

# СИНТЕЗ АРИЛМЕТИЛИДЕНПРОИЗВОДНЫХ ТРИМЕРА МАЛОНОНИТРИЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИЦЕЛЛЯРНОГО КАТАЛИЗА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

© 2020 г. А. Ю. Алексеева, Н. П. Дианов, Н. Н. Ященко, С. В. Житарь, И. Н. Бардасов\*

ФГБОУ ВО «Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова»,  
428015, Россия, г. Чебоксары, Московский пр. 15  
\*e-mail: bardasov.chem@mail.ru

Поступила в редакцию 20 декабря 2019 г.  
После доработки 02 января 2020 г.  
Принята к публикации 15 января 2020 г.

Калиевые соли арилметиленпроизводных тримера малонитрила были получены в результате взаимодействия ароматических альдегидов с тримером малонитрила в водной среде с использованием мицеллярного катализа. Исследование оптических свойств показало, что поглощение полученных солей в зависимости от заместителя располагается в диапазоне 313–436 нм. Обменные реакции с солями различных металлов показали, что синтезированные производные тримера малонитрила образуют с солями серебра трудно растворимые соединения.

**Ключевые слова:** тример малонитрила, мицеллярный катализ, реакция Кнёвенагеля, полициано-анионы.

**DOI:** 10.31857/S0514749220050067

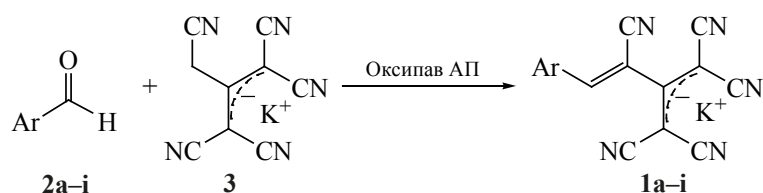
Полициано-анионы, содержащие 1,1,3,3-тетрацианопропенидный фрагмент, представляют большой интерес не только из-за их применения при создании материалов с термо- и фотохромными [1], полупроводниковыми [2] и магнитными свойствами [1, 3], катализаторов горения [4] и окислительно-восстановительных реакций [5], но и из-за их большого синтетического потенциала для синтеза различных пяти- и шестичленных гетероциклов [6–10]. В качестве исходных соединений для синтеза 1,1,3,3-тетрацианопропенов как правило выступают малонитрил [11] и тетрацианоэтилен [12, 13]. Ранее нами сообщалось о получении (*Z*)-4-арил-1,1,3-трициано-2-(дицианометил)-бут-3-ен-1-идов **1** [14] путем вовлечения ароматических альдегидов **2** в реакцию Кнёвенагеля с калиевой солью тримера малонитрила **3** [15].

Реакция Кнёвенагеля является одним из известных методов построения C–C связи и как правило,

ее проводят в среде органического растворителя с использованием кислотного или основного катализа. Современной тенденцией в области органического синтеза является замена органических растворителей на воду для уменьшения вредных выбросов в окружающую среду. Основную проблему использования воды – плохую растворимость в ней исходных соединений – удалось решить, используя различные ПАВ [16–18]. В данной работе нами предлагается использование водного раствора Оксипав АП (кокамидопропилдиметиламинооксида) для получения соединений **1** (схема 1), а также результаты исследования их оптических свойств. Выбор именно Оксипав АП был обусловлен тем, что данный ПАВ с успехом применялся ранее в схожих реакциях [19–21].

Реакцию проводили при комнатной температуре при интенсивном перемешивании. Как и в ранее опубликованных работах, при исполь-

Схема 1.



Ar = Ph (**a**), 2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**b**), 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**c**), 4-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**d**), 3-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**e**), 4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**f**), 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**g**), 3,4-(MeO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**h**), 4-HO-3-MeOC<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**i**).

