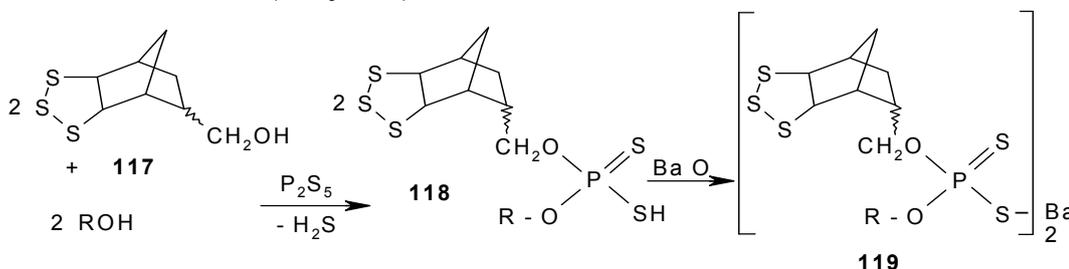
19. Синтез тритрициклодекансодержащих дитиофосфатов бария и их применение в качестве противоизносных и противозадирных присадок к смазочным маслам

Для расширения ассортимента полифункциональных присадок к смазочным маслам осуществлен синтез новых типов бариевых солей кислых эфиров дитиофосфорной кислоты, базирующийся на применении в качестве

исходного сырья доступных алифатических спиртов, метилолнорборнена и элементарной серы.

На примере взаимодействия 2-метилолбицикло[2.2.1]гепт-2-ена **116** с трехкратным избытком циклооктасульфана (S_8) установили, что указанную реакцию катализируют не только основания Шиффа и замещенные триазолы, замещенные аминопиридины, диаминопиридины, α,ω -диаминопиридины, но и нитратные комплексы редкоземельных элементов (РЗЭ). Из числа испытанных катализаторов наибольшей активностью обладают нитратные комплексы РЗЭ и пиридина. Можно предположить, что эти комплексы в большей степени способствуют генерированию из циклооктасульфана трехатомной серы, ответственной за образование 8-метилол-3,4,5-трита трицикло[5.2.1.0^{2,6}]декана **117**.

Полученный в оптимальных условиях 8-метилол-3,4,5-трита трицикло[5.2.1.0^{2,6}]декан **117** с участием в качестве катализатора нитратных комплексов РЗЭ далее был вовлечен в реакцию с пятисернистым фосфором совместно с 3-(*n*-бутил)циклопентанолом по схеме:



Реакция полученного *in situ* неполного эфира дитиофосфорной кислоты **118** с окисью бария в условиях ($\sim 100^\circ\text{C}$, 3–4 ч, растворитель - толуол) с высоким выходом ($\sim 95\%$) приводит к дитиофосфату бария **119**. Наряду с замещенными циклопентанолами (3-(*n*-бутил)-циклопентанол, 3-(*n*-гексил)циклопентанол, *транс*-3,4-ди(*n*-бутил)циклопентанол) в реакцию фосфоросернения с P_2S_5 вовлечен ациклический спирт (2-этилгексанол).

Противоизносные и противозадирные свойства синтезированных дитиофосфатов бария **119** испытаны на четырехшариковой машине трения по ГОСТ 9490-75. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что синтезированные дитиофосфаты бария **119** обладают противоизносными и противозадирными свойствами и могут быть использованы в качестве высокоэффективных присадок к смазочным маслам.

20. Молекулярные соли неполных эфиров дитиофосфорных кислот с триазолами в качестве новых полифункциональных присадок к смазочным маслам

Форсированные режимы работы современных механизмов выдвигают к беззольным присадкам ряд требований, главное из которых заключается в том, что присадки такого типа не должны уступать металлсодержащим дитиофосфатам по основным функциональным свойствам и, в первую очередь, по противоизносной и антиокислительной эффективности при высоких температурах.

Триазольные соли дитиофосфорных кислот получены нагреванием (90 °С, 3 ч, толуол) 1,2,4-триазола, бензотриазола, 1-(N,N-диметиламинометил)-1,2,4-триазола и 1-(N,N-диметиламинометил)бензотриазола с диалкилдитиофосфорными кислотами и новыми производными дитиофосфорных кислот, содержащими в своей молекуле алкильный и тритионорборнильный заместители.

Противоокислительную эффективность синтезированных беззольных присадок оценивали сравнением с хорошо известными (*n*-бутил)-(изо-октил)дитиофосфатом цинка (присадка ДФ-11), ди(алкилфенил)дитиофосфатом цинка (присадка ВНИИ НП-354у) и ди(алкилфенил)дитиофосфатом бария (присадка ВНИИ НП-355). Противоокислительную эффективность комплексных дитиофосфатов исследовали калориметрическим методом. Полученные результаты свидетельствуют, что синтезированные беззольные присадки в большей степени способны ингибировать окисление масла М-11 при высоких температурах, чем известные ДФ-11, ВНИИ НП-354, ВНИИ НП-355.

