УДК 547.821+615.322

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2019.3.11

**ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПИКОЛИНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ
КОМПЛЕКСОВ КУМАРИНОВ С *d*- И *f*-МЕТАЛЛАМИ
В ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ УСЛОВИЯХ**

© Л. Ф. Карамова*, Г. Г. Козлова, С. А. Онина, С. М. Усманов

Бакирский государственный университет,

Бирский филиал

Россия, Республика Башкортостан, 452453 г. Бирск, ул. Интернациональная, 10.

Тел.: +7 (982) 262 04 39.

*Email: l.tarko-sale@yandex.ru

*Особое внимание представляют комплексы кумаринов с переходными металлами как допустимые катализаторы. В данной работе представлены результаты анализа фотокалалитического синтеза 2-метилпиридина (пиколлина) под действием комплексов кумаринов с *d*- и *f*-металлами.*

Ключевые слова: кумарины, лиганды, фотоалкилирование, комплексообразователь, пиридин, пиколлин.

Введение

Кумарины – природные органические соединения, производные ортооксикоричной кислоты. В состав молекул кумаринов входит 9,10-бензо- α -пирон (ненасыщенный ароматический лактон цис-ортооксикоричной кислоты).

Содержание кумаринов в растениях находится в пределах от 0.2% до 3%, нередко достигая 5–6%.

Объекты и методы исследований. В научных трудах описывается несколько методик выделения кумаринов из растительного материала. Наиболее применяемой является методика Г. К. Никонова, основанная на выделении сухого растительного материала хлороформом [12].

В качестве объектов исследования были взяты растения: борщевик Сосновского (семейство Зонтичные), донник Лекарственный (семейство Бобовые). Алкилирование пиридинов, первичные алифатические спирты под действием солей *d*- и *f*-металлов: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, LaCl_3 .

Экспериментальная часть

Из литературного обзора известно, что в последнее время большой интерес представляют комплексы кумаринов с различными химическими элементами. Они обладают высокой биологической активностью и их флуоресцентные свойства используются как зонды [2–4].

Целью работы является: исследование фотокалалитического алкилирования пиридина с помощью первичных алифатических спиртов под действием комплексов *d*- и *f*-металлов с кумаринами, при облучении Hg-лампой.

Для обнаружения содержания кумаринов в растении борщевика Сосновского и донника Лекарственного, получали экстракты из высушенных стеблей. В состав токсичных фуранокумаринов входят такие кумарины, как бергаптен, ксантотоксин.

Полученные нами экстракты выбранных объектов растительного сырья были проанализированы методом хромато-масс спектрометрии.

Интенсивность хроматографических пиков в экстракте борщевика Сосновского – *Heracleum sosnowskyi* L. представлена на рис. 1.

По результатам рис. 1. следует, что методика Г. К. Никонова из экстракта борщевика Сосновского – *Heracleum sosnowskyi* L. позволяет выделить 7 производных кумарина. Относительная интенсивность пиков производных различна, наибольшая интенсивность приходится на бергаптен (метоксален).

Аналогичный вывод следует и из результатов, полученных при анализе экстракта донника Лекарственного – *Melilotus officinalis* L. Отличительной чертой является меньшее количество выделенных производных кумарина.

Известные методы избирательного синтеза 2-метилпиридина имеют значительные ограничения. Каталитические реакции синтеза α -пиколлина от дивинилацетилена или гидрофурилкарбинола с аммиаком возможны только при очень жестких условиях [5; 9].

Следовательно, на сегодняшний день актуально создание способа синтеза алкил замещенных пиридинов в мягких условиях с высоким выходом продуктов реакции.

К металлам, проявляющим в составе комплексов высокую каталитическую активность, в реакциях фотоалкилирования относятся ионы переходные металлов: Cu(II), Fe(III), Co(II), Hg(II) [2]. Однако, ртуть токсичный элемент. Ранее при исследовании фотокалалитической активности было обнаружено, что реакция идет с приемлемым выходом и большой конверсией пиридина в метилпиридин в присутствии токсичного нитрата ртути (II) [7–8].

Применение соединений ртути в соответствии с концепцией зеленой химии запрещено, поэтому нами разработан новый подход получения катализаторов на основе комплексов с нативными лигандами, которые получают из растительного материала, а именно кумаринов.

Рис. 1. Интенсивность пиков ионов в экстракте борщевика Сосновского – *Heracleum sosnowskyi* L. (I), %.

Рис. 2. Интенсивность пиков ионов в экстракте донника Лекарственного – *Melilotus officinalis* L. (I), %.

Показано, что наиболее эффективными с точки зрения указанных требований являются катализатор на основе железа (III) и меди (II) [3]. Подобное проявление каталитических свойств железа и меди связано с их электронным строением. Благодаря соразмеренному комплексу донорных и акцепторных свойств, эти комплексообразователи сравнительно легко вступают в реакции, обладающих достаточной реакционной способностью для дальнейшего продолжения каталитических циклов [1; 6; 11].

