

На правах рукописи

**АНДРИЕВСКИЙ**  
**Александр Михайлович**

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ  
ПОЛИНИТРОСОЕДИНЕНИЙ**

02.00.03 – Органическая химия

**Автореферат**

Диссертация на соискание ученой степени  
доктора химических наук

**Москва 2012**

Работа выполнена в Государственном научном центре «Научно-исследовательский институт органических полупродуктов и красителей» (ФГУП ГНЦ «НИОПИК»)

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
Москва Виктор Владимирович,  
РХТУ им. Д.И. Менделеева

доктор химических наук, профессор  
Шевелев Святослав Аркадьевич,  
ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН

доктор химических наук, профессор  
Штейнгарц Виталий Давидович,  
ИОХ им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

Ведущая организация: Химический факультет Московского Государственного университета имени М.В. Ломоносова

Защита состоится 30 марта 2012 г. на заседании диссертационного совета  
Д 212.204. 04 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл.,  
д. 9) в \_\_\_ в конференц-зале.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре  
РХТУ им. Д.И. Менделеева.

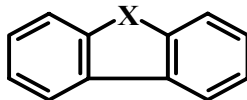
Автореферат диссертации разослан \_\_\_\_\_ 20\_\_\_\_ г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
Д 212.204.04

Кондратова Н.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Основными объектами исследования служили нитросоединения трехядерных систем, в которых два связанных бензольных кольца, включены мостиковым фрагментом **X** в жесткую структуру флуоренона (**а**), фенантренхинона (**б**), дибензпиранона (**в**), фенантридинона (**г**), а также производные четырехядерных систем, содержащих два пиранонового цикла: 4,9- и 4,10-диоксапирендионов. Все эти системы связаны взаимными превращениями с производными бифенила и друг с другом.



**X = CO (а), CO-CO (б), CO-O (в), CO-NH (г)**

Некоторые из соединений данной группы обладают биологической и лекарственной активностью. Три- и тетранитрофлуореноны широко применяются как эффективные сенсibilизаторы для электрофотографии (ксерографии), которая лежит в основе работы копировальных аппаратов и лазерных принтеров. Представляло интерес осуществить синтез полинитросоединений и изучить их специфические свойства, обусловленные накоплением нитрогрупп в ароматической молекуле: тенденцию к образованию комплексов с переносом заряда, активность по отношению к нуклеофильным и степень инертности по отношению к электрофильным агентам, пространственную конфигурацию, вызванную стерическими напряжениями, и ее влияние на реакционную способность.

**Целью настоящей работы были:**

- Синтез ранее неизвестных полинитросоединений выбранных полициклических и гетероциклических систем;
- Изучение реакций нуклеофильного замещения и нуклеофильного присоединения синтезированных полинитросоединений;
- Изучение реакций гетероциклизации;
- Исследование возможностей электрофильного замещения в сильно дезактивированных ароматических соединениях;

Получение монокристаллов полинитросоединений для рентгеноструктурного анализа с целью определения взаимосвязи пространственного строения с реакционной способностью;

Изыскание высокоэффективных сенсibilизаторов для электрофотографии, высокопрочных пигментов, промежуточных продуктов для красителей, разработка технологичных методов их синтеза.

**Научная новизна и практическое значение.**

Разработаны препаративные методы синтеза полинитрозамещенных флуоренона, 9,10-фенантренхинона, 2-карбоксибифенила, 6Н-дibenzo[b,d]-пиран-6-она, 6(5Н)фенантридинона, 4,9- и 4,10-диоксапирендионов с оптимизацией процессов нитрования.

Показано, что нитрование гетероциклических систем 6Н-дibenzo[b,d]-пиран-6-она, 4,10-диоксапирендиона и 6(5Н)фенантридинона в серной кислоте приводит к вицинальным нитросоединениям, в которых три нитрогруппы занимают соседние пространственно затрудненные положения одного и того же бензольного кольца.

Найден новый тип циклизации, при котором тетра- и пентанитрозамещенные 2-карбоксибифенила при нагревании в полярном апротонном растворителе превращаются в динитро- или тринитро-1-карбоксидибензофураны, в то время как соединения с меньшим числом нитрогрупп переходят в нитропроизводные 6Н-дibenzo[b,d]пиран-6-она.

Установлена региоселективность замещения нитрогрупп в три- и тетранитрофлуорено-

нах при действии O-, N- и S-нуклеофилов, синтезированы соответствующие моно- и дизамещенные. Опираясь на данные рентгеноструктурного анализа сделано заключение о том, что региоселективность определяется главным образом стерическими факторами.

Выявлена способность полинитропроизводных 9,10-фенантренхинона к присоединению O- и C-нуклеофилов по одной или двум карбонильным группам в полярных апротонных растворителях.

Выращены монокристаллы более 40 синтезированных полинитросоединений. Методом рентгеноструктурного анализа определена геометрия молекул, включая углы поворота, валентные углы и длины связей. Обсуждена взаимосвязь конформаций молекул и реакционной способности.

Найден новый метод электрофильного бромирования полинитросоединений и других сильно дезактивированных ароматических систем при действии брома в присутствии азотной кислоты или некоторых других окислителей в концентрированной серной кислоте.

Установлено, что сильно дезактивированные ароматические соединения в бромирующей системе, содержащей азотную кислоту, практически исключительно бромируются, тогда как умеренно дезактивированные - нитруются. Основываясь на этом, предложены схемы синтеза, объединяющие нитрование и бромирование в одну препаративную стадию.

Найдено, что бромирование соединений, содержащих сильный электроноакцептор - аммонийную группу, являющуюся обычно *мета*-ориентантом, направляется в серной кислоте в присутствии гидросульфата нитрозония в *пара*-положение. Выдвинута гипотеза о ион-радикальном механизме реакции.

Разработана технология и выпущены опытные партии эффективных сенсibilизаторов электрофотографических слоев на основе полинитропроизводных флуоренона, 6(5H)фенантридинона и 2-карбоксибифенила, высокопрочных азопигментов на основе производных 6(5H)фенантридинона, бромсодержащих промежуточных продуктов для дисперсных и кислотных красителей.

**Публикации и апробация.** По материалам работы опубликовано 54 статьи в журналах, рекомендуемых ВАК для публикаций основных результатов диссертации, получено более 25 авторских свидетельств и патентов, сделаны доклады на конференциях и совещаниях, тезисы которых опубликованы.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация, насчитывающая 256 страниц, состоит из пяти глав, первая из которых посвящена синтезу и строению ароматических полинитросоединений, вторая – их реакциям с нуклеофильными агентами, третья – новому методу бромирования сильно дезактивированных аренов, четвертая – прикладным аспектам исследования, пятая – описанию эксперимента; в приложении приведены рисунки, отражающие строение 42 синтезированных соединений по данным рентгеноструктурного анализа.

Автор выражает глубокую признательность своим научным консультантам, член-корреспондентам РАН Ворожцову Г.Н. и Дюмаеву К.М. за активный интерес к работе, поддержку и сотрудничество.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1. СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ПОЛИНИТРОСОЕДИНЕНИЙ

#### 1.1. Нитросоединения флуоренона, 9,10-фенантренхинона и бифенила

Известные способы получения сенсibilizаторов для электрофотографии: 2,4,7-тринитрофлуоренона (1) и 2,4,5,7-тетранитрофлуоренона (2), нитрованием флуоренона характеризовались большим расходом серной и азотной кислот, высокой температурой проведения процесса нитрования и невысоким выходом целевых продуктов вследствие деструкции при высокотемпературном нитровании. Нами разработана более эффективная технология, включающая нитрование флуорена в мягких условиях с последующим окислением, обеспечивающая высокие выходы соединений 1 и 2 при меньшем расходе реагентов.

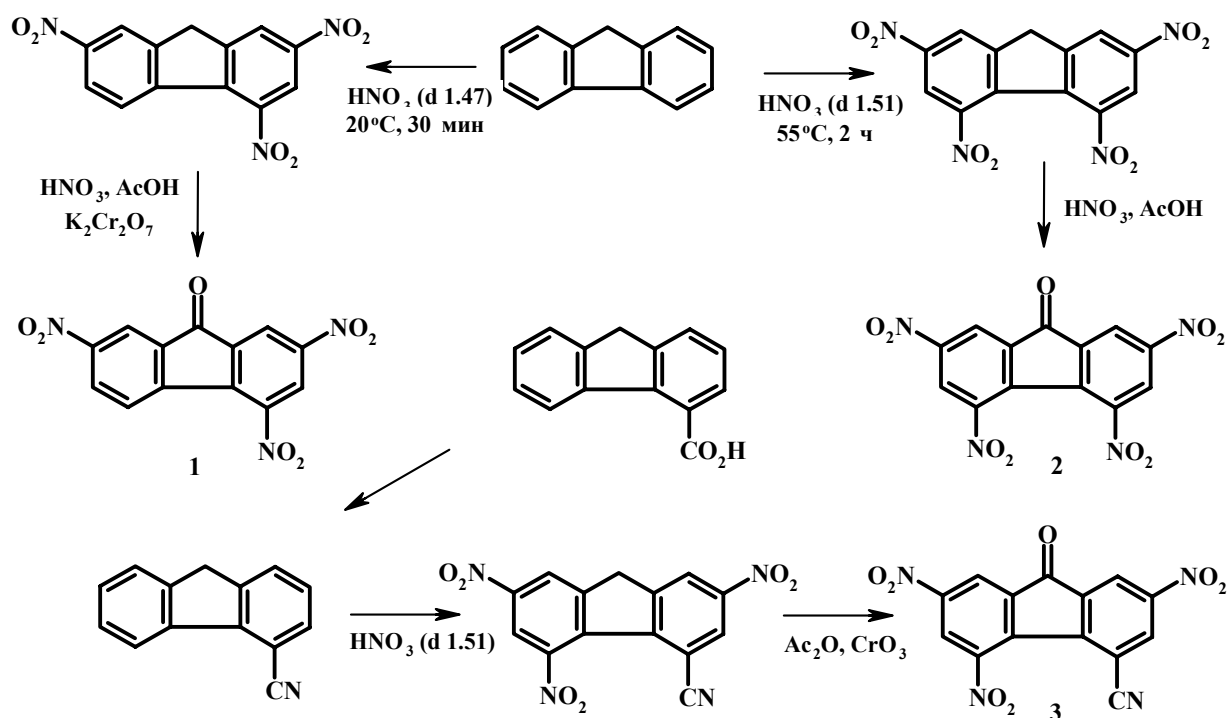


Схема 1

Синтез осуществлялся нитрованием флуорена с последующим окислением. Нитрование флуорена в мягких условиях ( $\text{HNO}_3$   $d=1.47$ ,  $20^\circ\text{C}$ , 30 мин) приводит к 2,4,7-тринитрофлуорену, в более жестких условиях ( $\text{HNO}_3$   $d=1.51$ ,  $55^\circ\text{C}$ , 2 ч) – к 2,4,5,7-тетранитрофлуорену. Последний окисляется в флуоренон 2 при кипячении в смеси азотной и водной уксусной кислот, для превращения в флуоренон 1 тринитрофлуорена, окисляемого труднее, необходимо добавление бихромата. По сходной схеме синтезирован 2,5,7-тринитро-4-цианофлуоренон (3) нитрованием 4-цианофлуорена азотной кислотой ( $d=1.51$ ) с последующим окислением хромовым ангидридом в уксусном ангидриде (схема 1).

Реакционная способность полинитрофлуоренонов, имеющих несколько потенциальных реакционных центров, зависит от многих факторов, в том числе от конформации субстрата. В этой связи методом рентгеноструктурного анализа (РСА) исследовано молекулярное строение серии нитрофлуоренонов, включая 2,4,5-тринитрофлуоренон и тетранитрофлуоренон 2.

Нитрогруппы, находящиеся в стерически затрудненных положениях 4 и 5, повернуты в одну сторону вокруг связи C-N, образуя значительные углы (от  $27$  до  $41^\circ$ ) с примыкающими бензольными кольцами (рис 1). Из-за больших углов поворота нитрогрупп ослабляется сопряжение с  $\pi$ -системой кольца, что приводит к ослаблению их электроноакцепторного влияния. Этим, в частности, объясняется тот факт, что композиции на основе поли-N-

винилкарбазола и поли-N-эпоксипропилкарбазола с 2,4,5-тринитрофлуореноном имеют светочувствительность в электрофотографическом режиме в 1,5-2 раза меньшую, чем аналогичные композиции с 2,4,7-тринитрофлуореноном (1).

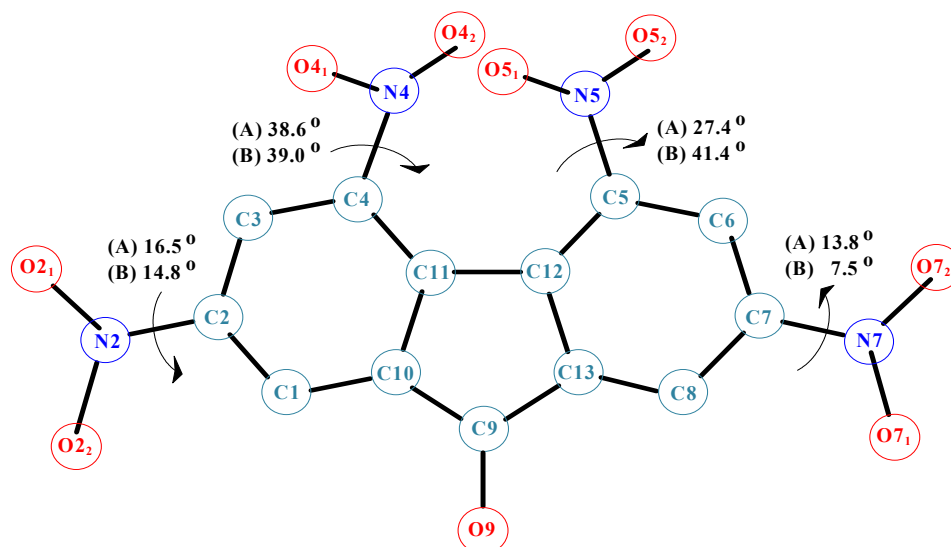


Рис. 1. Конформация 2,4,5,7-тетранитрофлуоренона (2)

Замена нитрогруппы в положении 4 на цианогруппу приводит к тому, что угол поворота нитрогруппы в положении 5 молекулы 2,5,7-тринитро-4-цианофлуоренона (3) приобретает наибольшую для данного ряда величину –  $50.7^\circ$ . Причина заключается в том, что жестко закрепленная линейная цианогруппа, в отличие от нитрогруппы, не обладает возможностью свободного вращения. Поэтому в снятии стерического напряжения принимает участие только нитрогруппа. Вследствие перегруженности молекул электроноакцепторными заместителями и наличием нитрогрупп в положениях 4 и 5 плоскость флуоренового ядра приобретает пропеллерообразную конформацию в молекулах 2,4,5-тринитрофлуоренона (1) и 2,4,5,7-тетранитрофлуоренона (2).

Наряду с нитрофлуоренонами изучены нитросоединения 9,10-фенантрехинона, 2-карбокси- и 2,2'-дикарбоксибифенила, связанные с нитрофлуоренонами взаимными превращениями. 2,7-Динитро-9,10-фенантрехинон (4) и 2,4,7-тринитро-9,10-фенантрехинон (5) получены нитрованием 9,10-фенантрехинона известным способом. При обработке 9,10-фенантрехинона нитрующей смесью при  $140^\circ\text{C}$  наряду с соединением 5 выделены 2-карбоксибифенилы 6 и 8 (схема 2).

При исследовании нитрования 2-карбоксибифенила найдены условия, позволяющие ввести в молекулу более трех нитрогрупп. Ранее были известны только моно-, ди- и тринитрозамещенные 2-карбоксибифенилы. 2',4,4',6'-Тетранитро-2-карбоксибифенил (6) может быть получен в чистом виде с хорошим выходом нитрованием 2-карбоксибифенила нитрующей смесью при  $120^\circ\text{C}$  с последующей перекристаллизацией из уксусной кислоты или переосаждением из водного щелочного раствора для удаления примесей 2,4,5,7-тетранитрофлуоренона (2) и 2,2',4,4'-тетранитробифенила. При повышении температуры нитрования до  $140^\circ\text{C}$  помимо тетранитросоединения 6 выделен 2',4,4',6,6'-пентанитро-2-карбоксибифенил (7). При еще более высокой температуре появляются примеси 2,2',4,4',6-пентанитробифенила и 2,2',4,4',6,6'-гексанитробифенила в результате декарбоксилирования (схема 2).

Нитрование 2,2'-дикарбоксибифенила при  $180^\circ\text{C}$  приводит к смеси пентанитро-2-карбоксибифенила и тетранитро-2,2'-дикарбоксибифенила 8. При нагревании тетранитро-2-карбоксибифенила 6 в 60%-ном олеуме происходят циклизация и декарбоксилирование с образованием тетранитрофлуоренона 2 и тетранитробифенила. При обработке пентанитро-2-

карбоксибифенила **7**, где циклизация невозможна, в тех же условиях наблюдается только декарбоксирование с превращением в пентанитробифенил (выход 60-70%).