Термоокислительную стабильность масла М-11 с беззольными дитиофосфатными присадками оценивали по росту вязкости масла при барботировании через него чистого кислорода при температуре 165 °С. В условиях некатализируемого (в отсутствие медной и стальной проволоки) окисления, вязкость масла, содержащего беззольные дитиофосфаты, возрастает значительно медленнее, чем вязкость масла с металлсодержащими присадками (ВНИИ НП-354у, ВНИИ НП-355). Противоизносные и противозадирные свойства синтезированных беззольных присадок испытаны известным способом на четырехшариковой машине трения по ГОСТ 9490-75.

Результаты проведенных испытаний указывают на то, что триазольные соли дитиофосфорных кислот по противоизносной и антиокислительной эффективности при высоких температурах не уступают известным металлсодержащим дитиофосфатам и могут быть использованы в качестве новых полифункциональных присадок к смазочным маслам.

21. Разработка трансмиссионного автомобильного масла ТАД-17и на основе несимметричных дисульфидов и аминометилированных триазолов

В настоящее время автомобильное трансмиссионное масло ТАД-17и, производят на основе минерального масла с использованием присадок: 1.8% депрессора полиметакрилата “Д” и 6.5 ± 0.3 % комплексной многокомпонентной присадки типа “Англомол-99” фирмы “Лубризол”. Оно обладает высокими противозадирными, противоизносными, антикоррозионными (защитными) и антиокислительными свойствами. Предназначено для гипоидных, спирально-конических, конических, цилиндрических и червячных передач автомобилей в качестве всесезонного сорта в жаркой и средней климатических зонах.

Для решения вопроса замены дорогостоящего импортного пакета присадок на отечественные аналоги, нами на основе синтезированных дисульфидов и

аминометилированного триазола разработан пакет присадки “Тиолен”, испытанный в лаборатории сертификации ОАО “Уфанефтехим”.

Присадка “Тиолен” состоит из амилнонилдисульфида (95 %) и 1-(N, N-диметиламинометил)-1,2,4-триазола (5 %).

Результаты испытаний трансмиссионного масла *ТАД-17и*, полученного с использованием разработанного нами пакета присадок приведены в табл.

Таблица. Результаты испытаний трансмиссионного масла *ТАД-17и*.

№ п/п	Наименование показателя	Норма	По анализу
1	2	3	4
1.	Кинематическая вязкость при 100 °С, мм ² /с, не менее	16.5	18.86
2.	Индекс вязкости, не менее	93	95
3.	Вязкость динамическая при минус 12 °С, мПа · с, не более	150 000	40 000
4.	Массовая доля механических примесей, %, не более	0.015	0.008
5.	Массовая доля воды, %, не более	следы	следы
6.	Температура вспышки, определяемая в открытом тигле, °С, не ниже	200	226
7.	Температура застывания, °С, не ниже	минус 25	минус 27
8.	Испытание на коррозию в течение трех часов на пластинах из меди при 120 °С, баллы, не более	1 В	1 А
9.	Цвет на колориметре ЦНТ, единиц ЦНТ, не более	не нормируется	7.8
10.	Плотность при 20 °С, г/см ³ , не более	0.905	0.899
11.	Массовая доля активных элементов, %, не менее серы фосфора	1.9 0.1	2.73 0.16
12.	Трибологические характеристики, определяемые на четырехшариковой машине трения : Индекс задира (Из), не менее Нагрузка сваривания (Рс), кгс, не менее Показатель износа (Ди), мм	58 355 не норм.	60 447 0.65
13.	Кислотное число, мг КОН / г, не более	2.3	0.63
14.	Склонность к пенообразованию, см ³ , не более при 24 °С при 94 °С	25 25	0 0

Анализ экспериментальных данных, представленных в таблице указывает на то, что разработанный нами пакет присадок позволяет получать высококачественное трансмиссионное масло *ТАД-17и* и отказаться от закупок дорогих импортных присадок.

ВЫВОДЫ

1. Выполнена программа исследований по разработке селективнодействующих металлокомплексных катализаторов на основе солей и комплексов Mn, Zr, Cr, Fe, Co, Ni, Pd, Rh, Ru, активированных Mg- и Al-органическими соединениями и фосфорорганическими лигандами, которые способны проводить линейную сополимеризацию и $[2\pi+4\pi]$ -цикросодимеризацию моно- и дивинилпиридинов с сопряженными диенами с получением декатриенил-, циклогексенил- и норборненилпиридинов.

2. Впервые установлено, что трехкомпонентные никельсодержащие комплексные катализаторы $\text{Ni}^{+2}\text{-PPh}_3\text{-AlEt}_3$ в условиях (110°C , 6 ч) в бензоле позволяют проводить линейную сополимеризацию моно- и дивинилпиридинов с бутадиеном, давая соответствующие дека-1*E*,4*E*,9-триенилпиридины, а 1-, 2- и 2,3-замещенные 1,3-диены в этих условиях образуют $[2\pi+4\pi]$ -цикросодимеры.