зовании Оксипав АП добавление основного катализатора не требуется. Целевые *Z*-4-арил-2-(дицианометил)-1,1,3-трицианобут-3-ен-1-иды калия **1a-i** были выделены с выходом 82–95% после перекристаллизации в воде. Несмотря на хорошую растворимость тримера малонитрила **3** в воде, проведение реакции в отсутствие ПАВ, даже при добавлении органического основания, приводит к резкому уменьшению выходов соединений **1**. Кроме этого, при проведении реакции в среде водного раствора Оксипав АП удалось выделить соединения **1f, i** из альдегидов, получение которых по ранее опубликованной методике [14] приводила к сильному осмолению и низким выходам.

Структуры соединений **1a-i** были подтверждены с помощью ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии. Инфракрасные спектры показали полосы поглощения из-за сопряженной ци-

аногруппы при 2191–2212 см<sup>-1</sup> и C=C связей при 1564–1644 см<sup>-1</sup>. В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H присутствуют сигналы протонов арильных заместителей и протонов СН при 7.52–8.11 м.д. В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H неперекристаллизованных соединений **1** наблюдаются также сигналы, соответствующие *E*-изомеру, которые исчезают после перекристаллизации из воды, причем *E*-изомер не был обнаружен даже в фильтрате, что может говорить о протекании процессов изомеризации в ходе перекристаллизации.

Синтезированные соединения **1a-i** представляют собой кристаллические вещества от желтого до оранжевого цвета, хорошо растворимые в ацетонитриле, ДМСО и воде. Спектры поглощения соединений **1a-i** в воде представлены, в зависимости от природы заместителей в бензольном кольце, одним или двумя максимумами (см. таблицу, см. рисунок). Положение первого максимума,

#### Оптические свойства соединений **1**.

Соединение	$\lambda_{\text{абс}}$ , нм	$A_{\text{макс}}$	$\epsilon_{\text{макс}}$
<b>1a</b>	313	0.37424	37424
<b>1b</b>	314	0.13880	13880
<b>1c</b>	314	0.50270	50270
<b>1d</b>	315	0.23154	23154
	436	0.43196	43196
<b>1e</b>	309	0.26253	26253
<b>1f</b>	325	0.40249	40249
	322	0.20258	20258
<b>1g</b>	356	0.21229	21229
	318	0.14661	14661
<b>1h</b>	364	0.17715	17715
	322	0.13098	13098
<b>1i</b>	366	0.15499	15499

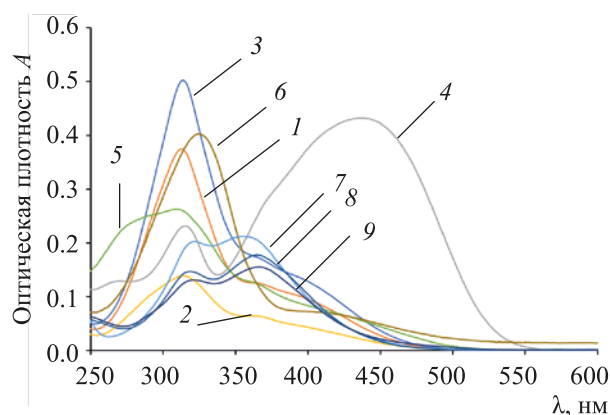
общего для всех соединений, практически не зависит от заместителей в бензольном кольце и располагается в области 320 нм. Положение второго максимума, напротив, находится в тесной связи с донорно-акцепторными свойствами заместителей в ароматическом кольце. Наличие электронодонорных групп приводит к батохромному сдвигу этого максимума, особенно сильное до 436 нм в случае соединения **1d**, замещенного диметиламиногруппой. Наличие акцепторных групп или заместителей с неявно выраженными донорными или акцепторными свойствами приводит к сдвигу максимума в сторону более коротких волн, так что оба максимума сливаются в один, обладающий высокой интенсивностью.

Предварительные исследования обменных реакций с солями различных металлов показали, что анионы соединений **1** дают с катионом серебра труднорастворимые соли **4** (схема 2).