Для изучения эффективности полученного нами комплекса $\text{Co}^{\text{II}}-\text{Fe}$ и $\text{Co}^{\text{II}}-\text{Cu}$ выбрана модельная реакция фотокаталитического алкилирования пиридина с помощью первичных алифатических спиртов под действием комплексов переходных металлов с кумаринами.

Для выполнения исследования применяли приборную базу лаборатории экологического мо-

нитинга физико-химических загрязнений окружающей среды Бирского филиала БашГУ.

Модельная реакция проводилась в фотокаталитической установке Photo Catalytic Reactor Lelesil Innovative Systems с кварцевым реактором объемом 250 мл (фотохимический реактор типа Штрмейера с магнитной мешалкой). Применяемые реактивы имели квалификацию химически чистый.

В колбу фотохимического реактора помещали навеску комплексов солей d- и f- металлов, при постоянном перемешивании растворяли в этиловом спирте. К полученной светло-коричневой смеси внесли пиридин и 80 мг образца, содержащего смесь кумаринов, извлеченных ранее из *Heracleum sosnowskyi* L. по методике Г. К. Никонова. Источником ультрафиолетового излучения служила ртутная лампа низкого давления ДРТ-125-1. Свет достигал реакционной системы, термостатируемый при 25°C. Время проведения фотокаталитического процесса составило 240 мин.

Таблица

Влияние катализатора на фотокаталитическое алкилирование пиридина
под действием комплексов coum-Fe и coum-Cu

№ п/п	[Kt] Катализатор	R-OH	Конверсия пиридина, %	Соотношение	
				α	β
1.	Com- $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Et-OH	85	17	73
2.	Com- $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Et-OH	57	< 99	-
3.	LaCl_3	Et-OH	-	-	-

Для идентификации продукта реакции и определения количественного содержания применяли аппаратно-программный комплекс на базе хроматографов Хроматек-Кристалл 5000.1 и 5000.2 (Колонки Agilent Technologies 19091F-413 HP-FFAP, 30 mх 0.32 mm, 0.25 Micron; Analytical Science 30 mх 0.32 mm ID-BPS, 0.5 μm).

Результаты и их обсуждение

Общая схема процесса фотокаталитического алкилирования пиридина приведена на рис. 3

Рис. 3. Фотокаталитическое алкилирование пиридина с помощью первичных спиртов под действием комплексов coum-Fe и coum-Cu.

В качестве продуктов фотоалкилирования обнаружены 2-алкилпиридины (а) и 3-алкилпиридины (б). Влияние катализатора на конверсию исходного пиридина и выход продуктов алкилирования представлены в табл.

Выводы

Наибольшее каталитическое воздействие на конверсию исходного пиридина наблюдается для комплекса кумаринов с хлоридом железа (III) и достигает значения 85%. В случае комплекса кумаринов с хлоридом меди (II) выход пиколина составляет 99% (конверсия – 57%).

Таким образом, обнаружена новая реакция фотокаталитического алкилирования пиридина первичными алифатическими спиртами под действием комплексов *d*- и *f*-металлов с кумаринами при облучении лампой Hg.

ЛИТЕРАТУРА

1. Abramovitch R. A. and E. M. Smith, in R. A. Abramovitch, ed., Pyridine and Its Derivatives, Suppl. Part 2. Vol. 14. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1998.
2. Antropova I. G., Fenin A. A., Revina A. A. Radiation-chemical transformations of coumarins in organic solvents // High-energy chemistry. V. 41. 2007. P. 61–65.
3. Autrey D.; Choo J.; Laane J. J. Phys. Chem. A. 2005. 105, 10230.
4. Brindell M., Kulis E., Elmroth S. K.C. Lightinduced anticancer activity of $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$ complexes // J. Med. Chem. 2006. V. 48. P. 7298–7304.
5. Creaven B. S., Egan D. A., Kavanagh K., Mahon M. Synthesis and antimicrobial activity of copper (II) and silver (I) complexes of hydroxynitrocumarins // Polyhedron. 2005. V. 24. P. 949–957.
6. Curini M., Cravotto G., Giannone G. Chemistry and biological activity of natural and synthetic prenyloxycumarins // Curr. Med. Chem. 2006. V. 13. P. 199–222.
7. Гейтс Б., Кетцир Дж., Шуйт Г. Химия каталитических процессов. М.: Мир, 1999. 376 с.
8. Карпюк А. Д., Колосова Н. Д., Терехова М. И., Петров Э. С., Белецкая И. П. Эффект малых добавок PPh_3 и SnCl_2 в реакции карбонилирования нонена1, катализируемой PdCl_2 // ДАН СССР, 1994. №6. С. 1402–1405.
9. Катрицкий А., Лаговская Д. Химия гетероциклических соединений / пер. с англ. В. С. Володиной, под ред. А. Н. Коста. М.: ИЛ. 2002. 287 с.
10. Кузнецова Г. А. Природные кумарины и фурукумарины. Л.: Наука, 1967. 247 с.
11. Лебедев Н. Н., Манаков М. Н., Швеи В. Ф. Теория технологических процессов основного и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 2008. 478 с.
12. Никонов Г. К., Мануйлов Б. М. Основы современной фитотерапии. Изд-во Медицина, 2005. 520 с.