3. Впервые показано, что комплекс Cr_2ZrCl_2 катализирует $[2\pi+4\pi]$ -циклоприсоединение моно- и дивинилпиридинов к бутадиену, 1-, 2- и 2,3-замещенным 1,3-диенам и циклопентадиенам, что позволило разработать регио- и стереоселективный препаративный метод получения циклогексенил- и норборненилпиридинов с высокими выходами. Обнаружено, что $[2\pi+4\pi]$ -циклоприсоединение циклопентадиена, гексахлорциклопентадиена и 1,1-диметокси-2,3,4,5-тетрахлорциклопента-2,4-диена к моно- и дивинилпиридинам под действием Ni- и Zr-содержащих катализаторов проходит строго стереоизбирательно с образованием циклоаддуктов *эндо*-конфигурации.

4. Разработаны новые подходы к построению азот-углеродной связи, основанные на реакциях амидов магния с галогенпиридинами или функциональными аллильными электрофилами под действием металлокомплексных катализаторов с получением практически важных аминопиридинов, перспективных в качестве высокоэффективных ингибиторов кислотной коррозии стали.

5. Предложен новый общий метод синтеза замещенных аминопиридинов реакцией галогенпиридинов с амидами магния, полученными *in situ* из вторичных аминов и реагентов Гриньяра, под действием каталитических количеств фосфиновых комплексов палладия. Разработан эффективный способ «сборки» молекул с помощью оснований Шиффа, реагентов Гриньяра и галогенпиридинов с участием низковалентных комплексов Pd.

6. Разработан новый перспективный для практической реализации препаративный способ синтеза замещенных аминопиридинов взаимодействием галогенпиридинов со вторичными аминами в присутствии неорганических оснований и каталитических количеств четвертичных солей аммония.

7. Найдены оптимальные условия комплексообразования нитратов лантанидов (Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Eu, Tb, Ho, Lu) с нитратом пиридина, приводящие к комплексам РЗЭ состава $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_5] \cdot [\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]_2$, позволяющие проводить жидкофазную конденсацию ароматических и гетероароматических аминов с альдегидами с получением пиридиновых оснований.

8. Под действием новых катализаторов на основе нитратных комплексов редкоземельных элементов осуществлен регио- и стереоселективный синтез N-(2E,7-октаденил)анилинов взаимодействием анилидов алюминия с 2E,7-октадениловыми эфирами.

9. Осуществлена жидкофазная конденсация анилинов с альдегидами под действием катализаторов на основе редкоземельных элементов, что позволило разработать высокотехнологичные методы синтеза хинолинов с высокими выходами. С использованием новых комплексных катализаторов на основе редкоземельных элементов (Tb, Ho, Lu) проведена жидкофазная конденсация аминокинолинов с альдегидами с получением 1,6- или 1,7-нафтиридинов. С участием новых катализаторов на основе редкоземельных элементов разработаны эффективные методы синтеза тетраалкилзамещенных 1,7-, 4,7- и 1,10-фенантролинов жидкофазной конденсацией альдегидов с 5-, 6- и 8-аминокинолинами или *орто*-, *мета*- и *пара*-фенилендиаминами.

10. Предложены катализаторы на основе этаноламинов, оснований Шиффа, алкиламинопиридинов, диаминопиридинов, α,ω -диаминопиридинов и аминотетраметилтирилов, позволяющие проводить с высокой селективностью и выходами реакцию алкилмеркаптанов с алкилгалогенидами в присутствии элементной серы и NaOH с образованием несимметричных диалкилдисульфидов. Установлено, что синтезированные несимметричные диалкилдисульфиды при внесении в смазочное масло проявляют высокие противоизносные и противозадирные свойства, эффективно снижая износ трущихся поверхностей, повышая критические нагрузки заедания, сваривания и обобщенный показатель износа.

11. Впервые осуществлен синтез новых типов полифункциональных присадок к маслам на основе тритрициклодекансодержащих дитиофосфатов цинка и бария, обладающих противоизносными, противозадирными и антиокислительными свойствами.

13. Синтезированы новые композиции на основе тритрициклодекансодержащих дитиофосфатов цинка и аминотетраметилтирилов, а также новые беззольные присадки к смазочным маслам на основе молекулярных солей дитиофосфорных кислот с аминотетраметилтирилами, которые по противоизносной и антиокислительной активности не уступают известным дитиофосфатам Ba и Zn.