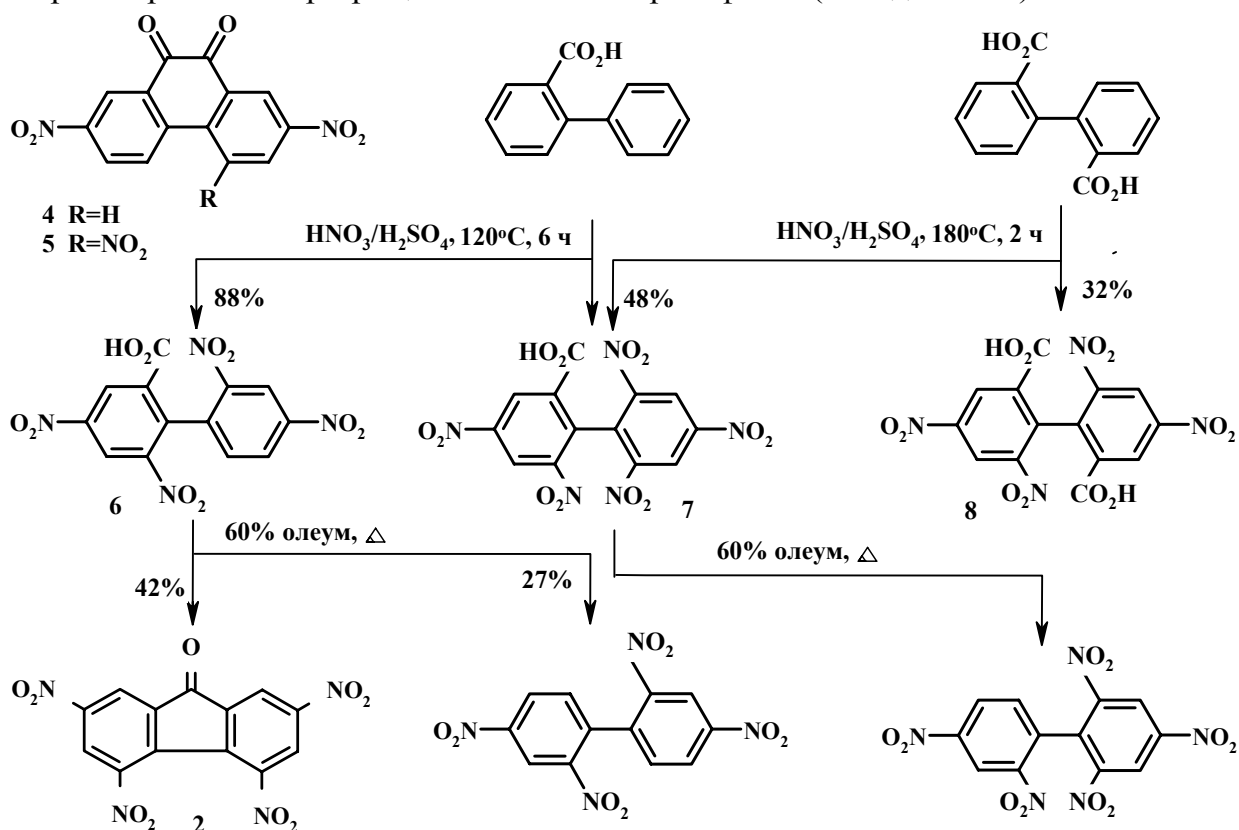


Схема 2

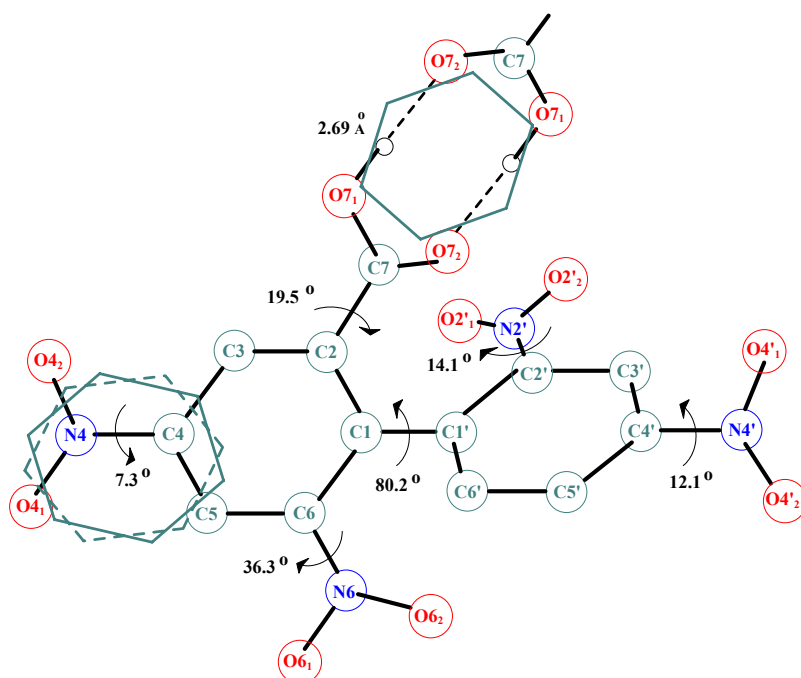
Для исследований методом РСА выращены монокристаллы или кристаллосольваты одиннадцати нитропроизводных 2-карбокси- и 2,2'-дикарбоксибифенилов медленным испарением растворов. Определены геометрические параметры: длины ковалентных и межмолекулярных водородных связей, валентные углы и углы поворота. Конформацию молекул характеризуют двугранные углы между фенильными кольцами, углы изгиба системы бифенила и углы поворота *орто*-COOH и *орто*-NO<sub>2</sub>-групп относительно плоскости циклов. Величина двугранного угла весьма значительна вследствие пространственного отталкивания *о,о'*-групп, достигая, например, в 2',4,4',6-тетранитро-2-карбоксибифениле 80.2° (рис. 2).

## 1.2. Нитросоединения дибензопиранона, 4,9- и 4,10-диоксапирендионов

Из литературы известно, что при нагревании нитрозамещенных 2-карбокси- и 2,2'- или 2,6-дикарбоксибифенила в полярных апротонных растворителях протекает реакция внутримолекулярного нуклеофильного замещения *орто*-нитрогрупп с образованием производных трициклической системы дибензо[*b,d*]пирана или тетрациклической системы диоксапирена.

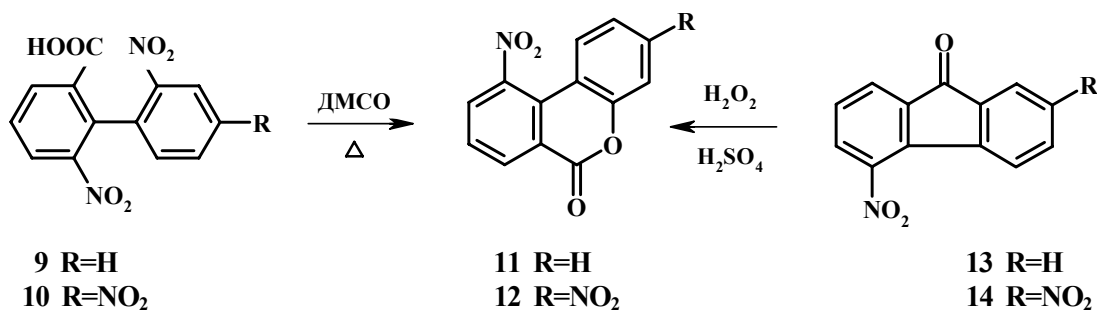
2',6-Динитро- (**9**) и 2',4',6-тринитро-2-карбоксибифенил (**10**) при нагревании в ДМСО за 40 мин превращаются в 10-нитро-6Н-дибензо[*b,d*]пиран-6-он (**11**) и 3,10-динитро-6Н-дибензо[*b,d*]пиран-6-он (**12**) соответственно с выходом 80-85%. Строение дибензопиранонов **11** и **12** доказано встречным синтезом из 4-нитро- (**13**) и 2,5-динитрофлуоренона (**14**) соответственно окислением пероксидом водорода в серной кислоте по реакции Байера-Виллигера (схема 3).

Можно было предполагать, что неописанные ранее нитрозамещенные 2-карбоксибифенила, содержащие более трех нитрогрупп, будут также циклизироваться в соединения 6Н-дибензо[*b,d*]пиран-6-она.



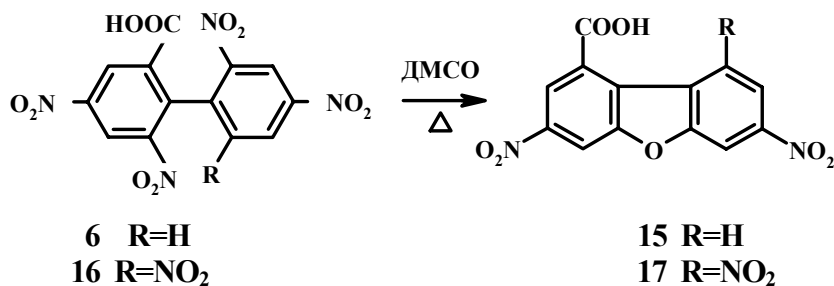
**Рис. 2.** Геометрия молекулы 2',4,4',6-тетранитро-2-карбоксибифенила (**6**)  
(в кристаллосольвате с бензолом)

Однако, при нагревании 2',4,4',6-тетранитро-2-карбоксибифенила (**6**) в ДМСО вместо ожидаемого 3,8,10-тринитро-6Н-дibenзо[b,d]пиран-6-она было выделено соединение, оказавшееся 1-карбокси-3,7-динитродибензофураном (**15**) (выход 78%). Нагревание 2',4,4',6,6'-пентанитро-2-карбоксибифенила (**16**) в ДМСО привело к получению 1-карбокси-3,7,9-тринитродибензофурана (**17**) с выходом 70% (*Схема 4*). Те же соединения образуются в ДМФА и ГМФТА.



*Схема 3*

Структура дибензофурана однозначно установлена рентгеноструктурным анализом монокристалла комплекса карбоксидибензофурана **15** с ГМФТА состава 1:1, изолированного при медленном испарении раствора после нагревания тетранитропроизводного **6** в ГМФТА.

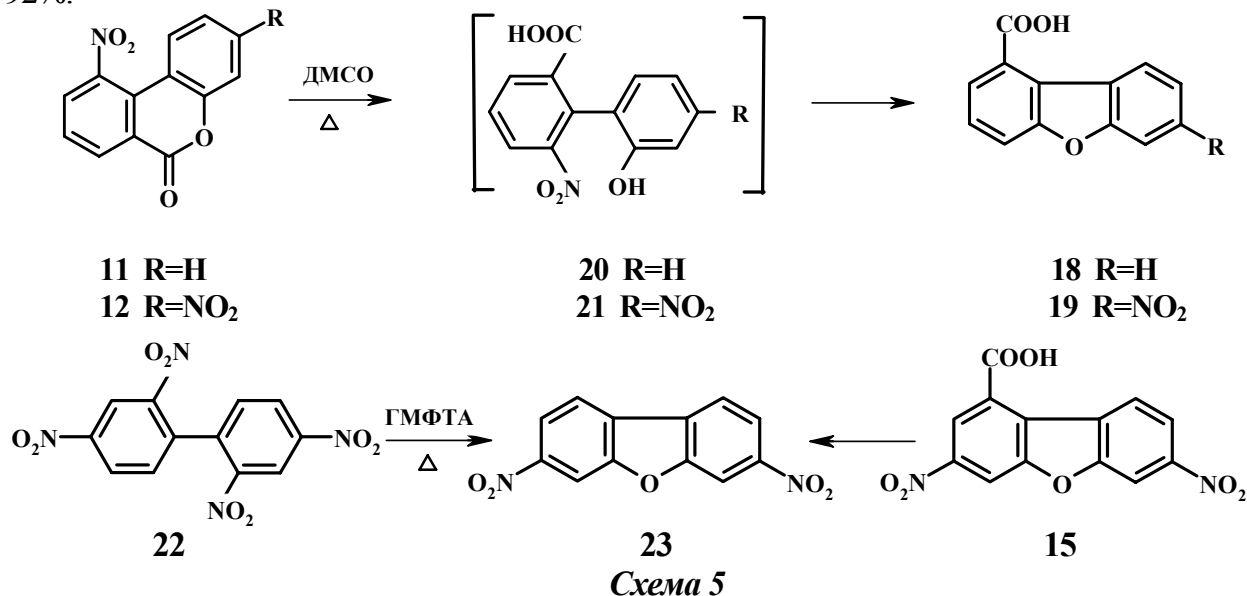


*Схема 4*

Превращение нитро-2-карбоксибифенилов в дибензофураны протекает путем первоначальной циклизации в дибензопираноны, гидролитического раскрытия лактонного цикла и по-



следующей внутримолекулярной атаки *орто*-нитрогруппы гидроксильной группой в 6'-гидроксинитро-2-карбоксибифенилах. С увеличением числа нитрогрупп тенденция к их замещению при атаке нуклеофила значительно возрастает. Мононитро- и динитрозамещенные дибензопираноны **11**, **12** переходят в дибензофураны **18**, **19** с большим трудом, при длительном нагревании в ДМСО и с низким выходом порядка 35-42%, тогда как 3,8,10-тринитро-6Н-дибензо[*b,d*]пиран-6-он, синтезированный из 2,4,7-тринитрофлуоренона (**1**) по реакции Байера-Виллигера, при нагревании в ДМСО легко превращается в дибензофуран **15** с выходом 90-92%.



Превращение осуществляется в результате гидролитического раскрытия лактонного цикла за счет воды, содержащейся в растворителе, и последующей внутримолекулярной нуклеофильной атаки *орто*-нитрогруппы гидроксильной группой в 6'-гидрокси-2-карбоксибифенилах **20**, **21** (схема 5). Альтернативный маршрут заключается в межмолекулярном замещении нитрогруппы гидроксигруппой без промежуточного замыкания лактонного кольца. Такая возможность вытекает из факта получения 3,7-динитродибензофурана (**23**) при нагревании в ГМФТА 2,2',4,4'-тетранитробифенила (**22**), не содержащего карбоксигруппы. Встречно соединение **23** синтезировано декарбоксилированием 1-карбокси-3,7-динитродибензофурана (**15**).

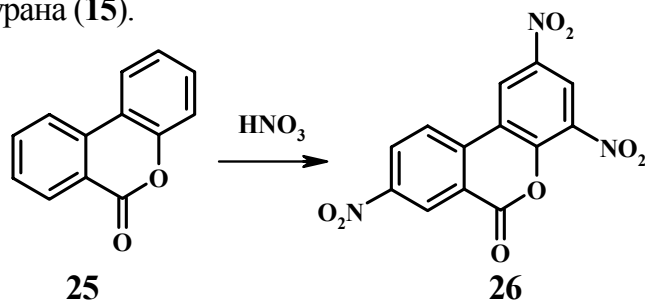


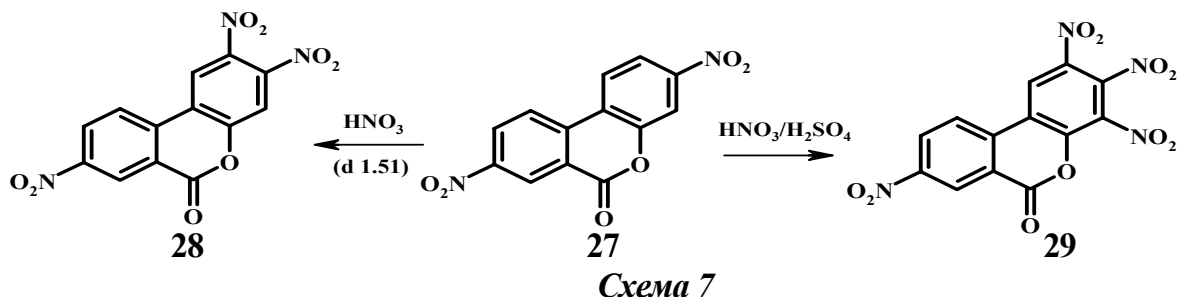
Схема 6

При взаимодействии 6Н-дибензо[*b,d*]пиран-6-она (**25**) с дымящей HNO<sub>3</sub> при нагревании или нитрующей смесью при комнатной температуре с выходом 80-85% образуется 2,4,8-тринитро-6Н-дибензо[*b,d*]пиран-6-он (**26**) (схема 6). Положение нитрогрупп доказывается синтезом этого же соединения при нитровании 2-, 4- и 8-мононитрозамещенных 6Н-дибензо[*b,d*]пиран-6-она и спектрами ЯМР <sup>1</sup>H.

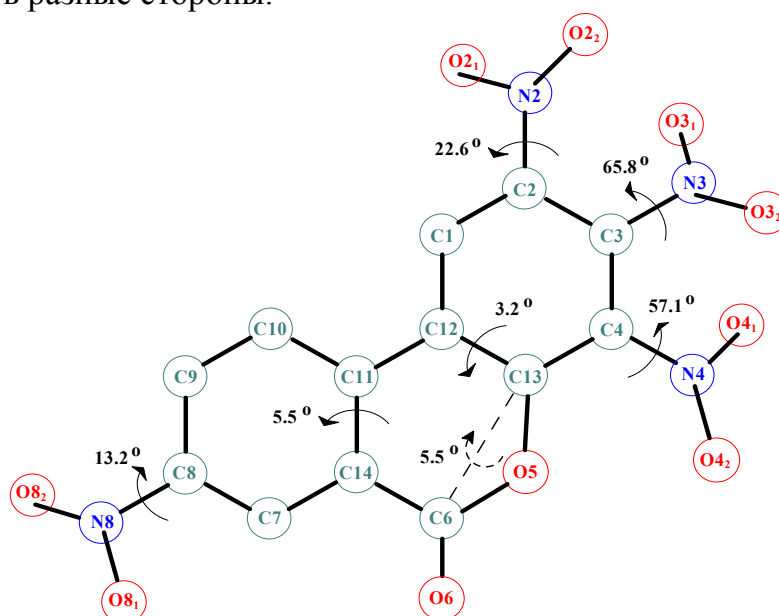
При обработке 3,8-динитро-6Н-дибензо[*b,d*]пиран-6-она **27** азотной кислотой (d=1.51) в молекулу вступает еще одна нитрогруппа с образованием 2,3,8-тринитро-6Н-

дibenzo[b,d]пиран-6-она (**28**), а при обработке нитрующей смесью при 160°C - две нитрогруппы с образованием 2,3,4,8-тетранитро-6Н-дibenzo[b,d]пиран-6-она (**29**) (схема 7).

Вицинальное размещение двух нитрогрупп в положениях 2,3 и трех нитрогрупп в положениях 2,3,4 бензольного кольца неожиданно из-за значительных стерических напряжений. Такая ориентация обусловлена, очевидно, активирующим влиянием атома кислорода гетероцикла, примыкающего к бензольному кольцу.



Строение соединений **28** и **29** (рис. 3) установлено на основании данных РСА. Монокристаллы соединения **28** выращены в двух модификациях: моноклинной из ацетона и ромбической из уксусной кислоты. Стерические затруднения приводят к значительному развороту плоскости NO<sub>2</sub>-групп в положениях 2, 3 и 4 относительно плоскости бензольного кольца. Углы поворота в молекуле **29** составляют 22.6°, 65.8° и 57.1° соответственно. С увеличением угла поворота уменьшается степень сопряжения, удлиняются связи C-N, уменьшается плоскостность NO<sub>2</sub>-группы. Другим следствием стерических препятствий является отклонение связей C-N от плоскости кольца в положениях 2 и 3, направленное в разные стороны.

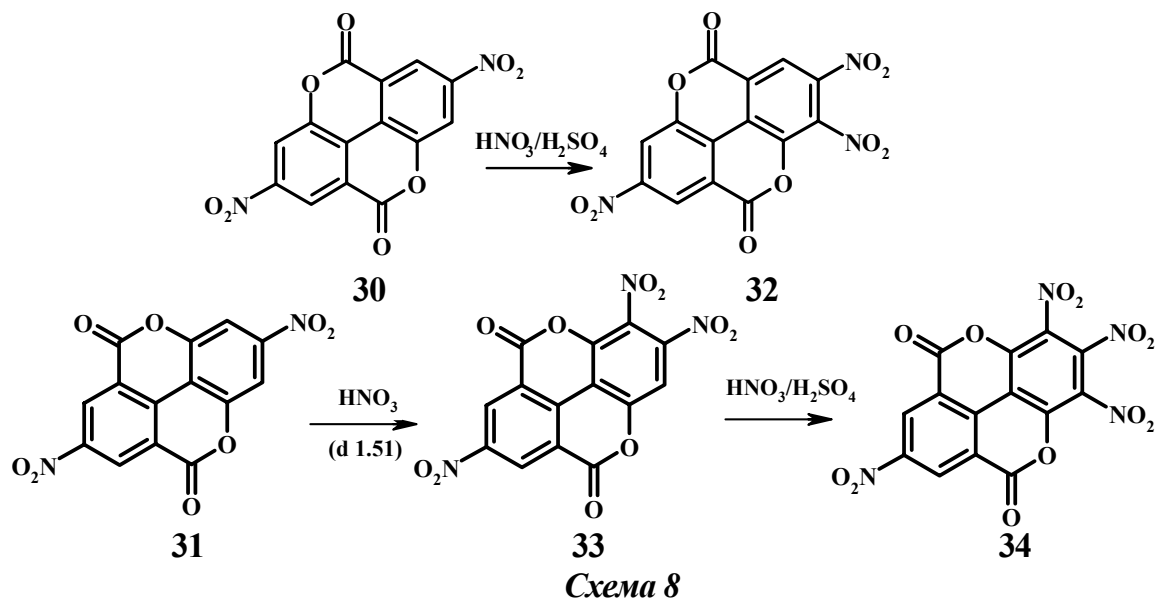


**Рис. 3.** Геометрия молекулы 2,3,4,8-тетранитро-6Н-дibenzo[b,d]пиран-6-она (**29**)

Представляло интерес выяснить, имеет ли место образование вицинальных нитросоединений в случае конденсированных систем, содержащих два пирановых цикла. Синтез полинитрозамещенных диоксапирендионов осуществлен, исходя из 2,7-динитро-5,10Н-4,9-диоксапирен-5,10-диона (**30**) и 2,7-динитро-5,9Н-4,10-диоксапирен-5,9-диона (**31**) (схема 8).