Поступила в редакцию 05.07.2019 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2019.3.11

**PHOTOCATALYTIC SYNTHESIS OF PICOLINES UNDER THE ACTION
OF COMPLEXES OF COUMARINS WITH D- AND F-METALS
IN ENVIRONMENTALLY SAFE CONDITIONS**

© L. F. Karamova*, G. G. Kozlova, S. A. Onina, S. M. Usmanov

*Bashkir State University, Birsk branch
10 Internatsionalnaya Street, 452453 Birsk, Republic of Bashkortostan, Russia.*

Phone: +7 (982) 262 04 39.

**Email: l.tarko-sale@yandex.ru*

In recent years, an increasing number of studies related to the development of methods for the synthesis of organic compounds with certain types of biological activity and a variety of drugs. These studies are mainly focused on heterocyclic systems containing nitrogen, oxygen, and sulfur atoms. The most well-known group of such biologically active substances are coumarins, the action of which is often manifested in minimal quantities. One of the characteristic pharmacological properties of coumarins is anticoagulant action preventing the formation of prothrombin in the blood and contributing to increased blood flow through the vessels. Many furocoumarins have photosensitizing activity, i.e. able to increase skin sensitivity to UV rays. In recent years, the interest is not the coumarins themselves, but their complexes with metals; the latter may have antimicrobial, cytotoxic, and antispasmodic activity. The coumarin complexes with transition metals are of particular interest as potential catalysts. This paper presents the results of a study of the photocatalytic synthesis of 2-methylpyridine (picoline) under the action of complexes of coumarins with d- and f-metals. The choice of such complexes with iron chloride (III) and copper chloride (II) and of chloride with lanthanum (III) as test catalysts is primarily associated with their photoactivity in oxidation reactions of primary aliphatic alcohols. The relevance of the work lies in the synthesis of picolines under the action of coumarin complexes with transition metal ions, which exhibit high biological activity and can be used in photocatalytic reactions. The novelty of the study and practical significance: coumarins isolated from natural sources were introduced in the complexes with d- and f-metals and their catalytic activity was tested in the reactions of photoalkylation.

Keywords: coumarins, ligands, photoalkylation, complexing agent, pyridine, picoline.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Abramovitch R. A. and E. M. Smith, in R. A. Abramovitch, ed., Pyridine and Its Derivatives, Suppl. Part 2. Vol. 14. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1998.
2. Antropova I. G., Fenin A. A., Revina A. A. High-energy chemistry. Vol. 41. 2007. Pp. 61–65.
3. Autrey D.; Choo J.; Laane J. J. Phys. Chem. A. 2005. 105, 10230.
4. Brindell M., Kulis E., Elmroth S. K.C. J. Med. Chem. 2006. Vol. 48. Pp. 7298–7304.
5. Creaven B. S., Egan D. A., Kavanagh K., Mahon M. Polyhedron. 2005. Vol. 24. Pp. 949–957.
6. Curini M., Cravotto G., Giannone G. Curr. Med. Chem. 2006. Vol. 13. Pp. 199–222.
7. Gates B., Katzer J., Shuit G. Khimiya kataliticheskikh protsessov [Chemistry of catalytic processes]. Moscow: Mir, 1999.
8. Karpyuk A. D., Kolosova N. D., Terekhova M. I., Petrov E. S., Beletskaya I. P. DAN SSSR, 1994. No. 6. Pp. 1402–1405.
9. Katritskii A., Lagovskaya D. Khimiya geterotsiklicheskih soedinenii [Chemistry of heterocyclic compounds] / per. s angl. V. S. Volodinoi, pod red. A. N. Kosta. Moscow: IL. 2002.
10. Kuznetsova G. A. Prirodnye kumariny i furokumariny [Natural coumarins and furocoumarins]. Leningrad: Nauka, 1967.
11. Lebedev N. N., Manakov M. N., Shvets V. F. Teoriya tekhnologicheskikh protsessov osnovnogo i neftekhimicheskogo sinteza [Theory of technological processes of basic and petrochemical synthesis]. Moscow: Khimiya, 2008.
12. Nikonov G. K., Manuilov B. M. Osnovy sovremennoi fitoterapii [Basics of modern herbal medicine]. Izd-vo Meditsina, 2005.

Received 05.07.2019.