14. Разработан и испытан в лаборатории сертификации ОАО «Уфанефтехим» пакет присадок «Тиолен» на основе несимметричных диалкилдисульфидов и аминотетраметилтирилового 1,2,4-триазола, позволяющий получать высококачественное масло ТАД-17и и отказаться от закупок дорогостоящих импортных присадок.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Селимов Ф.А., Пташко О.А., Джемилев У.М. Металлокомплексный катализ в синтезе пиридиновых оснований. М.: Химия, 2003, 302 с.
2. Ф.А. Селимов, О.А. Пташко, А.А. Фатыхов, Н.Р. Халикова, У.М. Джемилев. Взаимодействие винилпиридинов с 1,3-диенами, катализируемое комплексами переходных металлов. Известия АН. Серия хим. 1993,- № 5. С. 916-921.
3. Шангареев Т.Э., Пташко О.А., Бугай Д.Е., Блинов С.А., Хуснутдинов Р.А., Селимов Ф.А. Замещенные аминопиридины. 1. Синтез и ингибирующие свойства // Баш. хим. журнал.– 2000. – Т.7.-№1.- С. 30-32.
4. Шангареев Т.Э., Пташко О.А., Бугай Д.Е., Блинов С.А., Хуснутдинов Р.А., Селимов Ф.А. Замещенные аминопиридины. 2. Синтез и ингибирующие свойства // Баш. хим. журнал.– 2000. – Т.7.-№2. – С. 16-18.
5. Шангареев Т.Э., Пташко О.А., Хуснутдинов Р.А., Селимов Ф.А. Замещенные аминопиридины. 3. Синтез α,ω -диаминопиридинов с участием фосфиновых комплексов палладия // Баш. хим. журнал.-2000.-Т.7.- №2. - С.18-19.
6. Пташко О.А., Бугай Д.Е., Селимов Ф.А. Катализируемая комплексами Ni и Zr $[2\pi + 4\pi]$ -циклосодимеризация винилпиридинов с циклопентадиеном и его производными // Башк.хим. журнал, 2000, т.7, № 6, с.7 – 10.
7. Пташко О.А., Бугай Д.Е., Селимов Ф.А. Линейная и циклическая соолигомеризация дивинилпиридинов с бутадиеном и изопреном, катализируемая комплексами переходных металлов // Башк.хим. журнал, 2000, т.7, № 6, с.11-18.
8. Кириченко Г.Н., Ханов В.Х., Ибрагимов А.Г., Глазунова В.И., Кириченко В.Ю., Пташко О.А. Синтез полифункциональных присадок к смазочным маслам. Баш. хим. журнал, 2002, т.9, № 4, с. 30-32.
9. Ханов В.Х., Ибрагимов А.Г., Кириченко Г.Г., Глазунова В.И., Кириченко В.Ю., Пташко О.А., Ахметов А.Ф. Антиокислительные присадки к смазочным маслам на основе новых производных дитиофосфата цинка и аминометилированных триазолов // Башк. хим. журнал 2002, т.9, № 4, с.33-34.
10. Ханов В.Х., Ахметов А.Ф., Кириченко Г.Н., Глазунова В.И., Селимов Д.Ф., Кириченко В.Ю., Пташко О.А. Синтез аминометилированных триазолов с участием металлокомплексных катализаторов. // Башк. хим. журнал 2002, т.9, № 4, с.18-19.
11. Ханов В.Х., Кириченко Г.Н., Ибрагимов А.Г., Селимов Д.Ф., Кириченко В.Ю., Пташко О.А. Полифункциональные присадки к смазочным маслам на основе новых производных дитиофосфата бария. // Башк. хим. журнал, 2002, т.9, № 4, с.35-37.
12. Селимов Ф.А., Пташко О.А. Катализ в синтезе замещенных пиридинов, хинолинов и фенантролинов (обзор) // Башк. хим. ж., 2003. - Т.10.- № 2.-с.14-25.