При обработке соединения **30** нитрующей смесью выделен 2,3,7-динитро-5,10Н-4,9-диоксапирен-5,10-дион (**32**) с выходом 53%, который далее не нитруется. Нитрованием динитродиоксапирена **31** азотной кислотой (d=1.51) при 80°C получен 1,2,7-тринитро-5,9Н-4,10-

диоксапирен-5,9-дион (**33**) с выходом 89%. Нитрование соединения **31** или **33** нитрующей смесью приводит с высоким выходом (~90%) к 1,2,3,7-тетранитро-5,9H-4,10-диоксапирен-5,9-диону (**34**), содержащему три рядом расположенные нитрогруппы. Строение нитросоединений **32**, **33**, **34** установлено на основании данных элементных анализов и спектров ЯМР  $^1\text{H}$ . Таким образом, и в ряду диоксапирендионов сохраняется необычная ориентация нитрования с вступлением нитрогрупп в соседние положения.



### 1.3. Нитросоединения 6(5H)фенантридинона

6(5H)Фенантридинон (**35**) представляет собой гетероаналог 6H-дibenzo[b,d]пиран-6-она, содержащий лактамную группировку вместо лактонной. Представлялось логичным распространить исследования в ряду 6H-дibenzo[b,d]пиран-6-она на его гетероаналог. Предпринята разработка методов направленного синтеза нитропроизводных 6(5H)фенантридинона, изучение их строения и свойств, поиск в данном ряду эффективных сенсibilизаторов для электрофотографии и промежуточных продуктов для высокопрочных пигментов.

При обработке соединения **35** азотной кислотой ( $d=1.42$ ) при комнатной температуре с выходом 96% получена смесь 2-нитро- (**36**) и 4-нитро-6(5H)фенантридинона (**37**) в соотношении 6:1 (схема 9). Примерно такое же соотношение (5:1) наблюдается при нитровании в смеси азотной ( $d=1.51$ ) и уксусной кислот. Селективность удалось увеличить, проводя нитрование азотной кислотой в уксусной кислоте в присутствии серной кислоты и йода, с выходом мононитросоединения **36** до 92%.

Ориентация при вступлении второй нитрогруппы зависит от природы нитрующего агента. Если нитрование фенантридинона **35** или монитросоединений **36** и **37** проводить азотной кислотой ( $d=1.51$ ) в смеси уксусной кислоты и уксусного ангидрида, обе нитрогруппы оказываются в одном бензольном кольце и образуется 2,4-динитро-6(5H)фенантридинон (**38**) с выходом ~85%. Нитрование фенантридинона **35** в азотной кислоте ( $d=1.44$ ) приводит к смеси 2,8-динитро-6(5H)фенантридинона (**39**), 4,8-динитро-6(5H)фенантридинона (**40**) и 2,4-динитро-6(5H)фенантридинона (**38**) при соотношении динитроизомеров **39** и **40** от 5:1 до 7:1. При нитровании 8-нитрофенантридинона **41** в азотной кислоте при комнатной температуре образуется смесь динитросоединений **39** и **40** в соотношении ~5 : 1. При повышении концентрации азотной кислоты или температуры в реакционной смеси начинает накапливаться 2,4,8-тринитро-6(5H)фенантридинон (**42**) (схема 9). Лучший выход тринитропроизводного **42** (~85%) получен при кипячении фенантридинона **35** в азотной кислоте ( $d=1.51$ ) или при обработке смесью азотной кислоты и уксусного ангидрида при 0-5°C. Для введения четырех нитрогрупп необходимы

жесткие условия. Нагреванием фенантридинона **35** в смеси азотной ( $d=1.51$ ) и серной кислот 2 ч при  $120^\circ$  получен 2,4,8,10-тетранитро-6(5H)фенантридинон (**43**) с выходом 92%.

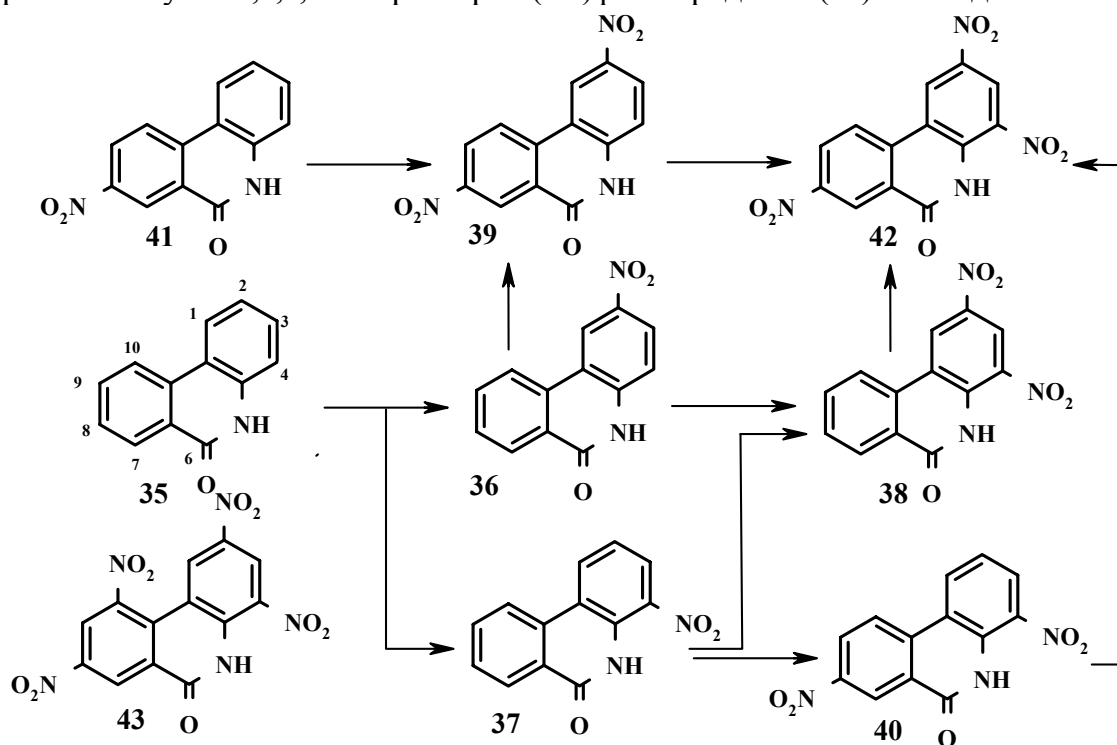


Схема 9

При обработке 3,8-динитро-6(5H)фенантридинона (**44**) нитрующей смесью образуется 2,3,4,8-тетранитро-6(5H)фенантридинон (**45**), содержащий три вицинальные нитрогруппы. Его строение установлено на основании данных РСА для кристаллосольвата (1:2) с уксусной кислотой. N-Метил-6(5H)фенантридинон в азотной кислоте ( $d=1.51$ ) при  $40^\circ\text{C}$  переходит в 2,4,8-тринитросоединение, а в нитрующей смеси при  $20^\circ\text{C}$  – в 2,4,8,10-тетранитро-N-метил-6(5H)фенантридинон (**46**) (схема 10).

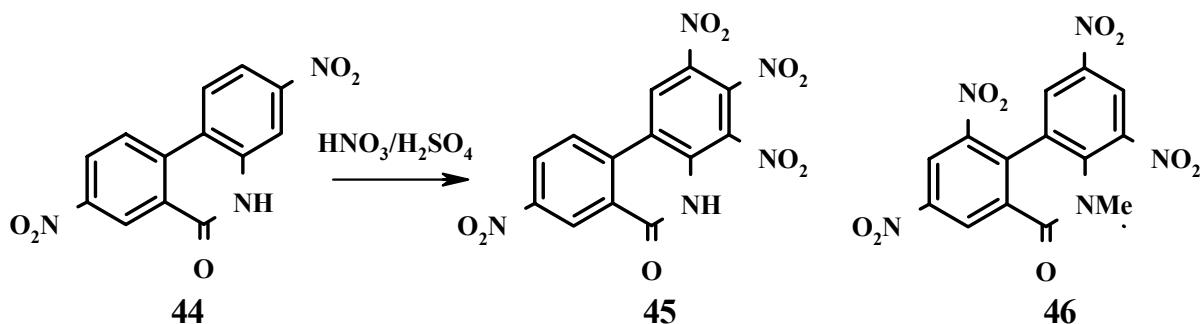


Схема 10

В молекуле **43** наблюдаются значительные стерические затруднения между атомом водорода при  $\text{C}_1$  и нитрогруппой в положении 10, которые приводят к повороту  $\text{NO}_2$ -группы вокруг связи  $\text{C}^{10}\text{-N}$  на угол  $65.7^\circ$  относительно плоскости кольца и к деформации внешних валентных углов. При этом невалентное расстояние между  $\text{H}(\text{C}^1)$  и  $\text{N}(\text{C}^{10})$  остается сокращенным. Нитрогруппа у атома  $\text{C}^4$  участвует в образовании ВМС, что стабилизирует положение этой группы, ее угол поворота относительно плоскости составляет всего  $2.3^\circ$ . Вступление четырех нитрогрупп оказывает сильное деформирующее влияние на конфигурацию фенантридинового ядра.

Нитрозамещенные 6(5H)фенантридинона оказались эффективными сенситизаторами

для электрофотографических слоев (раздел 4). Лучший в данном ряду - 2,4,8,10-тетранитро-6(5H)фенантридинон (**43**). N-Метильные производные уступают по фотографической чувствительности. При поиске новых сенсibilizаторов представлялось интересным оценить эффект присутствия в молекуле 6(5H)фенантридинона наряду нитрогруппами атома галогена, для чего было проведено нитрование 2-бром-6(5H)фенантридинона (**47**) (схема 11).

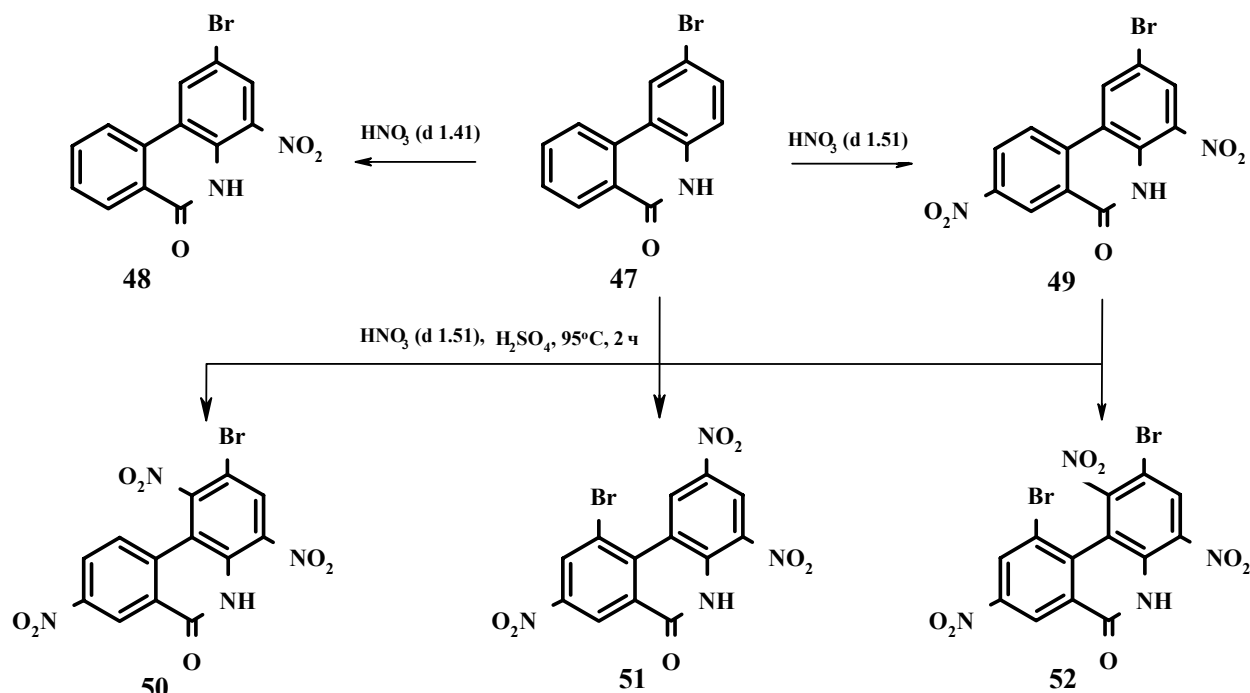
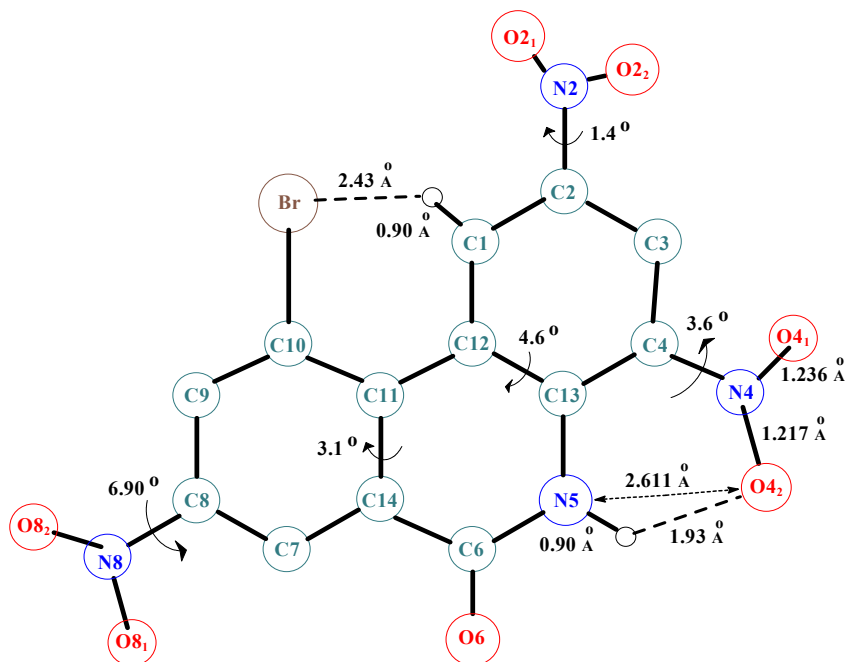


Схема 11

При обработке соединения **47** азотной кислотой (d=1.41) в качестве единственного продукта выделен описанный в литературе 2-бром-4-нитро-6(5H)фенантридинон (**48**), а при обработке азотной кислотой (d=1.51) при комнатной температуре изолированы 2-бром-4,8-динитро-6(5H)фенантридинон (**49**) и 2,4,8-тринитро-6(5H)-фенантридинон (**42**), образовавшийся в результате замещения атома брома на нитрогруппу.



При нагревании соединения **47** в смеси азотной ( $d=1.51$ ) и концентрированной серной кислот 2 ч при  $95^{\circ}\text{C}$  получены: 2-бром-1,4,8-тринитро-6(5H)фенантридинон (**50**) (48%), 10-бром-2,4,8-тринитро-6(5H)фенантридинон (**51**) (21%), 2,10-дибром-1,4,8-тринитро-6(5H)фенантридинон (**52**) (7%) и 2,4,8,10-тетранитро-6(5H)фенантридинон (**43**) (11%). Положение брома однозначно доказано рентгеноструктурным анализом кристаллов соединения **50** и соединения **51** (рис. 4). Строение соединений **48,49** и **52** подтверждено данными элементного анализа и спектров ЯМР  $^1\text{H}$ . В соединении **50** угол поворота нитрогруппы в положении 1 относительно плоскости кольца, равный  $88.2^{\circ}$ , – наибольший из известных в литературе. В молекулах **50** и **51** существует ВМС между иминогруппой гетероцикла и атомом кислорода соседней нитрогруппы, характерная и для других нитрозамещенных 6(5H)фенантридинона с нитрогруппой в положении 4. Образование соединений **51** и **52**, содержащих атом брома в положении 10 оказалось неожиданным, поскольку при нитровании в азотной кислоте эти соединения не обнаружены. Миграция атома брома из положения 2 в положение 10 фенантридинона в условиях нитрования в серной кислоте, интерпретировано нами как следствие дебромирования и последующего бромирования. Это послужило основой для создания нового метода бромирования дезактивированных ароматических соединений (раздел 3).

## 2. РЕАКЦИИ ПОЛИНИТРОСОЕДИНЕНИЙ

### 2.1. Реакции нуклеофильного замещения нитрофлуоренонов

Установлено, что полинитрофлуореноны **1** и **2** в среде ГМФТА обменивают пространственно затрудненную нитрогруппу в положении 4 на гидроксигруппу. Реакция протекает уже при комнатной температуре, заканчиваясь в случае тетранитропроизводного **2** за 6-8 дней с образованием 4-гидрокси-2,5,7-тринитрофлуоренона (**53**) с выходом 93%, а в случае тринитропроизводного **1**, реагирующего медленнее, – с образованием 4-гидрокси-2,7-динитрофлуоренона (**54**). При нагревании процесс ускоряется. После нагревания тетранитропроизводного **2** в ГМФТА (8 ч,  $100^{\circ}\text{C}$ ) наряду с 4-гидроксисоединением **53** образуется изомерный 2-гидрокси-4,5,7-тринитрофлуоренон (**55**) при соотношении изомеров 3:1 (схема 12).

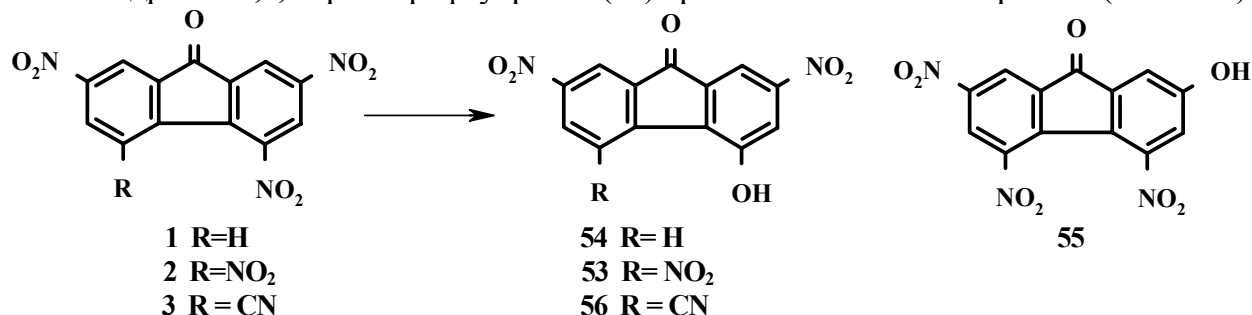


Схема 12

При реакции 2,5,7-тринитро-4-цианофлуоренона (**3**) в растворе ГМФТА единственным продуктом оказывается 4-гидрокси-2,7-динитро-5-цианофлуоренон (**56**). Реакция начинается сразу после внесения вещества и заканчивается при комнатной температуре в течение 2-3 дней. Нагревание 3 ч при  $70-75^{\circ}\text{C}$  приводит к гидроксипроизводному **56** с выходом 85%.