Данное свойство требует дальнейшего изучения, так как может открыть доступ к новым нами хемосенсорам на ионы серебра.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры зарегистрированы на Фурье-спектрометре ФСМ-1202 (Россия) в тонком слое (суспензия в вазелиновом масле). Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  зарегистрированы на спектрометре Bruker DRX-500 (США) в  $\text{DMSO-}d_6$ , внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры записаны на приборе Finnigan MATINCOS-50 (ионизация ЭУ, 70 эВ) (США). Элементный анализ выполнен на СНН-анализаторе vario Micro cube (Германия). Спектры поглощения сняты на спектрофотометре Cary 60 (США). Спектры флуоресценции сняты на приборе Cary Eclipse (США). Температуры плавления определены на автоматическом приборе OptiMelt MPA100 (США). Контроль за ходом реакций и чистотой синтезированных соединений осуществлён методом ТСХ на пластинах Sorbfil ПТСХ-АФ-А-

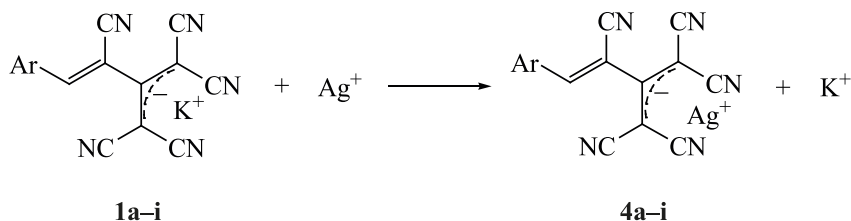


Спектры поглощения соединений **1**: **1a** – 1, **1b** – 2, **1c** – 3, **1d** – 4, **1e** – 5, **1f** – 6, **1g** – 7, **1h** – 8, **1i** – 9.

УФ, (элюент  $\text{EtOAc}$ , проявление УФ облучением, парами иода и термическим разложением). Тример малононитрила **3** был синтезирован из малононитрила по известной методике [15]. Ароматические альдегиды (99%), малононитрил (99%), Оксипав АП (30%, вода) являются коммерческими продуктами.

**Z-4-Фенил-2-(дицианометил)-1,1,3-трицианобут-3-ен-1-ид калия (1a)**. Смесь 0.106 г (1 ммоль) бензальдегида **2a**, 0.219 г (1 ммоль) калиевой соли тримера малононитрила **3** и 0.048 г (0.15 ммоль) Оксипав АП перемешивали в 5 мл воды в течение 5 ч. После окончания реакции (ТСХ) осадок отфильтровывали, промывали водой, перекристаллизовывали из воды. Выход 0.280 г (91%), т.пл. 267–268°C (разл.) {266–267°C (разл.) [14]}. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2192 (CN), 1599 (C=C), 1580 (C=C). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 7.56–7.60 м (3H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.85 с (1H, CH), 7.88–7.90 м (2H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 53.61, 105.22, 115.52, 116.00, 117.95, 129.68, 129.83, 132.55, 132.69, 152.39, 160.38. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 141 (7). Найдено, %: С 62.59; Н 2.03; N 22.72.  $\text{C}_{16}\text{H}_6\text{KN}_5$ . Вычислено, %: С 62.53; Н 1.97; N 22.79.  $M$  307.36.

Схема 2.



Соединения **1b**–**i** получали аналогично.

**Z-4-(2-Хлорфенил)-2-(дицианометилен)-1,1,3-трицианобут-3-ен-1-ид калия (1b).** Выход 88%, т.пл. 285–286°C (разл.) {283–284°C (разл.) [14]}. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2195 (CN), 1619 (C=C), 1589 (C=C). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 7.55–7.61 м (2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.65 д.д (1H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $J$  7.6,  $J$  1.5 Гц), 7.81 д.д (1H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $J$  7.3,  $J$  2.0 Гц), 7.95 с (1H, CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 53.41, 109.69, 114.77, 114.99, 117.40, 127.94, 129.21, 130.21, 130.79, 133.18, 133.82, 148.92, 158.70. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 141 (9). Найдено, %: С 56.33; Н 1.53; N 20.41.  $\text{C}_{16}\text{H}_5\text{ClKN}_5$ . Вычислено, %: С 56.22; Н 1.47; N 20.49.  $M$  341.80.