13. Тимофеев В.П., Пташко О.А., Талипов Р.Ф., Селимов Д.Ф., Ниязов Н.А., Тимофеева Т.И. Аминометилированные ароматические основания Шиффа. Синтез 3-аминометилированных арилазOMETИНОВ // Баш. хим. ж.- 2003.- Т.10.- № 2 , с. 48-51.
14. Хуснутдинов Р.А., Пташко О.А., Минскер Д.Л., Селимов Д.Ф., Тимофеев В.П. Синтез α -(2-пиридил)замещенных циклических кетонов с участием комплексных катализаторов//Баш. хим. журнал.-2003.-Т.10.- №2.-с.31-32.
15. Пташко О.А., Селимов Д. Ф., Кунакова Р.В., Хисаева Д.А., Шестопап Я.Л., Тимофеев В.П. Комплексы редкоземельных элементов в синтезе 2,3-дизамещенных хинолинов // Баш. хим. ж.- 2003.-Т.10.-№3.-с.25-27.
16. Пташко О.А., Селимов Д. Ф., Хисаева Д.А., Кунакова Р.В., Шестопап Я.Л., Тимофеев В.П. Комплексы редкоземельных элементов в синтезе фенантролинов.// Баш. хим. ж.- 2003.-Т.10.-№3.-с.31-34.
17. Пташко О.А., Селимов Д. Ф., Хисаева Д.А., Кунакова Р.В., Шестопап Я.Л., Тимофеев В.П. Новые катализаторы на основе редкоземельных элементов в направленном синтезе 1,7-, 1,10- и 4,7- фенантролинов // Баш. хим. ж.- 2003.- Т.10. -№ 3.- с.28-30.
18. Пташко О.А., Селимов Д. Ф., Кунакова Р.В., Хисаева Д.А., Шестопап Я.Л., Тимофеев В.П. Новые комплексные катализаторы на основе Tb, Ho и Lu в синтезе 1,6- и 1,7- нафтиридинов. // Баш. хим. ж.- 2003.-Т.10.- № 4.-с.67-69.
19. Пташко О.А., Селимов Д.Ф., Кунакова Р.В., Хисаева Д.А., Шестопап Я.Л., Тимофеев В.П. Синтез высших непредельных сульфидов с участием катализаторов на основе редкоземельных элементов // Баш. хим. ж.- 2003.- Т.10. -№ 4.- с.61-63.
20. Пташко О.А., Селимов Д.Ф., Кунакова Р.В., Хисаева Д.А., Шестопап Я.Л., Тимофеев В.П. Синтез N-(2E,7-октадиенил)анилинов с участием комплексов на основе редкоземельных элементов // Баш. хим. ж.- 2003.-Т.10. -№ 4.- с.64-66.
21. Кириченко Г.Н., Ибрагимов А.Г., Кириченко В.Ю., Ханов В.Х., Селимов Д.Ф., Пташко О.А., Джемилев У.М. Синтез тритиатрициклодеканов для использования в качестве противоизносных и противозадирных присадок к маслам // Нефтехимия, 2004, Т.44, №4, с.318-320.
22. Ф.А. Селимов, У.М. Джемилев, Г.А. Толстикова, О.Г. Рутман, О.А. Пташко. Способ получения 2,4,6-триметилпиридина // А.с. 1213037 СССР (1985). Б.И. - №7, (1986).
23. Джемилев У.М., Селимов Ф.А., Хуснутдинов Р.А., Пташко О.А. Способ получения 1,10-, 1,7- и 4,7-фенантролинов / Патент РФ № 2117006, зарегистрирован 10.08.1998 г. Бюл. 22 (1998).
24. У.М. Джемилев, Ф.А. Селимов, О.А. Пташко. Способ получения норборнилпиридинов // А.с. 1735286 СССР (1992). Б.И. №19, (1992).
25. У.М. Джемилев, Ф.А. Селимов, О.А. Пташко. Способ получения декатриенилпиридинов // А.с. 1786026 СССР (1992). Б.И. № 19, (1992)..
26. Шангареев Т.Э., Пташко О.А., Селимов Ф.А., Блинов С.А. "2-(N-Морфолил)-4-метилпиридин в качестве ингибитора кислотной коррозии стали". Патент РФ 2168509, зарегистрирован 10.06.2001. Бюл. №16 (2001).

27. Шангареев Т.Э., Пташко О.А., Селимов Ф.А., Блинов С.А. “2-(N-Метил- α -фенил(*n*-пропил)амин)-3-метилпиридин в качестве ингибитора кислотной коррозии стали”. Патент РФ 2168501, зарегистрирован 10.06.2001. Бюл. №16 (2001).
28. Шангареев Т.Э., Бугай Д.Е., Пташко О.А., Блинов С.А., Селимов Ф.А., Хуснутдинов Р.А. “2-Метил-3,4-триметиленпиридиныйбензилхлорид в качестве ингибитора кислотной коррозии стали в минерализованных средах”. Патент РФ 2168498, зарегистрирован 10.06.2001. Бюл. №16 (2001).
29. Шангареев Т.Э., Пташко О.А., Селимов Ф.А., Блинов С.А., Хуснутдинов Р.А. “3-(Циклогекс-3-енил)пиридиныйбензилхлорид в качестве ингибитора кислотной коррозии стали в минерализованных средах”. Патент РФ 2168499, зарегистрирован 10.06.2001. Бюл. №16 (2001).
30. Шангареев Т.Э., Бугай Д.Е., Пташко О.А., Блинов С.А., Селимов Ф.А., Бикбаев Р.Т., Хуснутдинов Р.А. “2-(N-Метил- α -фенил(*n*-бутил)амин)-4-метилпиридин в качестве ингибитора кислотной коррозии стали”. Патент РФ 2168500, зарегистрирован 10.06.2001. Бюл. № (2001).
31. Шангареев Т.Э., Бугай Д.Е., Пташко О.А., Блинов С.А., Селимов Ф.А., Бикбаев Р.Т., Хуснутдинов Р.А. “2-(N-пиперидил)-3,5-дииметилпиридин в качестве ингибитора кислотной коррозии стали”. Патент РФ 2168506, зарегистрирован 10.06.2001. Бюл. № 16 (2001).
32. Кириченко Г.Н., Джемилев У.М., Ибрагимов А.Г., Халилов Л.М., Майстренко В.В., Глазунова В.И., Кириченко В.Ю., Пташко О.А. “Способ получения 1-(N,N-диметиламинометил)-1,2,4-триазольной соли О-(*n*-бутил)-О-(2-этил-*n*-гексил)дитиофосфорной кислоты в качестве присадки к смазочным маслам”. Патент РФ №2251547. Зарегистр. 10.05. 05. Бюл. №13 (2005).
33. Кириченко Г.Н., Джемилев У.М., Ибрагимов А.Г., Халилов Л.М., Майстренко В.В., Глазунова В.И., Кириченко В.Ю., Пташко О.А. “Способ получения 1-(N,N-диметиламинометил)-бензотриазольной соли О-(*n*-бутил)-О-(2-этил-*n*-гексил)дитиофосфорной кислоты в качестве присадки к смазочным маслам”. Патент РФ 2249589. Зарегистр. 10.04. 05. Бюл. №10 (2005).
34. Кириченко Г.Н., Джемилев У.М., Ибрагимов А.Г., Халилов Л.М., Майстренко В.В., Глазунова В.И., Кириченко В.Ю., Пташко О.А. “Способ получения 1-(N,N-диметиламинометил)-1,2,4-триазольной соли О-(2-этил-*n*-гексил)-О-(3,4,5-тритаатрицикло[5.2.1.0^{2,6}]дец-8-илметил)дитиофосфорной кислоты в качестве присадки к смазочным маслам”. Патент РФ №2249596. Зарегистр. 10.04.05. Бюл. №10 (2005).
35. Кириченко Г.Н., Джемилев У.М., Ибрагимов А.Г., Халилов Л.М., Хасанов Ф.А., Глазунова В.И., Кириченко В.Ю., Пташко О.А. “Способ получения 1-(N,N-диметиламинометил)бензотриазольной соли О-(*n*-бутил)-О-(3,4,5-тритаатрицикло[5.2.1.0^{2,6}]дец-8-илметил)дитиофосфорной кислоты в качестве присадки к смазочным маслам”. Патент РФ №2251551. Зарегистр. 10.05.05. Бюл. №13 (2005).
36. Кириченко Г.Н., Джемилев У.М., Ибрагимов А.Г., Халилов Л.М., Хасанов Ф.А., Глазунова В.И., Кириченко В.Ю., Пташко О.А. “Способ получения 1-