Строение гидроксисоединений **53-56** подтверждено данными ЯМР  $^1\text{H}$  и ИК спектров. Строение гидроксисоединения **54** доказано встречным синтезом из 2,7-динитро-4-карбоксифлуоренона преобразованием карбоксильной группы в аминогруппу и затем в гидроксигруппу, строение гидроксисоединения **56** – превращением в известный диоксапирендион при действии  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  по реакции Байера-Виллигера.

Нуклеофильным агентом, атакующим нитрогруппу, является, по-видимому, вода, содержащаяся в ГМФТА. Добавление воды к осушенному и перегнанному над цеолитом

ГМФТА ускоряет реакцию образования гидроксисоединений.

Замещение нитрогрупп в полинитрофлуоренонах происходит и при действии других нуклеофилов, таких как амины и меркаптаны. В то время как на гидроксигруппу обменивается нитрогруппа в положении 4, при действии аминов или меркаптанов замещается преимущественно нитрогруппа в положении 2.

В результате взаимодействия тетранитрофлуоренона **2** с диметиламином в ДМФА при комнатной температуре в течение 3 дней получен 2-диметиламино-4,5,7-тринитрофлуоренон (**57a**) (выход 68%) с примесью 4-диметиламино-2,5,7-тринитрофлуоренона (~2%). При использовании соответствующих вторичных аминов синтезированы 2-диэтиламино- (**57б**) и 2-дибутиламино-4,5,7-тринитрофлуореноны (**57в**) (схема 13).

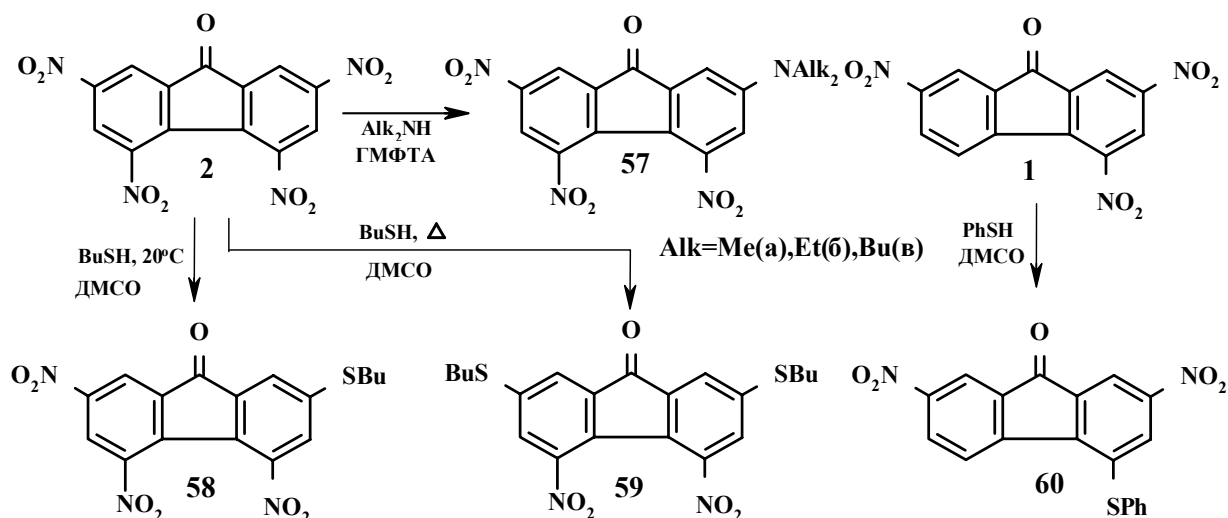


Схема 13

Тетранитрофлуоренон **2** взаимодействует с бутилмеркаптаном в среде ДМСО при комнатной температуре. Через 2 дня из реакционной смеси выделен 2-бутилтио-4,5,7-тринитрофлуоренон (**58**) с выходом 81-82%. Нагревание в ДМСО с избытком бутилмеркаптана при 75-80°C в течение 30 мин приводит к 2,7-ди(бутилтио)-4,5-динитрофлуоренону (**59**) (72%) (схема 13). При действии на тетранитрофлуоренон **2** тиофенола в полярном апротонном растворителе замещению также подвергается нитрогруппа в положении 2. Выход 2-фенилтио-4,5,7-тринитрофлуоренона составляет 76-78%. После нагревания тетранитрофлуоренона **2** с фенолом в ГМФТА при 100°C в течение 4 часов выделен 2-фенокси-4,5,7-тринитрофлуоренон (выход 46%). Некоторые из продуктов реакций тетранитрофлуоренона **2** с нуклеофилами оказались эффективными сенситизаторами фотопроводимости электрофотографических материалов (раздел 4).

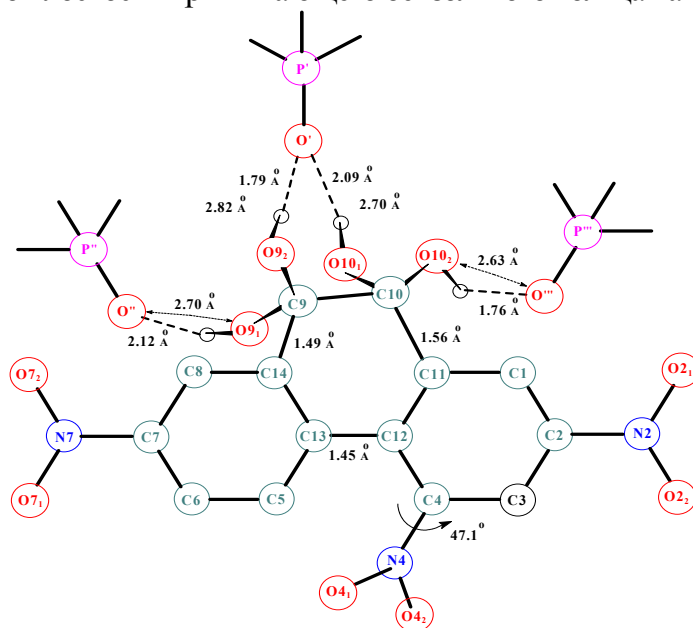
При реакции 2,4,7-тринитрофлуоренона (**1**) с избытком бутилмеркаптана в ДМСО при комнатной температуре в течение 2 дней образуется смесь 4-бутилтио-2,7-динитрофлуоренона и 2-бутилтио-4,7-динитрофлуоренона в соотношении 3:1 с общим выходом изомеров 74%. В случае взаимодействия тринитрофлуоренона **1** с тиофенолом замещается нитрогруппа в положении 4 и единственным продуктом реакции оказывается 4-фенилтио-2,7-динитрофлуоренон (**60**) (87-89%), строение которого установлено методом РСА. Строение продуктов нуклеофильного замещения подтверждено данными элементного анализа, ЯМР  $^1\text{H}$  и ИК спектров.

Региоселективность нуклеофильного замещения в полинитрофлуоренонах зависит от относительной реакционной способности положения, занимаемого нитрогруппой, и от его пространственной доступности, которая, в свою очередь, определяется степенью экранирования места атаки и объемом атакующей частицы. При отсутствии стерических затруднений более активно, очевидно, положение 4, куда и направляется замещение при действии молекулы

воды, не встречающей затруднений из-за малого объема. О значительных пространственных затруднениях, создаваемых нитрогруппами в положениях 4 и 5 тетранитрофлуоренона, свидетельствуют рентгеноструктурные данные (раздел 1.1, рис.1). При атаке объемной частицы диалкиламина или тиофенола в тетранитрофлуореноне **2** обменивается менее затрудненная нитрогруппа в положении 2. При отсутствии нитрогруппы в положении 5 препятствия атаке становятся меньше, благодаря чему в тринитрофлуореноне **1** оказывается возможным замещение в положение 4.

## 2.2. Реакции нуклеофильного присоединения нитрофенантренхинонов

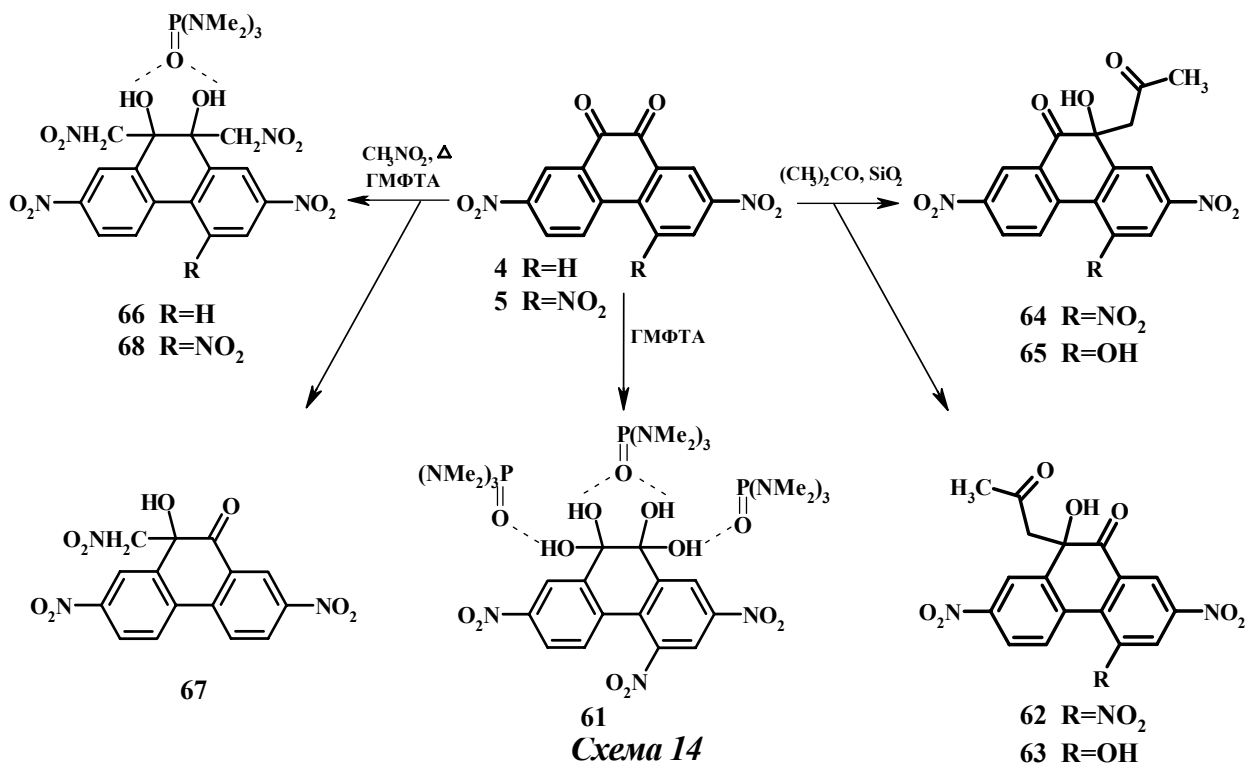
Для три- и динитрофенантренхинонов в отличие от нитрофлуоренонов наиболее характерны не реакции замещения нитрогрупп, а присоединения к карбонильным группам. 2,4,7-Тринитро-9,10-фенантренхинон (**5**) в отличие от 2,4,7-тринитрофлуоренона (**1**) и 2,4,5,7-тетранитрофлуоренона (**2**) не вступает при комнатной температуре в реакцию замещения нитрогруппы на гидроксигруппу в ГМФТА. В этих условиях происходит присоединение двух молекул воды по карбонильным группам и образование сольватного комплекса 2,4,7-тринитро-9,9,10,10-тетрагидрокси-9,10-дигидрофенантрена с ГМФТА (**61**). При медленном испарении насыщенного раствора соединения **5** в ГМФТА были выделены бесцветные кристаллы сольвата **61**, исследованные методом РСА (рис. 5). В сольвате **61** три молекулы ГМФТА удерживаются за счет межмолекулярных водородных связей (МВС), причем, одна из молекул ГМФТА образует МВС с двумя гидроксильными группами. Пространственно затрудненная нитрогруппа в положении 4 повернута относительно плоскости примыкающего бензольного кольца на  $47.1^\circ$ .



**Рис. 5.** Геометрия молекулы кристаллосольвата 2,4,7-тринитро-9,9,10,10-тетрагидроксифенантрена с ГМФТА (**61**).

По карбонильным группам происходит присоединение и С-нуклеофилов. В результате обработки тринитрофенантренхинона **5** ацетоном в присутствии силикагеля при комнатной температуре до исчезновения исходного соединения (контроль по ТСХ) выделены изомерные аддукты: 9-ацетонил-2,4,7-тринитро-9-гидрокси-9,10-дигидрофенантрен-10-он (**62**) и 10-ацетонил-2,4,7-тринитро-10-гидрокси-9,10-дигидрофенантрен-9-он (**64**) в соотношении 3:4. После нагревания тринитрофенантренхинона **5** в ГМФТА и последующей обработки продукта ацетоном в присутствии  $\text{SiO}_2$  получены аналогичные аддукты **63** и **65**, в которых нитрогруппа в положении 4 замещена гидроксигруппой (схема 14).



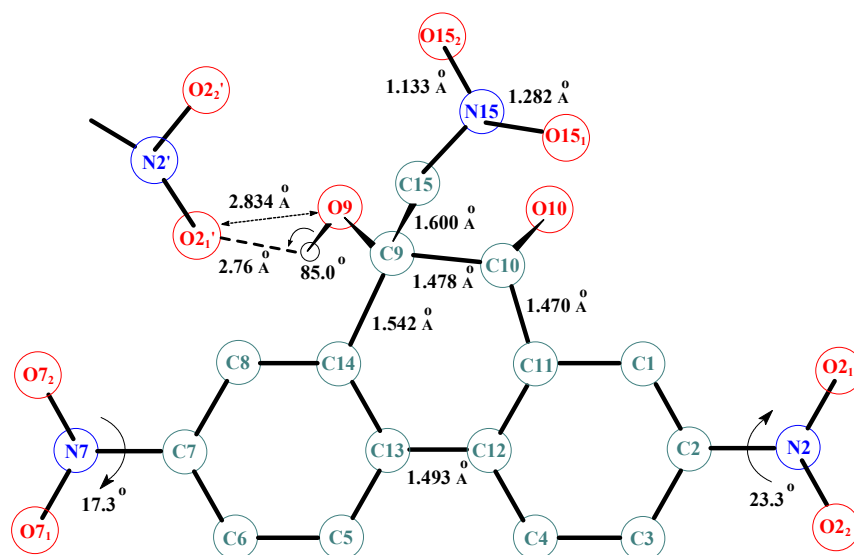


Строение соединений установлено на основании данных РСА. «Усредненная» при рентгеноструктурном исследовании молекула представляет суперпозицию изомеров **63** и **65** в соотношении 1:3.

При нагревании динитрофенантренхинона **4** с нитрометаном в ГМФТА выделены два продукта в соотношении 1:1, содержащие два и один остаток нитрометана: сольватный комплекс с ГМФТА 2,7-динитро-9,10-ди(нитрометил)-9,10-дигидрокси-9,10-дигидрофенантрена (**66**) и 2,7-динитро-9-нитрометил-9-гидрокси-9,10-дигидрофенантрен-10-он (**67**). При аналогичной обработке тринитрофенантренхинона **5** с выходом 86% получен сольват 2,4,7-тринитро-9,10-ди(нитрометил)-9,10-дигидрокси-9,10-дигидрофенантрена с ГМФТА (**68**). В отсутствие ГМФТА нитрофенантренхиноны **4** и **5** не реагируют с нитрометаном. Строение соединений **66** - **68** установлено на основании данных РСА. Сольваты **66** и **68** имеют большое геометрическое сходство. Оба достаточно устойчивы в кристаллическом состоянии и в растворе. Из рентгеноструктурных данных для молекул **66** и **68** следует, что ОН-группы в центральном цикле занимают экваториальные позиции, NO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-группы - аксиальные позиции и имеют трансoidalную ориентацию относительно связи C<sup>9</sup>-C<sup>10</sup>. Обе гидроксильные группы участвуют в образовании МВС с атомом кислорода молекулы ГМФТА. В молекуле **67** (рис. 6) в отличие от молекул **66** и **68**, гидроксигруппа имеет гош-ориентацию относительно связи C<sup>9</sup>-C<sup>10</sup>. По-видимому, последнее обстоятельство и связанное с ним частичное экранирование группы C<sup>9</sup>=O делает невозможным образование ВМС и, как следствие, валентные колебания группы ОН в ИК спектре проявляются в виде узкой интенсивной полосы при 3394 см<sup>-1</sup>.

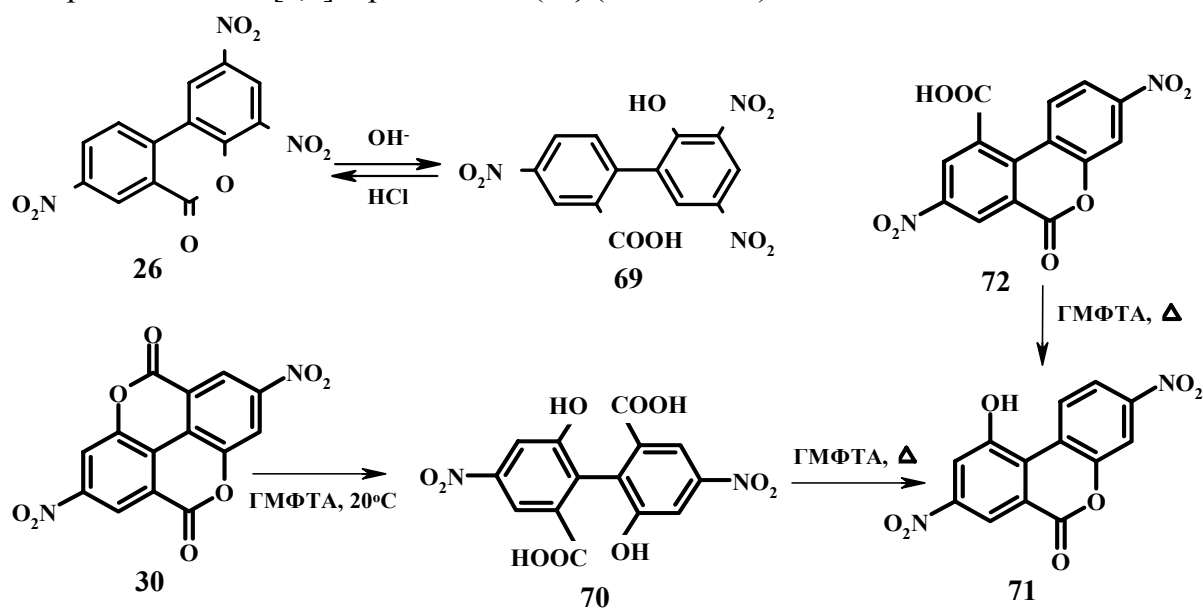
### 2.3. Реакции нитросоединений дибензопиранона, диоксапирендионов и фенантридинона

Нитросоединения дибензопиранона и диоксапирендионов подвергаются нуклеофильной атаке по СО-группе гетероциклов, что приводит к их раскрытию. При действии на 2,4,8-тринитро-6Н-дибензо[*b,d*]-пиран-6-он (**26**) водной щелочи происходит размыкание гетероцикла с превращением в 2'-гидрокси-3',4,5'-тринитро-2-карбоксибифенил **69**, который циклизуется обратно в дибензопиранон **26** в концентрированной соляной кислоте или в уксусном ангидриде (схема 15).