**Z-4-(4-Фторфенил)-2-(дицианометилен)-1,1,3-трицианобут-3-ен-1-ид калия (1c).** Выход 85%, т.пл. 283–284°C (разл.) {283–284°C (разл.) [14]}. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2193 (CN), 1644 (C=C), 1568 (C=C). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 7.43–7.47 м (2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.87 с (1H, CH), 7.96–8.00 м (2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 39.67, 53.14, 104.29, 115.04, 115.48, 116.53 ( $J$  23.0 Гц), 117.47, 128.72 д ( $\text{C}_{\text{аром}}$ ,  $J$  4.2 Гц), 132.11 д ( $\text{C}_{\text{аром}}$ ,  $J$  9.6 Гц), 150.71, 159.82, 163.95 д ( $\text{C}_{\text{аром}}$ ,  $J$  251.4 Гц). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 141 (15). Найдено, %: С 59.17; Н 1.59; N 21.45.  $\text{C}_{16}\text{H}_5\text{FKN}_5$ . Вычислено, %: С 59.07; Н 1.55; N 21.53.  $M$  325.35.

**Z-4-(4-Диметиламинофенил)-2-(дицианометилен)-1,1,3-трицианобут-3-ен-1-ид калия (1d).** Выход 82%, т.пл. 299–300°C (разл.) {296–297°C (разл.) [14]}. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2212 (CN), 2193 (CN), 1612 (C=C). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 3.05 с [ $6\text{H}$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ], 6.62 д (1H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $J$  9.1 Гц), 7.52 с (1H, CH), 7.84 д (2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $J$  9.1 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 39.48, 44.87, 52.15, 95.38, 111.51, 115.79, 117.97, 122.08, 123.80, 132.26, 152.05, 152.87, 163.54. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 141 (7). Найдено, %: С 61.79; Н 3.19; N 23.92.  $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{KN}_6$ . Вычислено, %: С 61.70; Н 3.16; N 23.98.  $M$  350.43.

**Z-4-(3-Нитрофенил)-2-(дицианометилен)-1,1,3-трицианобут-3-ен-1-ид калия (1e).** Выход 90%, т.пл. 268–269°C (разл.) {264–265°C (разл.) [14]}. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2194 (CN), 1614 (C=C). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 7.90 т (1H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $J$  8.0 Гц), 8.11 с (1H, CH), 8.29 д (1H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,

$J$  8.0 Гц), 8.42 д.д (1H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $J$  8.2,  $J$  2.1 Гц), 8.73 с (1H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 53.31, 107.57, 114.85, 114.91, 117.36, 123.52, 126.38, 131.08, 133.30, 135.10, 148.11, 149.73, 158.99. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 141 (11). Найдено, %: С 54.45; Н 1.37; N 24.00.  $\text{C}_{16}\text{H}_5\text{KN}_6\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 54.54; Н 1.43; N 23.85.  $M$  352.35.

**Z-4-(4-Нитрофенил)-2-(дицианометилен)-1,1,3-трицианобут-3-ен-1-ид калия (1f).** Выход 82%, т.пл. 121–122°C (разл.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2194, 2171 (C $\equiv$ N); 1585 (C=C). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 8.05–8.10 м (3H, CH,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 8.41 д (2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $J$  8.7 Гц). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 161 (12) [ $M - 217$ ] $^+$ , 133 (38) [ $M - 245$ ] $^+$ , 122 (27) [ $M - 256$ ] $^+$ . Найдено, %: С 54.42; Н 1.36; N 23.99.  $\text{C}_{16}\text{H}_5\text{KN}_6\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 54.54; Н 1.43; N 23.85.  $M$  352.35.

**Z-4-(4-Метоксифенил)-2-(дицианометилен)-1,1,3-трицианобут-3-ен-1-ид калия (1g).** Выход 95%, т.пл. 262–263°C (разл.) {263–264°C (разл.) [14]}. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2194 (CN), 1583 (C=C). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 3.85 с (3H,  $\text{OCH}_3$ ), 7.14 д (2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $J$  8.9 Гц), 7.73 с (1H, CH), 7.93 д (2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $J$  8.9 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 52.90, 55.56, 100.98, 114.76, 115.27, 116.12, 117.62, 124.72, 131.85, 151.49, 160.66, 162.48. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 141 (15). Найдено, %: С 60.60; Н 2.45; N 20.69.  $\text{C}_{17}\text{H}_8\text{KN}_5\text{O}$ . Вычислено, %: С 60.52; Н 2.39; N 20.76.  $M$  337.38.