- (N,N-диметиламинометил)-1,2,4-триазольной соли О-(*n*-бутил)-О-(3,4,5-тритаатрицикло[5.2.1.0^{2,6}]дец-8-илметил)дитиофосфорной кислоты в качестве присадки к смазочным маслам”. Патент РФ №2249595. Зарегистр. 10.04.05. Бюл. №10 (2005).
37. Кириченко Г.Н., Джемилев У.М., Ибрагимов А.Г., Халилов Л.М., Хасанов Ф.А., Глазунова В.И., Кириченко В.Ю., Пташко О.А. “Способ получения 1-(N,N-диметиламинометил)бензотриазольной соли О-(2-этил-*n*-гексил)-О-(3,4,5-тритаатрицикло[5.2.1.0^{2,6}]дец-8-илметил)дитиофосфорной кислоты в качестве присадки к смазочным маслам”. Патент РФ №2249597. Зарегистр. 10.04.05. Бюл. №10 (2005).
38. Хисаева Д.А., Кунакова Р.В., Пташко О.А., Селимов Д.Ф., Шестопап Я.Л., Дьяконов В.А. “Катализатор для получения 2,3-диалкилхинолинов”. Патент РФ №2249474. Зарегистр. 10.04.05. Б.И.10 (2005).
39. Пташко О.А., Кунакова Р.В., Хисаева Д.А., Селимов Д.Ф., Дьяконов В.А., Тимофеев В.П., Контимиров А.У. “Катализатор для получения 2,3-диалкил-5,6-бензо – 1,7 – нафтиридинов”. Патент РФ №2249480. Зарегистр. 10.04.05. Б.И.10 (2005).
40. Кунакова Р.В., Селимов Д.Ф., Пташко О.А., Хисаева Д.А., Тимофеев В.П., Контимиров А.У. “Катализатор для получения 2,3-диалкил- 7,8-бензо – 1,6 – нафтиридинов”. Патент РФ №2249477. Зарегистр. 10.04.05. Б.И.10 (2005).
41. Селимов Д.Ф., Пташко О.А., Хисаева Д.А., Кунакова Р.В., Тимофеев В.П., Контимиров А.У. “Катализатор для получения 2,3-диалкил- 1,10-фенантролинов”. Патент РФ №2249479. Зарегистр. 10.04.05. Б.И.10 (2005).
42. Ф.А. Селимов, О.А. Пташко, В.Р. Хафизов. Линейная соолигомеризация винилпиридинов с 1,3-диенами, катализируемая низковалентными комплексами никеля. // Всесоюзная конференция “ Применение металлокомплексного катализа в органическом синтезе”. 1989. Уфа.- С.13.
43. У.М. Джемилев, Ф.А. Селимов, В.Р. Хафизов, О.А. Пташко, Г.А. Толстиков. Каталитическая содимеризация винилпиридинов с 1,3-диенами – новый путь синтеза полинепредельных пиридиновых оснований. // Всесоюзная конференция “ Создание перспективных пестицидов и сырья для их производства. ” – 1989.- Уфа. – С. 21.
44. У.М. Джемилев, Ф.А. Селимов, В.Р. Хафизов, О.А. Пташко, О.Г. Рутман, Р.А. Хуснутдинов, Г.А. Толстиков. Новые эффективные препараты на основе пиридинов и хинолинов в качестве средств защиты растений. // XIV Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – 1989. – Ташкент. – Т.1. – С.252.
45. О.А. Пташко, В.Р. Хафизов. Эффективный метод синтеза непредельных пиридинов соолигомеризацией винилпиридинов с 1,3-диенами под действием комплексов переходных металлов. // Всесоюзная конференция молодых ученых. – 1989. – Уфа. – С.15.
46. Ф.А. Селимов, В.М. Крутьков, В.А. Вахитов, И.Я. Яхин, Е.Н. Балахонцев, А.А. Кашин, Р.А. Хуснутдинов, О.А. Пташко, У.М. Джемилев. Современные химические средства защиты растений на основе нефтехимического сырья. // I съезд химиков, нефтехимиков, нефтепереработчиков и работников промышленности и стройматериалов Республики Башкортостан “