**Рис. 6.** Геометрия молекулы 2,7-динитро-9-гидрокси-9-нитрометилфенантрен-10-она (67)

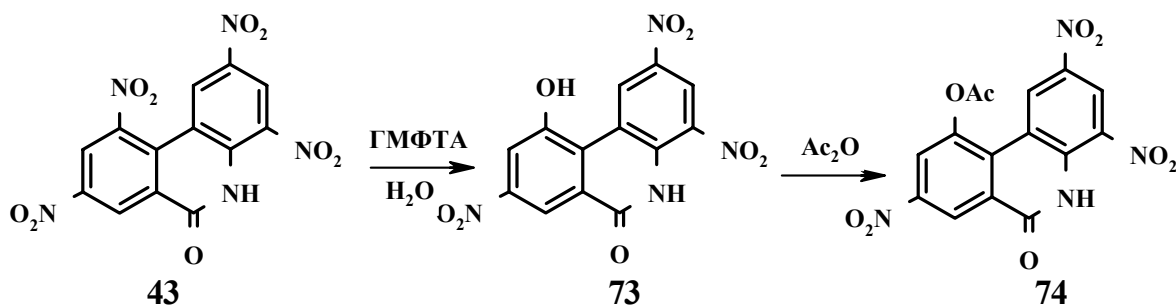
2,7-Динитро-5,10Н-4,9-диоксапирен-5,10-дион (30) переходит в 4,4'-динитро-6,6'-дигидрокси-2,2'-дикарбоксибифенил 70 в растворе ГМФТА уже при комнатной температуре. При нагревании соединения 30 или 70 в ГМФТА образуется 3,8-динитро-10-гидрокси-6Н-дibenzo[b,d]пиран-6-он (71). В результате кипячения 3,8-динитро-10-карбокси-6Н-дibenzo[b,d]пиран-6-она (72) в ГМФТА в течение 2 ч с выходом 53% образуется 3,8-динитро-10-гидрокси-6Н-дibenzo[b,d]пиран-6-он (71) наряду с продуктом декарбоксилирования - 3,8-динитро-6Н-дibenzo[b,d]пиран-6-оном (27) (выход 25%).



**Схема 15**

Лактамный цикл нитрозамещенных 6(5Н)фенантридинона в отличие от лактонного цикла нитрозамещенных 6Н-дibenzo[b,d]пиран-6-она устойчив к раскрытию при нагревании в полярных апротонных растворителях при любом количестве нитрогрупп. При нагревании 2,4,8,10-тетранитро-6(5Н)-фенантридинона (43) в ГМФТА, содержащем воду, обменивается нитрогруппа в положении 10 с превращением в 10-гидрокси-2,4,8-тринитро-6(5Н)фенантридинон (73) (выход 70%). В ДМСО и ДМФА соединение 43 не изменяется, за-

мена нитрогруппы на гидроксигруппу происходит только при нагревании в присутствии щелочи. Положение гидроксигруппы в соединении **73** доказано спектрами ЯМР  $^1\text{H}$  и данными РСА для ацетильного производного **74**, легко образующегося при ацетилировании уксусным ангидридом гидроксисоединения (*схема 16*).



*Схема 16*

### 3. БРОМИРОВАНИЕ ДЕЗАКТИВИРОВАННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

#### 3.1. Бромирование полициклических нитросоединений

Получение при нитровании 2-бром-6(5H)фенантридинона в серной кислоте тринитрофенантридинонов, содержащих атом брома в положении 10 (раздел 1.3), дало основание предположить, что при дебромировании происходит генерирование бромлирующего агента, способного реагировать с полинитросоединением. В этой связи было изучено взаимодействие 2,4,8-тринитро-6(5H)фенантридинона (**42**) с молекулярным бромом. Оказалось, что соединение **42** ни в концентрированной серной кислоте, ни в азотной кислоте не бромруется. Однако при нагревании с бромом и азотной кислотой в концентрированной серной кислоте с хорошим выходом образуется 10-бром-2,4,8-тринитро-6(5H)фенантридинон (**51**).

Исследование бромирования распространено на другие полициклические нитросоединения и на соединения бензольного ряда. Из полициклических соединений бромированию кроме тринитрофенантридинона подвергались нитропроизводные флуоренона, 9,10-фенантренхинона, 2,2'-дикарбоксибифенила и 9,10-антрахинона (*схема 17*).

Нагревание 2,4,7-тринитрофлуоренона (**1**) в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с бромом и азотной кислотой при 80-85°C приводит к 5-бром-2,4,7-тринитрофлуоренону (**75**) с выходом 96%. Это же соединение образуется при обработке флуоренона бромом в нитрующей смеси 4 ч при 60-65°C с выходом ~70%. В данном случае, по-видимому, вначале идет нитрование флуоренона до тринитрозамещенного **1**, которое затем бромруется, превращаясь в соединение **75**.

Из 2,5-динитро-9,10-фенантренхинона получен 2-бром-4,7-динитро-9,10-фенантренхинон, а из 2,7-динитро-9,10-фенантренхинона - 4-бром-2,7-динитро-9,10-фенантренхинон (**76**), структура которого подтверждена РСА. Смесь этих же бромдинитропроизводных образуется при действии брома и  $\text{HNO}_3$  в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на незамещенный 9,10-фенантренхинон вследствие нитрования и затем бромирования. 2,4,7-Тринитрофенантренхинон (**5**) в тех же условиях не бромруется из-за пространственных затруднений, создаваемых 4-нитрогруппой.

При бромировании 4,4',6'-тринитро-2,2'-дикарбоксибифенил переходит в 6-бром-4,4',6'-тринитро-2,2'-дикарбоксибифенил (**77**), строение которого доказывается превращением в 2,7-динитро-5,10Н-4,9-диоксапирен-5,10-дион (**30**) при кипячении в ДМФА. Аналогично бромирование 4,4'-динитро-2,2'-дикарбоксибифенила, приводит к 6,6'-дибром-4,4'-динитро-2,2'-дикарбоксибифенилу, также циклизующемуся в динитродидоксапирен.

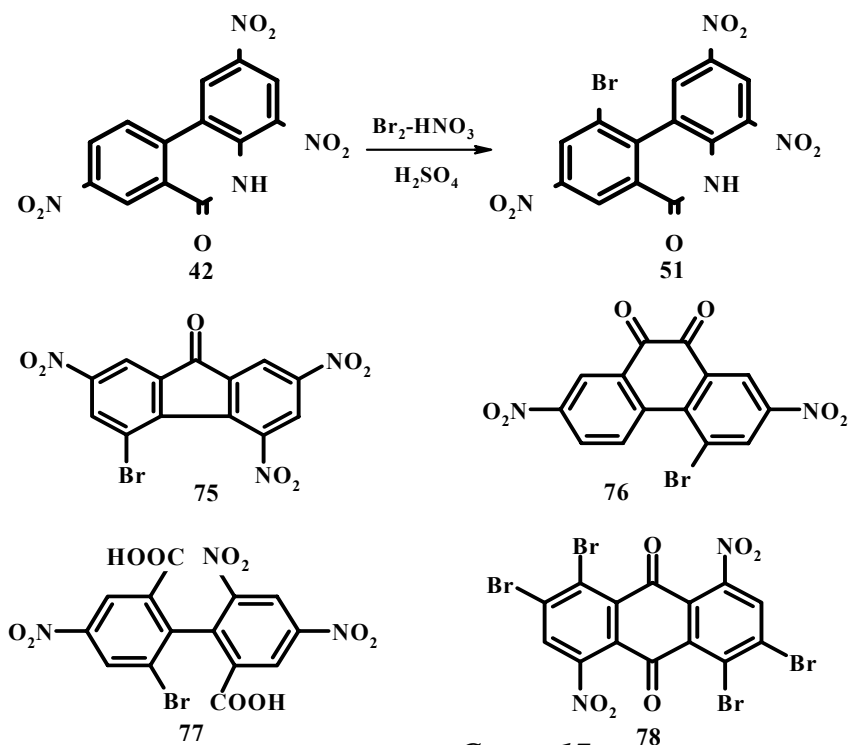


Схема 17

1,5-Динитроантрахинон, который, как правило, в реакции электрофильного замещения не вступает, при действии избытка брома в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в присутствии  $\text{HNO}_3$  с высоким выходом дает 1,2,5,6-тетрабром-4,8-динитроантрахинон (78). Строение тетрабромзамещенного 78 подтверждено рентгеноструктурным анализом.

### 3.2. Бромирование сильно дезактивированных соединений бензольного ряда

#### 3.2.1. Бромирование динитробензолов

Реализация найденного метода бромирования для нескольких типов дезактивированных полициклических соединений поставила вопрос о применимости его для соединений бензольного ряда, прежде всего 1,3-динитробензолов, которые служили главными объектами исследований, опубликованных в химической литературе.

Бромсодержащие ароматические соединения бензольного ряда имеют особенно большое значение для органического синтеза. Главным путем введения брома в ароматический цикл служит электрофильное бромирование, которое легко протекает при наличии в кольце активирующих электронодонорных заместителей. Присутствие электроноакцепторных заместителей, дезактивирующих систему, требует разработки специальных методов. В диссертацию включен обзор публикаций, посвященных данной проблеме.

Условно арены разделяют на умеренно дезактивированные и сильно дезактивированные. К первым относят содержащие в кольце один электроноакцепторный заместитель, ко вторым – содержащие два таких заместителя. Соединением первой группы, наиболее часто служившим объектом исследований, является нитробензол, типичным соединением второй группы – 1,3-динитробензол.

Нами показано, что нагревание 1,3-динитробензола в концентрированной серной кислоте с бромом и азотной кислотой в молярном соотношении 1:0.5:1 при 70-80°C приводит к 5-бром-1,3-динитробензолу с высоким выходом. Аналогично бромированием соответствующих динитробензолов 79 синтезированы бромзамещенные общей формулы 80 (схема 18).

В отсутствие азотной кислоты указанные дезактивированные ароматические соединения не изменяются. Введение в положение 5 молекулы 1,3-динитробензола еще одного электроноакцепторного заместителя — нитро- или карбоксигруппы, препятствует бромированию. Снижение концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ниже ~90% уменьшает бромирующую способность системы, а при снижении концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ниже ~85% система теряет активность.

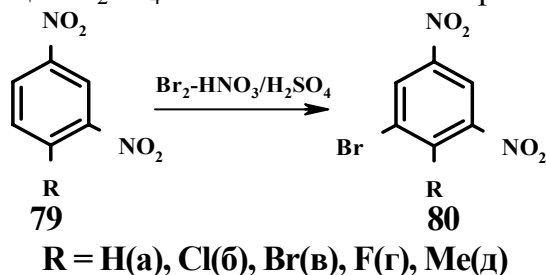


Схема 18

Как и в ряду флуоренона и фенантренхинона (раздел 3.2), в бензольном ряду сильно дезактивированные ароматические соединения исключительно бромруются, тогда как умеренно дезактивированные - нитруются. 1-Нитро-3,4-дихлорбензол (81) при действии брома и азотной кислоты в концентрированной серной кислоте превращается главным образом в 1,3-динитро-4,5-дихлорбензол (82), а не в 3-бром-1-нитро-4,5-дихлорбензол (83) (схема 19).

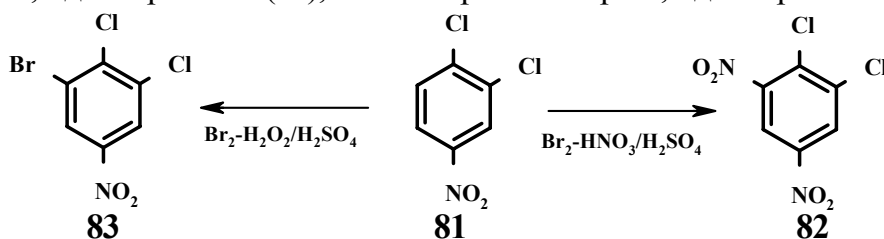


Схема 19

Чтобы избежать конкуренции нитрования, целесообразно применение другого окислителя. Соединение 83 удастся синтезировать взаимодействием нитробензола 81 в концентрированной серной кислоте с бромом при постепенном внесении пероксида водорода. Окислителем при этом, по-видимому, выступает образующаяся пероксосерная кислота.

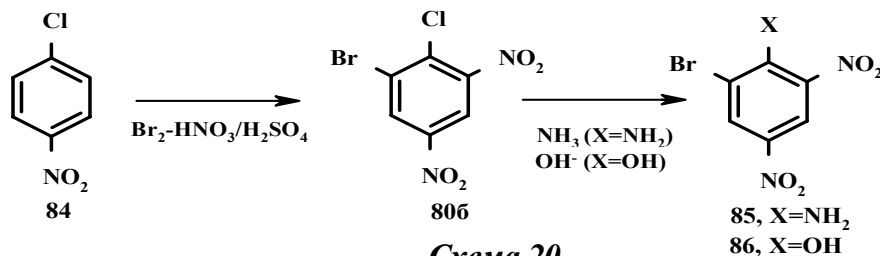
Нами обследовано влияние на результаты бромирования в серной кислоте серии веществ, обладающих окислительными свойствами. При замене азотной кислоты на бихромат, бромат, хлорат щелочного металла, церийаммонийсульфат, молекулярный кислород, хлор, диоксид марганца, бромирование 1,3-динитробензола бромом в серной кислоте практически не происходит, но при добавлении иодата калия, иодной кислоты, пероксида водорода, пероксидисульфата калия, перманганата калия, оксида ртути(II), пентаоксида ванадия образуется 5-бром-1,3-динитробензол.

Сравнение окислительно-восстановительных потенциалов окислителей показало, что эффективность в реакции бромирования не связана явным образом с величиной редокс потенциала. Более сильные окислители, такие как бихроматы, броматы, хлораты ( $E_0$  1.36-1.45 В) оказываются неэффективными, тогда как более слабые, такие как азотная кислота, иодаты, оксид ртути ( $E_0$  0.80-1.08 В) вызывают бромирование. Вероятно, перенос электрона от брома к окислителю осуществляется через интермедиат, который распадается с генерированием электрофильного бромирующего агента. Эффективность окислителя зависит от структуры и энергетического барьера образования интермедиата.

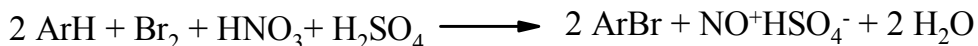
С увеличением степени дезактивации ароматического соединения реакция нитрования подавляется в большей степени, чем реакция бромирования. Такая особенность открывает возможность объединения реакций нитрования и бромирования в одну препаративную стадию.

4-Хлорнитробензол (**84**) при обработке бромом и азотной кислотой в концентрированной серной кислоте переходит непосредственно в 5-бром-1,3-динитро-4-хлорбензол (**806**) в результате протекания избирательно сначала нитрования, а затем бромирования (*схема 20*).

Это положено в основу нового способа получения 6-бром-2,4-динитроанилина (**85**) и 6-бром-2,4-динитрофенола (**86**), промежуточных продуктов для красителей, из хлорнитробензола **84** в две технологические стадии путем совместного нитрования-бромирования и последующего замещения хлора в бромдинитрохлорбензоле **806** вместо традиционного пути получения в три стадии через 4-хлор-1,3-динитробензол (раздел 4).



Азотная кислота, выступая в качестве окислителя, может восстанавливаться до соединений азота(II), азота(III) и азота(IV). При проведении бромирования в инертной атмосфере не обнаружен монооксид азота и зафиксировано наличие в растворе гидросульфата нитрозония (нитрозилсерной кислоты). Очевидно, азотная кислота, реагируя с бромом, восстанавливается в тетраоксид диазота  $N_2O_4$ , диспропорционирующий в серной кислоте на азотную кислоту и гидросульфат нитрозония. Суммарное уравнение соответствует расходу 0.5 моль азотной кислоты на 1 моль ароматического субстрата при полном использовании 0.5 моль брома.



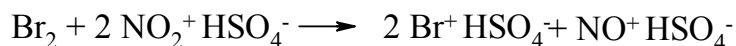
Роль окислителя состоит в генерировании из молекулярного брома высокоактивного бромирующего агента. На его электрофильный характер однозначно указывает ориентация замещения. Окисление субстрата в катион-радикал и развитие процесса по ион-радикальному механизму невероятно вследствие высоких потенциалов ионизации субстратов, содержащих сильные электроноакцепторные заместители.

Конкуренция между бромированием и нитрованием позволяет сделать ряд заключений о характере реагирующих частиц. Поскольку бромированию подвергаются сильно дезактивированные субстраты, которые в реакцию нитрования не вступают, очевидно, что бромирующий агент по электрофильности значительно превосходит нитрующий. Раз для умеренно дезактивированных субстратов все-таки протекает нитрование, значит более активный бромирующий агент в реакционной смеси при этом отсутствует. Его образование протекает медленно. Альтернативное предположение, что оба электрофильных агента присутствуют в сопоставимых концентрациях, но происходит инверсия их относительной реакционной способности при переходе от нитробензола к динитробензолу, нереалистично.

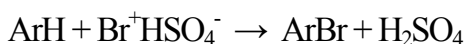
Важную роль играет взаимодействие с реакционной средой – концентрированной серной кислотой. Известно, что азотная кислота в смесях с серной кислотой концентрации более 90% полностью превращается в катион нитрония. С целью получить дополнительную информацию о состоянии нитроний-катиона предпринято изучение ионно-молекулярного состава системы  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  методами ЯМР  $^{14}\text{N}$  и  $^{17}\text{O}$ . Из анализа спектров ЯМР сделано заключение о том, что нитроний-катион существует в виде сольватного комплекса, состоящего из ионной пары гидросульфата нитрония, ассоциированной с двумя молекулами серной кислоты:  $\text{NO}_2^+\text{HSO}_4^-\cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$ . Свободные молекулы серной кислоты сольватируют комплекс, создавая вокруг него сольватную оболочку и тем снижая реакционную способность нитрующего агента. Этим обстоятельством

объясняется относительное уменьшение скорости реакции нитрования с увеличением концентрации серной кислоты выше 90% независимо от строения ароматического субстрата.

Перенос электрона от брома к катиону нитрония – ключевая стадия, определяющая скорость всего процесса:

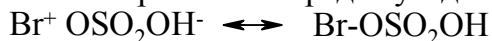


Преобладание нитрования над бромированием в случае умеренно дезактивированных соединений есть следствие кинетического контроля, обусловленного высокой энергией активации образования бромлирующего агента. Он представляет собой, по-видимому, бромоний-катион  $\text{Br}^+$ , стабилизированный ассоциацией с противоионом  $\text{HSO}_4^-$  и протосольватацией молекулами серной кислоты в комплексе  $\text{Br}^+ \text{HSO}_4^- n \text{H}_2\text{SO}_4$ , подобном комплексу катиона нитрония. Собственно ароматическое замещение при действии такого бромлирующего агента оказывается быстрой стадией:



Гидросульфат бромония в концентрированной серной кислоте является суперэлектрофилом. Аналогичный атакующий агент возникает при бромировании N-бромимидами в концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , но там генерирование катиона  $\text{Br}^+$  протекает с разрывом связи  $\text{N}^+-\text{Br}$ , несравненно легче, чем при переносе электрона от молекулярного брома к окислителю.