**Z-4-(3,4-Диметоксифенил)-2-(дицианометилен)-1,1,3-трицианобут-3-ен-1-ид калия (1h).** Выход 93%, т.пл. 264–265°C (разл.) {264–265°C (разл.) [14]}. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2191 (CN), 1586 (C=C). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 3.80 с (3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.86 с (3H,  $\text{OCH}_3$ ), 7.17 д (1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $J$  8.5 Гц), 7.56 д.д (1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $J$  8.5,  $J$  2.1 Гц), 7.64 д (1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $J$  2.1 Гц), 7.70 с (1H, CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 53.31, 55.85, 56.22, 101.28, 112.14, 112.29, 115.76, 116.75, 118.11, 125.25, 125.53, 149.12, 152.34, 152.94, 161.17. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 141 (8). Найдено, %: С 58.99; Н 2.79; N 19.00.  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{KN}_5\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 58.84; Н 2.74; N 19.06.  $M$  367.41.

**Z-4-(4-Гидрокси-3-метоксифенил)-2-(дицианометилен)-1,1,3-трицианобут-3-ен-1-ид калия (1i).** Выход 90%, т.пл. 137–138°C (разл.). ИК

спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3500–3434 (ОН), 2198, 2184 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ); 1564 ( $\text{C}=\text{C}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 4.13 с (3H,  $\text{OCH}_3$ ), 7.25 д (1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $J$  8.3 Гц), 7.76 д.д (1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $J$  8.3,  $J$  1.5 Гц), 7.93–7.97 м (3H,  $\text{CH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 141 (18). Найдено, %: С 57.93; Н 2.19; N 19.96.  $\text{C}_{17}\text{H}_8\text{KN}_5\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 57.78; Н 2.28; N 19.82.  $M$  353.38.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование проведено в рамках гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых МК-2166.2019.3 (соглашение № 075-15-2019-383).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Dupouy G., Triki S., Marchivie M., Cosquer N., Gómez-García C. J., Pillet S., Bendeif E.-E., Lecomte C., Asthana S., Létard J.-F. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9358–9368. doi 10.1021/ic101038z
- Sekizaki S., Tada C., Yamochi H., Saito G. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2293–2302. doi 10.1039/b105340j
- Dupouy G., Marchivie M., Triki S., Sala-Pala J., Gómez-García C.-J., Pillet S., Lecomte C., Létard J.-F. *Chem. Comm.* **2009**, 3404–3406. doi 10.1039/b902339a
- Zhao D., Li J., Bi F., Yang Y., Gao X., Zhang W., Zhang G., Gao Z. *Z. Naturforsch. B Chem. Sci.* **2015**, *70*, 317–326. doi 10.1515/znb-2014-0251
- Liu Y., Tang L.-Z., Zhan S.-Z. *Inorg. Chem. Commun.* **2017**, *75*, 49–53. doi 10.1016/j.inoche.2016.12.003
- Grigor'ev A.A., Karpov S.V., Kayukov Ya.S., Belikov M.Yu., Nasakin O.E. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 6279–6281. doi 10.1016/j.tetlet.2015.09.130
- Khil A.M., Kaminskii V.A., Slabko O.Yu., Kachanov A.V., Gerasimenko A.V. *J. Heterocycl. Chem.* **2014**, *52*, 688–691. doi 10.1002/jhet.2157
- Карпов С.В., Каюков Я.С., Бардасов И.Н., Каюкова О.В., Ершов О.В., Насакин О.Е. *ЖОрХ.* **2011**, *47*, 412–414. [Karpov S.V., Kayukov Y.S., Bardasov I.N., Kayukova O.V., Ershov O.V., Nasakin O.E. *Russ. J. Org. Chem.* **2011**, *47*, 405–407.] doi 10.1134/s1070428011030134