Нефтедобыча, нефтепереработка, нефтехимия и катализ”. – 1992. –Уфа. – С.95.

47. Ф.А. Селимов, Р.А. Хуснутдинов, О.А. Пташко, У.М. Джемилев. Новые перспективные методы синтеза азотгетероциклов с участием металлокомплексных катализаторов. // I съезд химиков, нефтехимиков, нефтепереработчиков и работников промышленности и стройматериалов Республики Башкортостан “ Нефтедобыча, нефтепереработка, нефте-химия и катализ”. – 1992. –Уфа. – С.104.
48. Dzhemilev U.M., Selimov F.A., Ptashko O.A. Synthesis of unsaturated pyridines in the presense of transition metal comlexes // 9th International Symposium on Homogeneous Catalysis, Jerusalem, Israel, 1994, P.32.
49. Ф.А. Селимов, Р.А. Хуснутдинов, О.А. Пташко и др. Новые химические соединения – перспективные ингибиторы коррозии для нефтяной отрасли. // Межвузовский сб. научных трудов УГНТУ “Нефть и газ-97”.-1997.- Уфа.- С.61.
50. Шангареев Т.Э., Пташко О.А., Селимов Ф.А. Гомогенные Pd-содержащие катализаторы в региоселективном синтезе замещенных аминопиридинов. // IV Российская конференция с участием стран СНГ “Научные основы приготовления и технологии катализаторов”, III Российская конференция с участием стран СНГ “Проблемы дезактивации катализаторов”. – Стерлитамак. –2000. – С.216.
51. Шангареев Т.Э., Пташко О.А., Бугай Д.Е., Блинов С.А., Хуснутдинов Р.А., Селимов Ф.А., Джемилев У.М. Замещенные аминопиридины. Синтез и ингибирующие свойства. // Сборник “Методы увеличения нефтеотдачи трудноизвлекаемых запасов”.- Вып.2.- Уфа. – 2000. –С.195-199.
52. Шангареев Т.Э., Пташко О.А., Бугай Д.Е., Селимов Ф.А. Новые ингибиторы кислотной коррозии стали на основе замещенных аминопиридинов // II – Международный симпозиум “Наука и технология углеводородных дисперсных систем”, Уфа – 2000, с.60.
53. Шангареев Т.Э., Пташко О.А., Блинов С.А., Селимов Ф.А. Замещенные циклогексенилпиридинийбензилхлориды в качестве ингибиторов коррозии сталей в минерализованных средах // II – Международный симпозиум “Наука и технология углеводородных дисперсных систем”, Уфа – 2000, с. 61.
54. Шангареев Т.Э., Пташко О.А., Блинов С.А., Селимов Ф.А. Замещенные аминопиридины в качестве ингибиторов кислотной коррозии стали // Москва, Институт им. Губкина, 2001, с. 217.
55. Селимов Ф.А., Пташко О.А., Блинов С.А., Бугай Д.Е., Шангареев Т.Э. Замещенные пиридинийбензил(алкил)хлориды – эффективные ингибиторы солевой и кислотной коррозии стали // XV Международная научно-техническая конференция. Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии. Уфа – 2002. с.114.
56. Селимов Ф.А., Пташко О.А., Шангареев Т.Э., Бугай Д.Е., Блинов С.А. Синтез аминопиридинов в качестве ингибиторов кислотной коррозии стали // XV Международная научно-техническая конференция. Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии. Уфа – 2002. С.112.