Ионная пара гидросульфата бромония может рассматриваться как граничная структура сульфогипобромита, где связь атома брома с кислородом уходящей группы сильно поляризована.



При таком подходе заключительная стадия процесса есть реакция с ацилгипогалитом, которые в сильноокислых средах вообще являются очень мощными галогенирующими агентами.

### 3.2.2. Бромирование ионов анилина

Другой путь, заключающийся не в генерировании высокоактивного бромлирующего агента, а в повышении реакционной способности самого ароматического субстрата с участием катализатора, реализуется при бромировании анилиниевых ионов в серной кислоте.

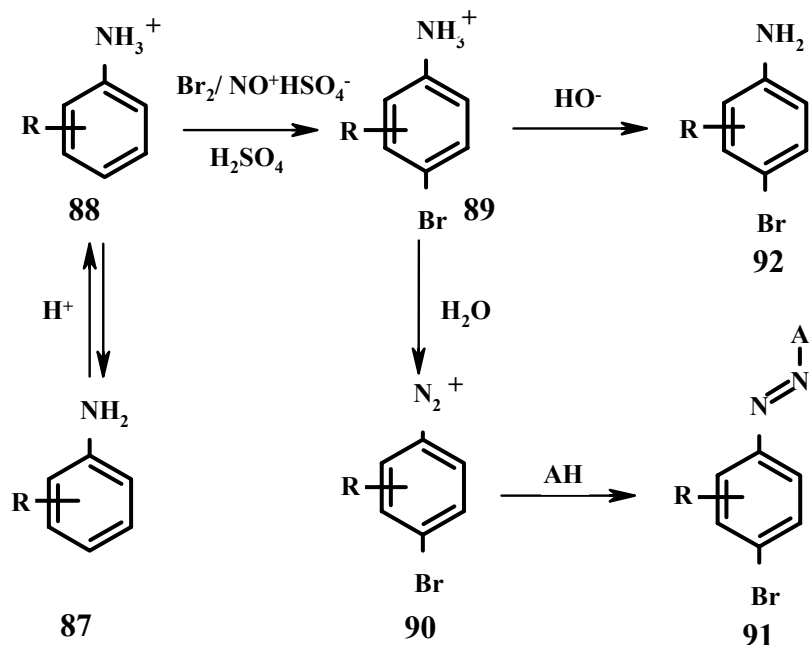
Аммонийная группа, которую содержит ион анилина, является сильным электроноакцептором ( $\sigma_n$  1.70,  $\sigma_m$  1.13) и мета-ориентантом, превосходящим по электроноакцепторной способности нитрогруппу. Анилины **87**, находясь в 92-100%-ной серной кислоте в протонированной форме ионов анилина **88**, не реагируют с бромом. Однако в присутствии гидросульфата нитрозония  $\text{NO}^+ \text{HSO}_4^-$  в концентрированной серной кислоте легко протекает бромирование, но не в *мета*-, а в *пара*-положение к аммонийной группе с образованием ионов 4-броманилина **89**. Бромирование аренов с нитрогруппой и другими дезактивирующими заместителями гидросульфат нитрозония не катализирует. При бромировании гидросульфат нитрозония стехиометрически не расходуется и может применяться в каталитических количествах.

Разбавление водой приводит к диазотированию с образованием с хорошим выходом солей 4-бромбензолдiazония **90** и далее при азосочетании - к бромсодержащим азосоединениям **91** (схема 21). Азосочетанием с 2-нафтолом получены 1-(4-бромфенилазо)-2-нафтолы **91**, тогда как в отсутствие соли нитрозония образуются лишь 1-фенилазо-2-нафтолы, не содержащие брома. Бромированные амины в виде основания **92** можно выделить в условиях, исключающих диазотирование (выливание в раствор щелочи, добавки веществ, разрушающих азотистую кислоту).

Производные анилина, содержащие заместитель в *мета*- или *орто*-положении, такой как алкильная группа или атом галогена, бромруются подобно анилину в *пара*-положение в присутствии гидросульфата нитрозония. Если *пара*-положение занято, бромирование не происходит. Наличие *мета*-нитрогруппы препятствует бромированию. Реакция распространена на вторичные и третичные алкилароматические амины, 4-бромзамещенные которых выделены

и идентифицированы в виде оснований.

Взаимодействие анилиниевых ионов с бромом в присутствии гидросульфата нитрозония в концентрированной серной кислоте может представить интерес как простой метод получения солей *para*-бромбензолдiazония непосредственно из первичных небромированных аминов. Большое число препаративных синтезов на основе солей диазония позволяет перейти к разнообразным бромсодержащим ароматическим соединениям.



$R = H, 3\text{-Me}, 3\text{-Cl}, 2\text{-Cl}, 2\text{-Br}$ ; АН – азосоставляющая

Схема 21

Исследование методами ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  показывает, что ион анилина **93** в концентрированной серной кислоте в присутствии брома не изменяется, но переходит в ион 4-броманилина **94** после внесения гидросульфата нитрозония (схема 22). Образующийся катион броманилина **94**, по данным ЯМР, как и исходный катион анилина **93**, не диазотируется гидросульфатом нитрозония в концентрированной серной кислоте, оставаясь неизменным. Только после понижения кислотности при разбавлении водой происходит диазотирование с превращением в соль 4-бромбензолдiazония. Невозможность бромирования в отсутствие гидросульфата нитрозония свидетельствует, что в качестве субстрата выступает именно ион анилина, а не анилин, поскольку анилин чрезвычайно легко превращается при действии брома в 2,4,6-триброманилин.

Реакционная способность ароматических аминов по отношению к катиону нитрозония обсуждалась в литературе в связи с механизмом диазотирования и нитрозирования в сильноокислой среде. Протонированный ароматический амин при взаимодействии с катионом нитрозония превращается в N-нитрозоаммониевый ион **96**, который в концентрированной серной кислоте из-за затруднений отщеплению протона устойчив, а в менее кислой среде, депротонируясь, необратимо переходит в соль диазония. Характерной особенностью N-нитрозоаммониевых ионов является способность не только к гетеролитическому разрыву связи N-N (денитрозирование), но к гомолитическому разрыву с образованием радикала NO и катион-радикала.

Ключевая стадия состоит в переходе N-нитрозоаммониевого иона **95** в ион-радикальную пару **96**, которая и подвергается атаке реагента. Взаимодействие интермедиата **96** с молекулой  $\text{Br}_2$  приводит к замене NO атомом брома, вслед за чем следует рекомбинация радикалов в ион-радикальной паре **97**. Атом брома связывается ковалентно с атомом углерода кольца в положении,



обладающим наибольшей спиновой плотностью. Другой атом брома молекулы  $\text{Br}_2$  соединяется с молекулой  $\text{NO}$ , вытесняемой из ион-радикальной пары **96**, с образованием нитрозилбромида, диссоциирующего в серной кислоте на бромид-анион и катион нитрозония, который таким образом регенерируется (*схема 22*).

Данный механизм сходен с механизмом нитрования ионов  $\text{N,N}$ -диметиланилина и анилина, катализируемого ионом нитрозония. В отличие от нитрования анилиниевых ионов, протекающего параллельно по некаталитическому и катализируемому ионом нитрозония пути, бромирование осуществляется только при участии иона нитрозония. Оно представляет собой реакцию региоселективного ароматического замещения в *пара*-положение к аммонийной группе, являющейся обычно типичным *мета*-ориентантом.

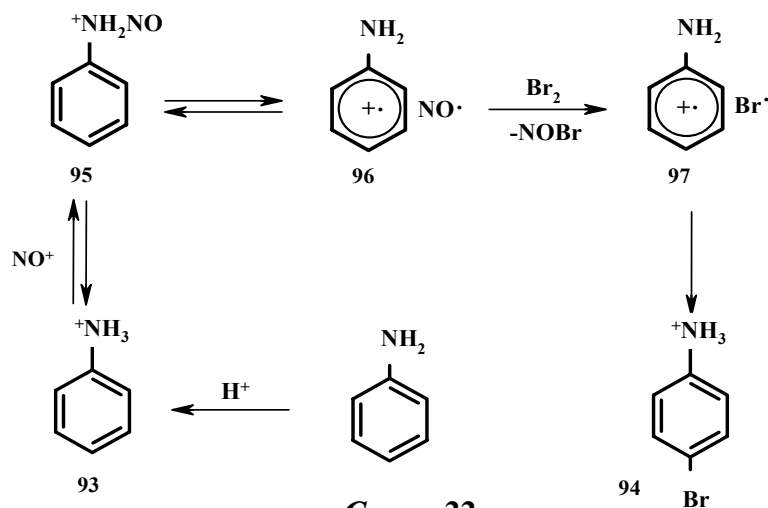


Схема 22

#### 4. ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

При выполнении работ, описанных в главах 1-3, постоянно имелась в виду их потенциальная практическая полезность. Поскольку применение нитрофлуоренонов для электрофотографии послужило стимулом к постановке исследования, синтезированные полинитросоединения прежде всего рассматривались в этом плане. Новые методы бромирования и распространение их на соединения бензольного ряда открыли путь к изысканиям в области технологии промежуточных продуктов и красителей. Научный и практический интерес представляет использование полученных результатов для подготовки новых методик синтеза бромсодержащих ароматических соединений.

##### 4.1. Сенсibilизаторы для электрофотографии

Электрофотография лежит в основе функционирования лазерных принтеров и копирующих аппаратов. Транспортный слой, который наносится на генерационный слой органического пигмента или красителя, состоит из электронно-транспортного полимера, например поли-N-винилкарбазола, допированного молекулами сенсibilизатора. Для эффективного транспорта электронов решающее значение имеет высокое сродство к электронам молекул сенсibilизатора. Подходящими в этом отношении оказались нитрофлуореноны. Перед нами ставилась задача разработать рациональные методы получения применяемых сенсibilизаторов для электрофотографии ряда флуорена: 2,4,7-тринитрофлуоренона и 2,4,5,7-тетранитрофлуоренона, и изыскать новые эффективные сенсibilизаторы.

Известные способы получения 2,4,7-тринитрофлуоренона (**1**) и 2,4,5,7-тетранитрофлуоренона (**2**) нитрованием флуоренона характеризовались большим расходом серной и азотной кислот, высокой температурой проведения процесса нитрования и невысоким выходом целевых продуктов вследствие деструкции при высокотемпературном нитровании. Нами была раз-

работана более совершенная технология, включающая нитрование флуорена в мягких условиях с последующим окислением, обеспечивающая высокие выходы соединений **1** и **2** при меньшем расходе реагентов. На сходной схеме основана оригинальная технология 2,5,7-тринитро-4-цианофлуоренона (**3**) (раздел 1.1).

С целью выявления новых эффективных сенсibilизаторов для электрофотографии испытывались все синтезированные нами полинитросоединения. Испытания проводились в слоях, приготавливавшихся поливом совместного раствора соединения и полимера на основе поли-N-виникарбазола и поли-N-эпоксипропилкарбазола. Определялись интегральная чувствительность ( $H_{1/2}$ , люкс·сек) и спектральная чувствительность ( $S_{1/2}$ ,  $m^2/Дж$ ) фотопроводящей композиции электрофотографических слоев по сравнению с композицией с использованием 2,4,7-тринитрофлуоренона. Выявлены соединения, применение которых позволяет увеличить эти показатели в 1,5-3 раза: 2,4,8,10-тетранитро-6(5H)-фенантридинон, 2-диметиламино-4,5,7-тринитро- и 2-метилтио-4,5,7-тринитрофлуоренон, 2,7-динитро-4-бутоксикарбонил-9-дицианометиленфлуорен, 2',4,4',6'-тетранитро- и 2',4,4',6,6'-пентанитро-2-карбоксибифенил. Примечательно, что введение в свободное  $\beta$ -положение молекулы тринитрофлуоренона электронодонорной диметиламиногруппы или метилтиогруппы вызывает не понижение, а даже повышение фотографической чувствительности. Работы были приостановлены в связи с прекращением соответствующей программы.

#### 4.2 Промежуточные продукты и красители

Особенности взаимодействия умеренно дезактивированных ароматических соединений с бромом и азотной кислотой в серной кислоте, заключающиеся в том, что сначала протекает нитрование и лишь затем бромирование, легли в основу новой технологии важных промежуточных продуктов: 6-бром-2,4-динитроанилина и 2-амино-6-бром-4-нитрофенола. Первый используется в производстве дисперсных красителей, второй – кислотных металлосодержащих красителей и средств защиты растений.

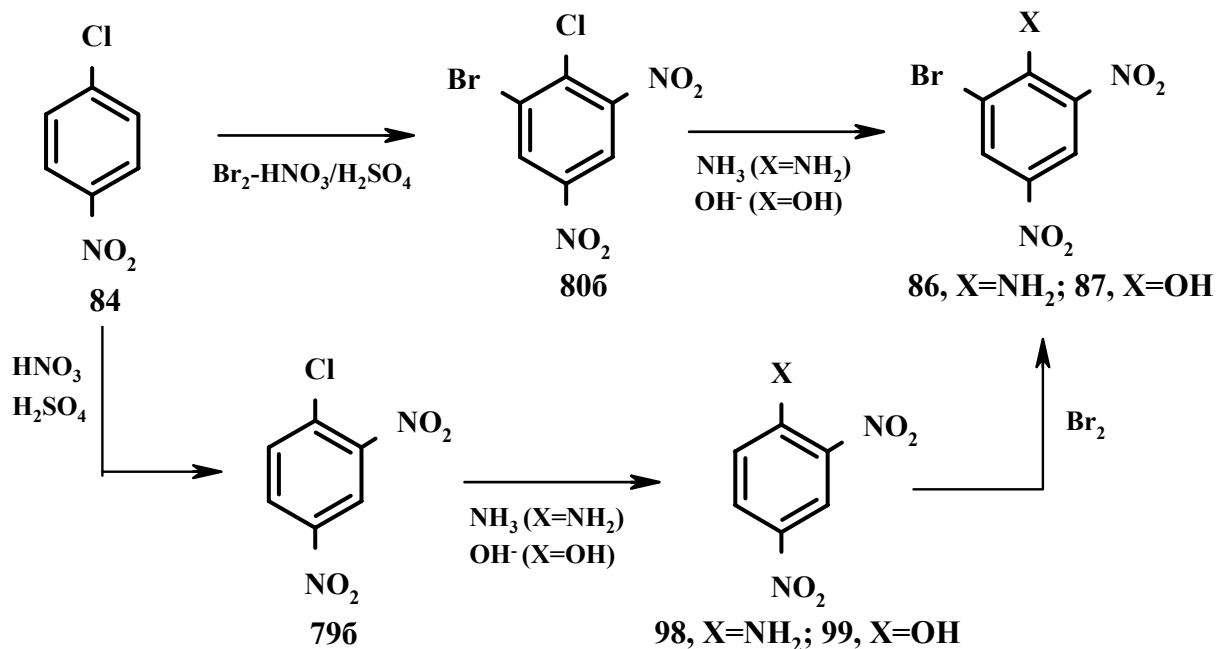


Схема 23

В традиционной технологии 4-хлорнитробензол (**84**) нитруют в 4-хлор-1,3-динитробензол (**796**), который аммонолизом переводят в 2,4-динитроанилин (**98**), а щелочным гидролизом – в 2,4-динитрофенол (**99**), а затем бромируют в 6-бром-2,4-динитроанилин (**86**) или 6-бром-2,4-динитрофенол (**87**) (схема 23). Восстановление *орто*-аминогруппы в последнем дает 2-амино-6-бром-4-нитрофенол. По новой технологии 4-хлорнитробензол (**84**) при обработке бромом и азот-

ной кислотой в концентрированной серной кислоте с хорошим выходом превращается непосредственно в 5-бром-1,3-динитро-4-хлорбензол (**806**). Далее замещение атома галогена при аммонолизе приводит к 6-бром-2,4-динитроанилину (**86**), а при щелочном гидролизе – к 6-бром-2,4-динитрофенолу (**87**). Исключение стадии нитрования 4-хлорнитробензола (**84**) обуславливает сокращение трудовых затрат и уменьшение количества производственных отходов. С целью внедрения нового метода согласно расчетной потребности были выданы исходные данные для проектирования опытно-промышленной установки получения 5-бром-1,3-динитро-4-хлорбензола мощностью 400 т/год на Сивашском анилиноокрасочном заводе. К сожалению, в связи с изменившейся общей ситуацией создание установки не могло быть реализовано.

Важным вариантом бромирования в серной кислоте в присутствии окислителя является применение вместо азотной кислоты другого реагента, исключающее конкуренцию нитрования. Показана пригодность для этого ряда окислителей, в том числе пероксида водорода и пероксодисульфата калия (раздел 3.2.1). Разработана методика получения промышленно выпускаемой диазосоставляющей для дисперсных красителей - 6-бром-2-хлор-4-нитроанилина (**100**), бромированием 1-нитро-3,4-дихлорбензола (**81**) в серной кислоте в присутствии пероксида водорода с последующим аммонолизом 3-бром-1-нитро-4,5-дихлорбензола (**83**) (схема 24).

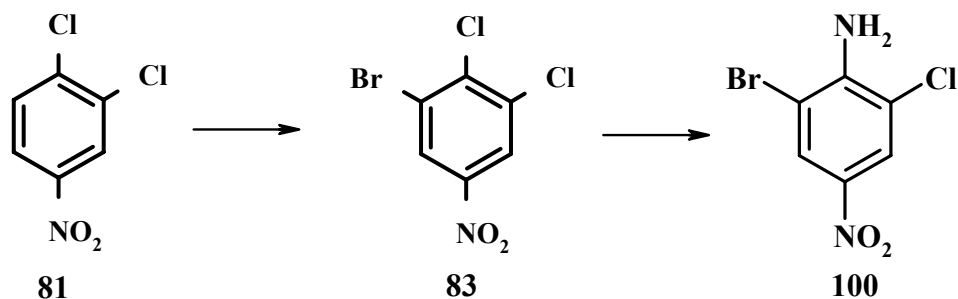
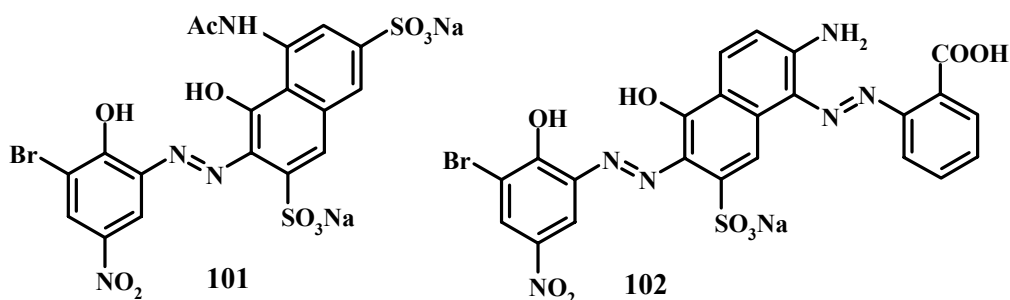
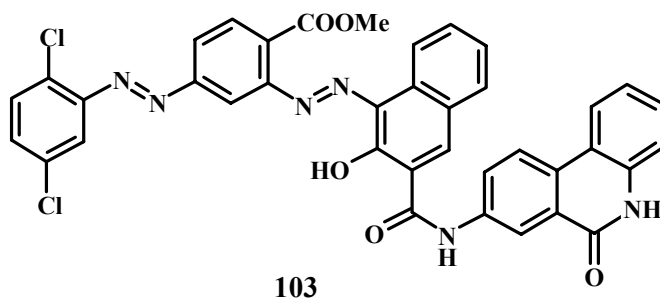


Схема 24

С использованием в качестве диазосоставляющей 2-амино-6-бром-4-нитрофенола удалось синтезировать протравные азокрасители (**101**) и (**102**), окрашивающие после хромирования шерсть в насыщенный черный цвет.