- Карпов С.В., Каюков Я.С., Бардасов И.Н., Ершов О.В., Насакин О.Е., Каюкова О.В. *ЖОрХ.* **2011**, *47*, 1144–1146. [Karpov S.V., Kayukov Y.S., Bardasov I.N., Ershov O.V., Nasakin O.E., Kayukova O.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2011**, *47*, 1161–1164.] doi 10.1134/s1070428011080070
- Карпов С.В., Каюков Я.С., Бардасов И.Н., Каюкова О.В., Липин К.В., Насакин О.Е. *ЖОрХ.* **2011**, *47*, 1467–1472. [Karpov S.V., Kayukov Y.S., Bardasov I.N., Kayukova O.V., Lipin K.V., Nasakin O.E. *Russ. J. Org. Chem.* **2011**, *47*, 1492–1497.] doi 10.1134/s107042801110006x
- Kaminskii V.A., Slabko O.Y., Kachanov A.V., Buhvetskii B.V. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 139–140. doi 10.1016/S0040-4039(02)02509-1
- Luo S.-P., Peng Q.-X., Liu J., Zhan S.-Z. *Polyhedron.* **2018**, *139*, 44–49. doi 10.1016/j.poly.2017.10.010
- Middleton W.J., Little E.L., Coffman D.D., Engelhardt V.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2795–2806. doi 10.1021/ja01544a055
- Bardasov I.N., Alekseeva A.U., Tafeenko V.A., Ershov O.V. *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 4003–4005. doi 10.1016/j.tetlet.2017.09.012
- Kelly R.B., Slomp G., Caron E.L. *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 1036–1038. doi 10.1021/jo01015a020
- Vashishtha M., Mishra M., Shah D.O. *Green Chem.* **2016**, *18*, 1339–1354. doi 10.1039/c5gc01966d
- Ershov O.V., Bardasov I.N., Alekseeva A.Y., Ievlev M.Y., Belikov M.Y. *Russ. J. Org. Chem.* **2017**, *53*, 1025–1029. doi 10.1134/s1070428017070107.
- Vashishtha M., Mishra M., Shah D.O. *Appl. Catal. Gen.* **2013**, *466*, 38–44. doi 10.1016/j.apcata.2013.06.015.
- Бардасов И.Н., Алексеева А.Ю., Ершов О.В. *ЖОрХ.* **2017**, *53*, 1253–1254. [Bardasov I.N., Alekseeva A.Yu., Ershov O.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2017**, *53*, 1270–1271.] doi 10.1134/s107042801708019x.
- Безгин Д.А., Ершов О.В., Иевлев М.Ю., Беликов М.Ю., Бардасов И.Н. *ЖОрХ.* **2018**, *54*, 1092–1094. [Bezgin D.A., Ershov O.V., Ievlev M.Y., Belikov M.Y., Bardasov I.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2018**, *54*, 1100–1102.] doi 10.1134/s1070428018070217.
- Бардасов И.Н., Алексеева А.Ю., Безгин Д.А., Ершов О.В. *ЖОрХ.* **2018**, *54*, 1825–1826. [Bardasov I.N., Alekseeva A.Y., Bezgin D.A., Ershov O.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2018**, *54*, 1839–1841.] doi 10.1134/s1070428018120187.

# Synthesis of Arylmethylidene Derivatives of the Malononitrile Trimer Using Micellar Catalysis and the Study of Their Optical Properties

A. U. Alekseeva, N. P. Dianov, N. N. Yaschenko, S. V. Zhitar, and I. N. Bardasov\*

*I.N. Ul'yanov Chuvash State University, 428015, Russia, Cheboksary, Moskovskii pr. 15*

*\*e-mail: bardasov.chem@mail.ru*

Received December 20, 2019; revised January 2, 2020; accepted January 15, 2020

The potassium salts of arylmethylidene derivatives of the malononitrile trimer were obtained as a result of reactions of aromatic aldehydes with the malononitrile trimer in an aqueous medium using micellar catalysis. The study of optical properties showed that the absorption of the obtained salts, depending on the substituent, is in the range of 313–436 nm. Exchange reactions with various metal salts showed that the synthesized derivatives of the malononitrile trimer form difficultly soluble compounds with silver salts.

**Keywords:** malononitrile trimer, micellar catalysis, Knoevenagel reaction, polycyano-anions