57. Кириченко Г.Н., Ханов В.Х., Глазунова В.И., Кириченко В.Ю., Пташко О.А., Ибрагимов А.Г., Джемилев У.М. Синтез новых типов серо и фосфорфодержащих присадок к трансмиссионным маслам // XIII-Международная конференция по химии соединений фосфора (I ССРС- XIII). IV- Международный симпозиум по химии по применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений. “ Перебургские встречи” (ISPM-IV). Санкт-Петербург, Россия, 2002, с.296.
58. Кириченко Г.Н., Ханов В.Х., Глазунова В.И., Кириченко В.Ю., Пташко О.А., Ибрагимов А.Г., Джемилев У.М. Современные серо- и фосфорфодержащие присадки к трансмиссионным маслам // Региональный научно-практический семинар РФФИ “ Пути коммерциализации фундаментальных исследований в области химии для отечественной промышленности”. Казань – 2002, с.51.
59. Пташко О.А., Шангареев Т.Э., Селимов Ф.А., Джемилев У.М. Синтез норборненилпиридинов с участием металлокомплексных катализаторов // Состояние и перспективы развития органической химии в Республике”, Казахстан, Алматы- Шымкент. - 2002, с. 208.
60. Пташко О.А., Селимов Ф.А., Шангареев Т.Э., Джемилев У.М. Синтез дека-1Е, 4Е, 9-триенилпиридинов с участием металлокомплексных катализаторов // Международная конференция “ Состояние и перспективы развития органической химии в Республике”, Казахстан, Алматы- Шымкент. - 2002, с. 207.
61. Селимов Ф.А., Пташко О.А. Синтез пиридиновых оснований с участием металлокомплексных катализаторов // Международная конференция “ Состояние и перспективы развития органической химии в Республике”, Казахстан, Алматы- Шымкент. - 2002, с. 246-250.
62. Селимов Ф.А., Пташко О.А., Бугай Д.Е. Замещенные пиридиновые основания и их соли в качестве ингибиторов кислотной коррозии стали //Сборник ”Методы увеличения нефтеотдачи трудноизвлекаемых запасов”, выпуск 4, Уфа, 2003, Нефтеотдача, с. 174.
63. Хисаева Д.А., Селимов Д.Ф., Пташко О.А., Кунакова Р.В., Шестопал Я.Л., Тимофеев В.П. Влияние нитратных комплексов редкоземельных элементов на жизнедеятельность сульфатвосстанавливающих бактерий в нефтепромысловых средах // Сборник ”Методы увеличения нефтеотдачи трудноизвлекаемых запасов”, выпуск 4, Уфа-2003, Нефтеотдача, с.146.
64. Селимов Ф.А., Пташко О.А., Бугай Д.Е. Синтез пиридиновых оснований в качестве ингибиторов кислотной коррозии стали //XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Казань, 2003, с. 198.
65. Кириченко Г.Н., Глазунова В.И., Кириченко В.Ю., Пташко О.А., Ибрагимов А.Г., Джемилев У.М. “Синтез линейного димера α -метилстирола под действием фосфорсодержащих катализаторов”. V-Российская конференция с участием стран СНГ “Научные основы приготовления и технологии катализаторов “. IV- Российская конференция с участием стран СНГ “Проблемы дезактивации катализаторов”. Тезисы докладов. Новосибирск (Омск), 2004, с.193.

66. Кириченко Г.Н., Глазунова В.И., Кириченко В.Ю., Пташко О.А., Ибрагимов А.Г., Джемилев У.М. “Синтез несимметричных диалкилдисульфидов с применением катализаторов на основе третичных аминов (там же, с. 245).
67. Кириченко Г.Н., Ибрагимов А.Г., Глазунова В.И., Кириченко В.Ю., Пташко О.А., Джемилев У.М. “Универсальная смазочно-охлаждающая жидкость “Котэк” для обработки металлов и их консервации // I Всероссийская конференция “Химия для автомобильного транспорта”, Новосибирск, 2004, с.135.
68. Кириченко Г.Н., Ибрагимов А.Г., Глазунова В.И., Кириченко В.Ю., Пташко О.А., Джемилев У.М. “Новые высокоэффективные технологические смазки серии “Белан” для обработки металлов//Там же. С.131.//
69. Кириченко Г.Н., Ибрагимов А.Г., Глазунова В.И., Кириченко В.Ю., Пташко О.А., Джемилев У.М. “Противозадирная присадка “Тиолен” для трансмиссионных масел” // Там же. С.133.//
70. Кириченко Г.Н., Ибрагимов А.Г., Глазунова В.И., Кириченко В.Ю., Пташко О.А., Джемилев У.М. “Синтез аминотилированных триазолов-эффективных присадок к трансмиссионным маслам” // Там же. С.129. //
71. Кириченко Г.Н., Глазунова В.И., Пташко О.А., Ибрагимов А.Г., Джемилев У.М. “Каталитическая изомеризация метилфенолов // VII Межд. конф. по интенсификации нефтехим. процессов “Нефтехимия –2005”, Нижнекамск, 2005, с. 196.
72. Кириченко Г.Н., Глазунова В.И., Кириченко В.Ю., Пташко О.А., Ибрагимов А.Г., Джемилев У.М. Полифункциональные присадки к трансмиссионным маслам. II-ая Российская конференция “Актуальные проблемы нефтехимии”, Уфа, 2005, с. 185