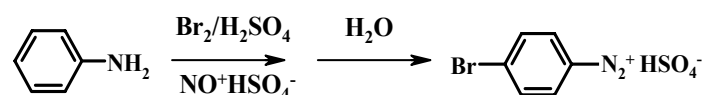


В результате синтезов азосоединений с использованием в качестве азосоставляющей гетериламидов 2-гидроксинафтойной кислоты, где гетерил – остаток фенантридинона, найден красный пигмент **103** с выдающимися показателями устойчивости в поливинилхлориде (светостойкость 7 баллов по 8-бальной шкале ISO, миграционная устойчивость 5 баллов по 5-бальной шкале). Пигмент был наработан в укрупненном масштабе, разослан для испытаний и получил положительные оценки потребителей.



Многообразные возможности открывает бромирование ароматических аминов в *para*-положение в концентрированной серной кислоте, катализируемое гидросульфатом нитрозония. Как показано в разделе 3.2.2, анилины, существуя в концентрированной серной кислоте в протонированной форме ионов анилина, не реагируют с бромом, но в присутствии гидросульфата нитрозония региоселективно бромруются в *para*-положение. При разбавлении водой происходит диазотирование и образуется раствор соли диазония, эквивалентный приготовленному диазотированием 4-броманилина в разбавленной серной кислоте. Это позволяет реакции 4-бромбензолдиазония проводить, исходя из анилина, а не из 4-броманилина, синтез которого требует специальных приемов.

Реакции солей диазония находят широкое применение в химии ароматических соединений. Совмещение бромирования и диазотирования в одной операции значительно упрощает синтезы. Анилин растворяют в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , добавляют  $\text{Br}_2$  и раствор  $\text{NO}^+\text{HSO}_4^-$  в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , после чего через некоторое время выливают в воду и проводят реакции, описанные для 4-бромбензолдиазония.



Реакция азосочетания с получением идентичных бромсодержащих азосоединений, исходя из анилинов и из 4-броманилинов, осуществлена экспериментально и использована для доказательства положения брома (раздел 3.2.2). К синтезам бромзамещенных, которые, по нашему мнению, можно осуществить, взяв анилин в качестве исходного, относятся получение 4-бромфенола, 4,4'-дибромазобензола, формазанов, 4-иодбромбензола, 4-фторбромбензола, 4-бромдифенила и др. Число примеров может быть умножено, учитывая, что к бромированию в *para*-положение в среде  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в присутствии  $\text{NO}^+\text{HSO}_4^-$  способны не только незамещенный анилин, но и анилины с заместителями в *ortho*- и *meta*-положениях. Дальнейшие исследования могли бы расширить сферу приложения при распространении реакции на 1-аминонафталины и некоторые аминокетероциклы. Прикладной и научный потенциал реакции еще не исчерпан.

## ВЫВОДЫ

1. Разработана общая методология синтезов в ряду ароматических полинитросоединений на основе реакций замещения, присоединения, циклизации при действии нуклеофильных агентов, реакций нитрования, электрофильного и ион-радикального бромирования с использованием в качестве объектов нитрозамещенных флуоренона, фенантренина, фенантридина и родственных полициклических систем, а также соединений бензольного ряда.

2. Найден новый метод бромирования сильно дезактивированных ароматических соединений при действии брома в присутствии азотной кислоты в концентрированной серной кислоте. Генерирование высокоактивного бромирующего агента путем переноса электрона от брома к катиону нитрония, который переходит в катион нитрозония, происходит в медленной стадии реакции. Поэтому, в то время как сильно дезактивированные ароматические соединения в системе, содержащей азотную кислоту, бромруются, умеренно дезактивированные - нитруются. Основываясь на этом, предложены схемы синтеза, объединяющие нитрование и бромирование.

3. Показано, что избежать конкуренции нитрования при бромировании в концентрированной серной кислоте позволяет применение вместо азотной кислоты другого окислителя,

например, пероксида водорода.

4. Установлено, что бромирование соединений, содержащих сильный электроноакцептор - аммонийную группу, направляется в серной кислоте в присутствии гидросульфата нитрозония не в *мета*-, а в *пара*-положение. Роль катализатора заключается в активации субстрата путем образования N-нитрозоаммониевого иона и его взаимодействия с бромом по предполагаемому ион-радикальному механизму.

5. Установлены направления замещения нитрогрупп в три- и тетранитрофлуоренонах при действии O-, N- и S-нуклеофилов, синтезированы соответствующие моно- и дизамещенные. Опираясь на рентгеноструктурные данные, сделано заключение о том, что региоселективность замещения определяется главным образом стерическими факторами.

6. Выявлена способность полинитропроизводных 9,10-фенантренхинона к присоединению O- и C-нуклеофилов по одной или двум карбонильным группам в полярных апротонных растворителях. Строение аддуктов установлено с помощью рентгеноструктурного анализа.

7. Найден новый тип циклизации в ряду 2-карбоксибифенила, при котором тетра- и пентанитропроизводные при нагревании в полярном апротонном растворителе превращаются в динитро- или тринитро-1-карбоксидибензофураны соответственно.

8. Показано, что нитрование гетероциклических систем 6H-дibenzo-[b,d]пиран-6-она, 4,10-диоксапирендиона и 6(5H)фенантридинона в серной кислоте приводит к вицинальным нитросоединениям, в которых три нитрогруппы занимают соседние положения одного и того же бензольного кольца несмотря на пространственные препятствия.

9. Найденные реакции бромирования сильно дезактивированных ароматических соединений в присутствии азотной кислоты или другого окислителя и бромирования ароматических аминов в *пара*-положение в присутствии гидросульфата нитрозония в концентрированной серной кислоте имеют практическое значение для органического синтеза.

10. В ходе исследований предложена новая технология промежуточных продуктов: 6-бром-2,4-динитроанилина и 6-бром-2,4-динитрофенола, из 4-хлорнитробензола в две химические стадии вместо традиционной технологии в три стадии, выданы исходные данные для проектирования опытно-промышленной установки 5-бром-1,3-динитро-4-хлорбензола.

11. На базе бромсодержащих промежуточных продуктов синтезированы новые протравные красители, окрашивающие шерсть в насыщенный черный цвет, с использованием соединений фенантридинона получен красный пигмент с выдающимися показателями устойчивости. Разработана эффективная технология сенсibilизаторов для электрофотографии ряда флуорена, найдены новые сенсibilизаторы.

## ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### Статьи в журналах, рекомендуемых ВАК РФ

1. Андриевский А.М., Поплавский А.Н., Дюмаев К.М. Синтез 2',4,4',6,6'-пентанитро-2-карбоксибифенила // Журн. орган. химии. – 1979. – Т. 15, № 5. – С. 1105–1106.
2. Андриевский А.М., Поплавский А.Н., Дюмаев К.М. Высокотемпературное нитрование бифенила // Журн. орган. химии. – 1979. – Т. 15, № 9. – С. 2003.
3. Андриевский А.М., Сидоренко Е.Н., Поплавский А.Н., Дюмаев К.М. К вопросу о нитровании флуоренона // Журн. орган. химии. – 1979. – Т. 15, № 9. – С. 2007–2008.
4. Андриевский А.М., Поплавский А.Н., Дюмаев К.М. Действие олеума на нитрозамещенные 2-карбоксибифенила // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. – 1979. – Т. 24, № 4. – С. 391–392.
5. Андриевский А.М., Поплавский А.Н., Дюмаев К.М. Действие ДМСО и ДМФА на нитрозамещенные 2-карбоксибифенила // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. – 1981. – Т. 26, № 1. – С. 101–102.
6. Андриевский А.М., Грехова Н.Г., Дюмаев К.М. Превращение 2,4,5,7-тетранитрофлуоренона в гексаметилфосфортриамиде // Журн. орган. химии. – 1981. – Т. 17, № 11. – С. 2456–2457.

7. Андриевский А.М., Поплавский А.Н., Дюмаев К.М. Синтез и превращения 3,8,10-тринитро-6Н-дibenзо[*b,d*]пиран-6-она в ДМСО и ДМФА. // ХГС.- 1982.- №5.- С. 703.
8. Андриевский А.М., Грехова Н.Г., Андропова Н.А., Шифрина Р.Р., Александров В.Н., Дюмаев К.М. Замещение нитрогрупп на оксигруппы в ряду флуоренонов // Журн. орган. химии. – 1982. – Т. 18, № 9. – С. 1961–1966.
9. Чёткина Л.А., Поветьева З.П., Бельский В.К., Андриевский А.М., Поплавский А.Н., Дюмаев К.М. Строение 2,4,8,10-тетранитрофенантридона // Докл. АН СССР. – 1982. – Т. 266, № 5. – С. 1191–1194.
10. Андриевский А.М., Поплавский А.Н., Дюмаев К.М. Синтез полинитрозамещённых 2-карбоксибифенила // Журн. орган. химии. – 1984. – Т. 20, № 6. – С. 1314–1318.
11. Попова Е.Г., Чёткина Л.А., Бельский В.К., Андриевский А.М., Поплавский А.Н., Дюмаев К.М. Структура молекулярного комплекса (1 : 1) 2',4,4',6-тетранитро-2-карбоксибифенила и диметилсульфоксида // Журн. структ. химии. – 1985. – Т. 26, № 2. – С. 139–144.
12. Андриевский А.М., Поплавский А.Н., Дюмаев К.М. Циклизация 2,2',4,4'- тетранитробифенила в гексаметилфосфортриамиде // Химия гетероцикл. соединений. – 1984. – № 12. – С. 1690.
13. Андриевский А.М., Сидоренко Е.Н., Поплавский А.Н., Дюмаев К.М. Отщепление карбоксильной группы в 3,8-динитро-6-оксо-6Н-дibenзо[*b,d*]пиран-10-карбоновой кислоте под действием ДМСО и ДМФА // Химия гетероцикл. соединений. – 1984. – № 12. – С. 1690–1691.
14. Андриевский А.М., Поплавский А.Н., Ерёменко Л.В., Андропова Н.А., Дюмаев К.М. Синтез нитрозамещённых диоксотетрагидродиоксапиренов и 6Н-дibenзо[*b,d*]пиран-6-она // Химия гетероцикл. соединений. – 1985. – № 4. – С. 463–467.
15. Андриевский А.М., Поплавский А.Н., Дюмаев К.М., Богачёв Ю.С., Берестова С.С. Синтез и строение нитрозамещённых 6(5Н)-фенантридинона // Химия гетероцикл. соединений. – 1985. – № 8. – С. 1106–1113.
16. Чёткина Л.А., Попова Е.Г., Бельский В.К., Андриевский А.М., Поплавский А.Н., Дюмаев К.М. Строение 2,3,4,8-тетранитро-6Н-дibenзо[*b,d*]пиран-6-она // Докл. АН СССР. – 1985. – Т. 285, № 5. – С. 1160–1164.
17. Попова Е.Г., Чёткина Л.А., Бельский В.К., Андриевский А.М., Поплавский А.Н., Дюмаев К.М. Кристаллические и молекулярные структуры двух модификаций 2,3,8-тринитро-6Н-дibenзо[*b,d*]пиран-6-она // Кристаллография. – 1986. – Т. 31, № 1. – С. 113–119.
18. Фурманова Н.Г., Андрианов В.И., Андриевский А.М., Поплавский А.Н. Кристаллическая и молекулярная структура 2-нитрофлуоренона // Кристаллография. – 1985. – Т.30, № 1. – С. 82–85.
19. Гридунова Г.В., Шкловер В.Е., Стручков Ю.Т., Сидоренко Е.Н., Андриевский А.М., Ежкова З.И., Дюмаев К.М. Кристаллическая и молекулярная структура сольвата 2,4,7-тринитро-9,10-фенантренхинона с бензолом // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1986. – № 6. – С. 1284–1290.
20. Андриевский А.М., Поплавский А.Н., Дюмаев К.М., Чёткина Л.А., Бельский В.К., Богачёв Ю.С., Берестова С.С. Синтез и строение 10-окси- и 10-ацетокси-6(5Н)-фенантридинонов // Химия гетероцикл. соединений. – 1987. – № 3. – С. 314–319.
21. Семидетко О.В., Чёткина Л.А., Бельский В.К., Мысык Д.Д., Перепичка И.Ф., Андриевский А.М. Некоторые превращения и строение 2,5,7-тринитро-4-цианофлуоренона // Журн. общ. химии. – 1987. – Т. 57, № 2. – С. 415–420.
22. Попова Е.Г., Чёткина Л.А., Бельский В.К., Андриевский А.М., Поплавский А.Н., Дюмаев К.М. Строение кристаллов 2',4,4'-тринитро-2-карбоксибифенила и 4,4',6,6'-тетранитро-2,2'-дикарбоксибифенила // Журн. структ. химии. – 1987. – Т. 28, № 2. – С. 129–134.
23. Chetkina L.A., Semidetko O.V., Belsky V.K., Sobolev A.N., Andrievsky A.M. Structure of 2,4,5,7-tetranitro-9-fluorenone // Acta Crystallogr., Sect. C. – 1987. – V. 43, № 5. – P. 931–933.
24. Чёткина Л.А., Семидетко О.В., Шуваева В.А., Поплавский А.Н., Бельский В.К., Андриевский А.М. Кристаллическая и молекулярная структура 4-нитро-6(5Н)-фенантридинона // Журн. структ. хим. – 1987. – Т. 28, № 5. – С. 177–179.
25. Попова Е.Г., Чёткина Л.А., Бельский В.К., Андриевский А.М., Поплавский А.Н., Дюмаев К.М. Строение двух кристаллосольватов нитрозамещённых 2-карбоксибифенила с бензолом // Журн. структ. химии. – 1988. – Т. 29, № 1. – С. 109–114.

26. Семидетко О.В., Чёткина Л.А., Бельский В.К., Поплавский А.Н., Андриевский А.М., Дюмаев К.М. Синтез и молекулярная структура 2,4,5-тринитрофлуоренона // Докл. АН СССР. – 1988. – Т. 299, № 2. – С. 375–378.
27. Семидетко О.В., Чёткина Л.А., Бельский В.К., Поплавский А.Н., Андриевский А.М., Дюмаев К.М. Молекулярная структура 2,5- и 4,5-динитрофлуоренонов // Журн. структ. хим. – 1988. – Т. 29, № 2. – С. 187–190.
28. Гридунова Г.В., Шкловер В.Е., Стручков Ю.Т., Ежкова З.И., Линко Р.В., Поплавский А.Н., Андриевский А.М. Синтез и структура “сокристаллизата” 4,10-диокси-10-ацетонил-2,7-динитрофенантрен-9-она и 4,9-диокси-9-ацетонил-2,7-динитрофенантрен-10-она // Кристаллография. – 1988. – Т. 33, № 2. – С. 390–395.
29. Семидетко О.В., Чёткина Л.А., Бельский В.К., Андриевский А.М., Кравченко Н.В. Структура кристаллосольвата 2,4,5,7-тетранитрофлуорена с 1,4-диоксаном // Кристаллография. – 1988. – Т. 33, № 5. – С. 1294–1296.
30. Чёткина Л.А., Попова Е.Г., Бельский В.К., Заводник В.Е., Андриевский А.М., Сидоренко Е.Н. Система водородных связей в кристалле 10-карбокси-3,8-динитро-6Н-дibenzo[*b,d*]пиран-6-он, толуол, вода (1 : 1) // Докл. АН СССР. – 1988. – Т. 301, № 2. – С. 350–353.
31. Попова Е.Г., Чёткина Л.А., Соболев А.Н., Бельский В.К., Андриевский А.М., Поплавский А.Н., Дюмаев К.М. Структура молекулярного комплекса (1 : 1) 2',4,4',6-тетранитро-2-карбоксибифенила с 1,4-диоксаном // Журн. структ. химии. – 1988. – Т. 29, № 5. – С. 164–166.
32. Семидетко О.В., Чёткина Л.А., Бельский В.К., Андриевский А.М., Поплавский А.Н., Дюмаев К.М. Строение кристаллосольвата (1 : 2) 2,3,4,8-тетранитро-(5Н)-фенантридинона с уксусной кислотой и молекулярного комплекса (1 : 1) 2,4,8-тринитро-(5Н)-фенантридинона с гексаметилфосфортриамидом // Кристаллография. – 1989. – Т. 34, № 1. – С. 106–111.
33. Андриевский А.М., Поплавский А.Н., Грехова Н.Г., Дюмаев К.М., Попова Е.Г., Соболев А.Н., Чёткина Л.А., Бельский В.К. Декарбоксилирование в среде протоноакцепторных растворителей // Химия гетероцикл. соединений. – 1989. – № 2. – С. 164–170.
34. Попова Е.Г., Шифрина Р.Р., Чёткина Л.А., Бельский В.К., Поплавский А.Н., Андриевский А.М. Особенности строения и взаимодействие молекул нитробифенилкарбоновых кислот // Журн. физ. хим. – 1989. – Т. 63, № 12. – С. 3265–3271.
35. Попова Е.Г., Чёткина Л.А., Соболев А.Н., Бельский В.К., Андриевский А.М., Поплавский А.Н., Дюмаев К.М. Строение комплекса (1 : 1) 1-карбокси-3,7-динитродибензофурана с гексаметилфосфортриамидом // Журн. структ. хим. – 1989. – Т. 30, № 3. – С. 127–131.
36. Чельшева О.В., Чёткина Л.А., Бельский В.К., Андриевский А.М. Структура 4-фенилтио-2,7-динитрофлуоренона // Кристаллография. – 1989. – Т. 34, № 4. – С. 1020–1021.
37. Попова Е.Г., Чёткина Л.А., Соболев А.Н., Бельский В.К., Андриевский А.М., Поплавский А.Н., Дюмаев К.М. Строение молекулы 6,6'-динитро-2,2'-дикарбоксибифенила в кристалле // Докл. АН СССР. – 1989. – Т. 304, № 1. – С. 127–130.
38. Попова Е.Г., Чёткина Л.А., Бельский В.К., Андриевский А.М., Поплавский А.Н., Дюмаев К.М. Строение структурных изомеров 4,4'-динитро-2-карбоксибифенила и 2',4-динитро-2-карбоксибифенила // Журн. структ. химии. – 1990. – Т. 31, № 2. – С. 189–192.
39. Чельшева О.В., Чёткина Л.А., Бельский В.К., Заводник В.Е., Соболев А.Н., Поплавский А.Н., Никонов В.В., Андриевский А.М. Структурное исследование бромнитрозамещённых 6(5Н)-фенантридинона // Кристаллография. – 1990. – Т. 35, № 4. – С. 874–877.
40. Андриевский А.М., Чельшева О.В., Поплавский А.Н., Никонов В.В., Чёткина Л.А., Бельский В.К., Заводник В.Е., Перов А.А., Андронина Н.А., Дюмаев К.М. Синтез и структурное исследование бромнитрозамещённых 6(5Н)-фенантридинона // Химия гетероцикл. соединений. – 1990. – № 6. – С. 789–795.
41. Гридунова Г.В., Стручков Ю.Т., Линко Р.В., Андриевский А.М., Зайцев Б.Е. Рентгеноструктурное и спектральное исследования продуктов реакции 2,7-динитро- и 2,4,7-тринитрофенантренхинона с нитрометаном // Изв. АН. Сер. хим. – 1992. – № 7. – С. 1575–1584.
42. Гридунова Г.В., Стручков Ю.Т., Линко Р.В., Андриевский А.М., Зайцев Б.Е. Рентгеноструктурное и спектральное исследование 1 : 2 сольвата 2,7-динитро-4-бром-10,10-диоксифенантрен-9-она с диметилформамидом // Изв. АН. Сер. хим. – 1992. – № 4. – С. 910–916.

43. Попова Е.Г., Чёткина Л.А., Заводник В.Е., Андриевский А.М., Поплавский А.Н. Кристаллические и молекулярные структуры 8-нитро-6Н-дibenзо[*b,d*]пиран-6-она и 3,10-динитро-6Н-дibenзо[*b,d*]пиран-6-она // Кристаллография. – 1988. – Т. 33, № 2. – С. 514–516.
44. Попов С.И., Копылова Т.М., Андриевский А.М., Авидон С.В., Тафеенко В.А. Бромирование 1,5-динитроантрахинона // Журн. орган. химии. – 1993. – Т. 29, № 4. – С. 798–805.
45. Андриевский А.М., Горелик М.В., Авидон С.В., Альтман Е.Ш. Бромирование дезактивированных ароматических соединений // Журн. орган. химии. – 1993. – Т. 29, № 9. – С. 1828–1834.
46. Gorelik M.V., Lomzakova V.I., Khamidova E.A., Shteiman V.Ya., Kuznetsova M.G., Andrievsky A.M. Regioselective Bromination of Anilines in the Presence of Nitrosonium Hydrogensulfate in Concentrated Sulfuric Acid // *Mendeleev Commun.* – 1995. – V. 5, № 2. – P. 65–66.
47. Горелик М.В., Ломзакова В.И., Хамидова Е.А., Штейман В.Я., Кузнецова М.Г., Андриевский А.М. Бромирование анилиниевых ионов в пара-положение в присутствии гидросульфата нитрозония в концентрированной серной кислоте // Журн. орган. химии. – 1995. – Т. 31, № 4. – С. 553–557.
48. Богачёв Ю.С., Шапегко Н.Н., Горелик М.В., Андриевский А.М., Авидон С.В., Кисин А.В., Кузнецова М.Г. Ионно-молекулярный состав системы  $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$  и его роль в реакции нитрования. Исследование методами ЯМР  $^{14}\text{N}$  и  $^{17}\text{O}$  // Журн. общ. химии. – 1993. – Т. 63, № 6. – С. 1214–1222.
49. Попова Е.Г., Чёткина Л.А., Соболев А.Н., Андриевский А.М., Поплавский А.Н. Строение диметилового эфира 4,4',6,6'-тетранитро-2,2'-дикарбоксибифенила // Журн. структ. химии. – 1991. – Т. 32, № 3. – С. 130–133.
50. Попова Е.Г., Чёткина Л.А., Заводник В.Е., Андриевский А.М., Поплавский А.Н. Строение кристаллов 2',4',6'-тринитро-2-карбоксибифенила // Журн. структ. химии. – 1991. – Т. 32, № 2. – С. 169–172.
51. Гридунова Г.В., Шкловер В.Е., Стручков Ю.Т., Линко Р.В., Поплавский А.Н., Андриевский А.М. Кристаллическая и молекулярная структура сольвата 2,4,7-тринитро-9,9,10,10-тетраоксифенантрена с гексаметилфосфортриамидом (I) и сольвата 2,4,7-тринитро-10,10-диоксифенантрен-9-она с диметилформамидом (II) // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1990. – № 3. – С. 575–580.
52. Perepichka I.F., Popov A.F., Orekhova T.V., Bryce M.R., Andrievskii A.M., Batsanov A.S., Howard Judith A.K., Sokolov N.I. Electron Acceptors of the Fluorene Series. 10. Novel Acceptors Containing Butylsulfanyl, Butylsulfinyl, and Butylsulfonyl Substituents:  $\square$  Synthesis, Cyclic Voltammetry, Charge-Transfer Complexation with Anthracene in Solution, and X-ray Crystal Structures of Two Tetrathiafulvalene Complexes // *J. Org. Chem.* – 2000. – V. 65, № 10. – P. 3053–3063.
53. Андриевский А.М., Горелик М.В. Бромирование дезактивированных ароматических соединений // Успехи химии. – 2011. – Т. 80, № 5. – С. 443–451.
54. Андриевский А.М. Новый метод бромирования ароматических полинитросоединений // Химия в интересах устойчивого развития. – 2011. – Т. 19, № 6. – С. 633–636.

#### Авторские свидетельства, патенты

1. Андриевский А.М., Сидоренко Е.Н., Поплавский А.Н., Дюмаев К.М. Сергеева З.И., Макаровская Г.М., Стрункина А.Н. Водонерастворимые моноазокрасители фенантридонового ряда для поливинилхлорида // А.с. 763407 СССР. – 1980. – Бюл. изобрет. – 1980. – № 34. – С. 135.
2. Андриевский А.М., Поплавский А.Н., Дюмаев К.М. Нитропроизводные фенантридона как акцепторы для электрофотографических слоев и способ их получения // А.с. 811766 СССР. – 1980. – Бюл. изобрет. – 1983. – № 5. – С. 283.
3. Андриевский А.М., Поплавский А.Н., Дюмаев К.М. Нитрозамещенные бифенил-2-карбоновой кислоты – промежуточные продукты в синтезе красных и желтых пигментов // А.с. 833948 СССР. – 1981. – Бюл. изобрет. – 1981. – № 20. – С. 101.
4. Андриевский А.М., Сидоренко Е.Н., Титов В.В., Дюмаев К.М. 2,4,7-Тринитрофлуорен в качестве промежуточного соединения в синтезе 2,4,7-тринитрофлуоренона и способы их получения // А.с. 982322 СССР. – 1982. – Бюл. изобрет. – 2011. – № 17. – С. 1049.
5. Андриевский А.М., Сидоренко Е.Н., Грехова Н.Г., Дюмаев К.М., Попова Е.Г., Чёткина Л.А., Бельский В.К. Способ получения 10-карбокси-3,8-динитро-6Н-дibenзо[*b,d*]пиран-6-она // А.с. 1237665 СССР. – 1986. – Бюл. изобрет. – 1986. – № 22. – С. 117.
6. Мысык Д.Д., Перепичка И.Ф., Ромашев В.Е., Андриевский А.М., Костенко Л.И. Бутиловые эфиры 2,7-



- динитрофлуорен-4-карбоновых кислот – сенсibilизаторы фотопроводимости карбазолсодержащих полимеров // Пат. РФ 1241673. – 1986. – Бюл. изобрет. – 1999. – № 6. – С. 483.
7. Андриевский А.М., Кокосова А.С., Дюмаев К.М., Балабанов Е.И., Клоков В.А., Богачев Ю.С., Берестова С.С., Перов А.А. 2-Метилтио-4,5,7-тринитрофлуоренон в качестве сенсibilизатора для органических электрофотографических слоев и способ его получения // А.с. 1330989 СССР. – 1987. – Бюл. изобрет. – 2011. – № 17. – С. 1049.
  8. Андриевский А.М., Поплавский А.Н., Попова Е.Г., Балабанов Е.И., Клоков В.А., Чёткина Л.А., Бельский В.К., Булышев Ю.С., Каширский И.М., Дюмаев К.М. Сенсibilизатор фотопроводимости поли-N-винилкарбазола и поли-N-эпоксипропилкарбазола электрофотографических материалов // А.с. 1342288 СССР. – 1987. – Бюл. изобрет. – 2011. – № 17. – С. 1049.
  9. Поплавский А.Н., Никонов В.В., Андриевский А.М., Дюмаев К.М. Способ получения 2-нитро-(5H)фенантридинона // А.с. 1442519 СССР. – 1988. – Бюл. изобрет. – 1988. – № 45. – С. 90.
  10. Андриевский А.М., Балабанов Е.И., Беспалов Б.П., Грачёв В.Т., Дюмаев К.М., Клоков В.А., Кокосова А.С., Поплавский А.Н., Семидетко О.В. N,N-Диметиламино-4,5,7-тринитрофлуоренон в качестве сенсibilизатора для органических электрофотографических слоев // А.с. 1482143 СССР. – 1989. Бюл. изобрет. – 2011. – № 17. – С. 1049.
  11. Андриевский А.М., Сидоренко Е.Н., Перепичка И.Ф., Мысык Д.Д., Костенко Л.И., Потоцкий И.С., Титов В.В., Дюмаев К.М. Способ получения 2,4,5,7-тетранитрофлуоренона // А.с. 1573020 СССР. – 1990. – Бюл. изобрет. – 1990. – № 23. – С. 124.
  12. Андриевский А.М., Горелик М.В., Авидон С.В., Гордиевская Е.В., Альтман Е.Ш., Ворожцов Г.Н., Дюмаев К.М. Способ получения 2-бром-4,6-динитрохлорбензола // А.с. 1770319 СССР. – 1992. – Бюл. изобрет. – 1992. – № 39. – С. 73.
  13. Андриевский А.М., Горелик М.В., Авидон С.В., Никонов В.В., Ворожцов Г.Н., Линко Р.В., Чельшева О.В., Поплавский А.Н., Дюмаев К.М. Способ получения бромсодержащих ароматических или конденсированных N- или O-содержащих гетероциклических соединений // Пат. РФ 1817764. – 1993. – Бюл. изобрет. – 1993. – № 19. – С. 178.
  14. Самойлова Н.П., Андриевский А.М., Жукова Н.А., Глущенко С.Н., Попов С.И., Лапин Ю.А., Корнеева Р.В., Белкин А.И. 2-(2'-Окси-3'-галоген-5'-нитрофенилазо)-1-окси-8-ацетиламинонафталин-3,6-динатрийсульфо-кислота в качестве протравного черного красителя для шерсти // Пат. РФ 2002775. – 1993. – Бюл. изобрет. – 1993. – № 41–42. – С. 92.
  15. Андриевский А.М., Горелик М.В., Ломзакова В.И. Способ получения бромпроизводных ароматических аминов // Пат. РФ 2004537. – 1993. – Бюл. изобрет. – 1993. – № 45–46. – С. 93.
  16. Андриевский А.М., Горелик М.В., Ломзакова В.И., Хамидова Е.А. Способ получения 4-бромзамещённых азосоединений // Пат. РФ 2004560. – 1993. – Бюл. изобрет. – 1993. – № 45–46. – С. 97.
  17. Андриевский А.М., Горелик М.В., Ломзакова В.И. Способ получения дисперсных моноазокрасителей // Пат. РФ 2004563. – 1993. – Бюл. изобрет. – 1993. – № 45–46. – С. 98.
  18. Андриевский А.М., Глущенко С.Н., Авидон С.В., Грехова Н.Г., Кобринский И.А. Способ получения 2-бром-4,6-динитроанилина // Пат. РФ 2030391. – 1995. – Бюл. изобрет. – 1995. – № 7. – С. 137.
  19. Андриевский А.М., Авидон С.В., Грехова Н.Г., Горелик М.В., Глущенко С.Н. Способ получения 1,2-дибром-3,5-динитробензола // Пат. РФ 2053220. – 1996. – Бюл. изобрет. – 1996. – № 3. – С. 203.
  20. Андриевский А.М., Глущенко С.Н., Авидон С.В., Грехова Н.Г. Способ получения 6-бром-2,4-динитрофенола // Пат. РФ 2053221. – 1996. – Бюл. изобрет. – 1996. – № 3. – С. 203.
  21. Андриевский А.М., Попов С.И., Кукушкина М.Л., Кобринский И.А., Лапин Ю.А., Авидон С.В., Глущенко С.Н. Способ получения 6-бром-2-амино-4-нитрофенола // Пат. РФ 2053222. – 1996. – Бюл. изобрет. – 1996. – № – С. 203.
  22. Андриевский А.М., Глущенко С.Н., Авидон С.В., Грехова Н.Г. Способ получения 6-бром-2-амино-4-нитрофенола // Пат. РФ 2053223. – 1996. – Бюл. изобрет. – 1996. – № 3. – С. 203.
  23. Андриевский А.М., Авидон С.В., Кобринский И.А., Альтман Е.Ш., Никонов В.В., Попов Б.Н., Эссер В.К., Шевцова И.Н. Способ получения 6-бром-2-амино-4-нитрофенола // Пат. РФ 2053224. – 1996. – Бюл. изобрет. – 1996. – № 3. – С. 203.
  24. Андриевский А.М., Жукова Н.А., Пешкова Е.В., Самойлова Н.П., Юрасова Н.М., Заславская И.С., Тимошина Ю.В., Сидоренко Н.В. Протравной краситель для крашения шерсти в черный цвет // Пат. РФ

2064947. – 1996. – Бюл. изобрет. – 1996. – № 22. – С. 182.
25. Andrievsky A.M., Gorelik M.V., Avidon S.V., Nikonov V.V., Vorozhtsov G.N., Linko R.V., Chelysheva O.V., Poplavsky A.N., Djumaev K.M. Method of obtaining brominated aromatic and heterocyclic compounds containing acceptor groups // Pat. WO 90 07479. – 1990. Chem. Abstr. – 1990. – V. 113 – 211867.
  26. Andrievsky A.M., Gorelik M.V., Avidon S.V., Gordievskaya E.V., Al'tman E.Sh., Vorozhtsov G.N., Djumaev K.M. Method of obtaining 2-bromo-4,6-dinitrochlorobenzene // Pat. WO 90 07488. – 1990. Chem. Abstr. – 1990. – V. 113. – 190887.
  27. Andrievsky A.M., Gorelik M.V., Gordievskaya E.V., Al'tman E.Sh., Avidon S.V., Vorozhtsov G.N., Djumaev K.M. Method of obtaining 2-bromo-4,6-dinitroaniline // Pat. WO 90 07489. – 1990. Chem. Abstr. – 1990. – V. 113. – 190886.
  28. Andrievsky A.M., Gorelik M.V., Arinich L.V., Gordievskaya E.V., Avidon S.V., Nikonov V.V., Kobrinsky I.A., Vorozhtsov G.N., Djumaev K.M. Method of obtaining dispersed monoazodyes // Pat. WO 91 02772. – 1991. Chem. Abstr. – 1991. – V. 115 – 185365.

### Публикации в сборниках тезисов научных конференций

1. Андриевский А.М., Поплавский А.Н., Еременко Л.В., Андронина Н.А., Дюмаев К.М. Синтез нитрозамещённых 6Н-дibenzo[*b,d*]пиран-6-она и диоксапиранов – электрооакцепторов для поливинилкарбазола // 7 Межвузовский семинар по органическим полупроводникам. Тез. докл. – Горький, 1981. – С. 26.
2. Чёткина Л.А., Попова Е.Г., Бельский В.К., Андриевский А.М., Поплавский А.Н., Дюмаев К.М. Нитрозамещённые карбоксибифенила, дибензопиранона, фенантридона – структура и направление реакций // IV Всесоюзное совещание по органической кристаллохимии. Тез. докл. – Звенигород, 1984. – С. 15.
3. Андриевский А.М., Поплавский А.Н., Сидоренко Е.Н., Дюмаев К.М. Электрооакцепторы для электрофотографии. Пути синтеза нитрозамещённых дибензопиранона и дибензопиранонкарбоновых кислот // XIII Всесоюзное совещание по органическим полупроводникам. Тез. докл. – Агверан, 1984. – С. 131.
4. Андриевский А.М., Поплавский А.Н., Дюмаев К.М. Циклизация в ряду нитрозамещённых карбоксибифенила // IV Московская Конференция по органической химии и технологии. Тез. докл. – Москва, 1985. – С. 1.
5. Андриевский А.М., Поплавский А.Н., Сидоренко Е.Н., Дюмаев К.М. Синтез компонентов для электрофотографии и промежуточных продуктов для фенантридоновых пигментов. // Всесоюзная научная конференция «Химия и технология органических красителей и промежуточных продуктов». Тез. докл. – Ленинград, 1985. – С. 142–143.
6. Андриевский А.М., Тверской В.А., Балабанов Е.И., Титов В.В., Праведников А.Н., Дюмаев К.М. Шесть классов нитросоединений для электрофотографии // Электроника органических материалов. – М.: Наука, 1985. – С. 256–259.
7. Гридунова Г.В., Шкловер В.Е., Стручков Ю.Т., Андриевский А.М., Линко Р.В., Поплавский А.Н. Реакционная способность 2,4,7- тринитрофенантренина в свете структурных данных // Всесоюзное совещание по органической кристаллохимии по проблеме «Исследование строения органических соединений со специальными свойствами». Тез. докл. – Черногловка, 1987. – С. 50.
8. Семидетко О.В. Чёткина Л.А., Бельский В.К., Андриевский А.М., Поплавский А.Н. Рентгеноструктурное исследование нитрозамещённых 6(5Н)фенантридинона // Всесоюзное совещание по органической кристаллохимии по проблеме «Исследование строения органических соединений со специальными свойствами». Тез. докл. – Черногловка, 1987. – С. 72.
9. Andrievsky A.M., Poplavsky A.N., Dumaev K.M. The development of electronic materials based on nitrocompounds of fluorenone range and its derivatives // International conference "Electronics of organic materials". – Tashkent, 1987. – P.210–211.
10. Andrievsky A.M., Poplavsky A.N., Dumaev K.M. Synthesis of nitrosubstituted dibenzofurans // V International symposium on chemistry furane. – Riga, 1988. – P. 151–152.
11. Андриевский А.М., Сидоренко Е.Н., Поплавский А.Н. Пути синтеза и свойства фенантридоновых пигментов // Международная конференция "Colorchem 88". Тез. докл. – Пардубицы, ЧССР, 1988. – С. 152–154.
12. Андриевский А.М., Линко Р.В., Гридунова Г.В., Зайцев Б.Е. Изучение взаимодействия нитрозамещённых

- ных фенантренхинона с некоторыми органическими растворителями // V Московская Конференция по органической химии и технологии. Тез. докл. – Москва, 1989. – Ч. 1. – С. 26.
13. Andrievsky A.M., Gorelik M.V., Avidon S.V. Organic chemistry. Technological perspectives // 2<sup>nd</sup> International IUPAC Symposium. – Baden-Baden, FRG, 1991. – P 85.
  14. Линко Р.В., Зайцев Б.Е., Андриевский А.М. Взаимодействие 2,4,7-тринитро-9,10-фенантренхинона с солями меди в ДМФА и ДМСО // Всесоюзная конференция по химии хинонов и хиноидных соединений. Тез. докл. – Новосибирск, 1991. – С. 182.
  15. Andrievsky A.M., Gorelik M.V. Bromination of highly deactivated aromatics using system  $\text{Br}_2\text{--HNO}_3\text{--H}_2\text{SO}_4$  : reaction scope and mechanism // 11<sup>th</sup> Eurasia Conference on Chemical Sciences. – Amman, Jordan, 2010. – P. 164.
  16. Andrievsky A.M. Novel Bromination Method for Aromatic Polynitro Compounds // International Conference “Current Topics in Organic Chemistry”. – Novosibirsk, 2011. – P. 55.