

Санкт-Петербургский государственный университет  
Санкт-Петербургское отделение Российского химического общества  
имени Д. И. Менделеева  
Российская Академия Наук  
Российский фонд фундаментальных исследований  
Институт органической химии РАН, г. Москва  
Иркутский институт химии СО РАН

## Всероссийская молодежная конференция-школа



**«Идеи и наследие А. Е. Фаворского  
в органической и  
металлоорганической химии XXI века»**

*конференция посвящается  
150-летию со дня рождения  
А. Е. Фаворского*

**23-26 Марта 2010 г.**

**Санкт-Петербург**

**Россия**

ВСЕРОССИЙСКАЯ МОЛОДЕЖНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ-ШКОЛА  
*посвященная 150-летию со дня рождения А. Е. Фаворского*

Конференция проведена Санкт-Петербургским государственным университетом,  
Санкт-Петербургским отделением РХО им. Д. И. Менделеева,  
Российской академией наук,  
Российским фондом фундаментальных исследований,  
Институтом органической химии РАН им. Н. Д. Зелинского,  
Иркутским институтом химии СО РАН им. А. Е. Фаворского

В книге представлены материалы, соответствующие главным направлениям научных интересов А. Е. Фаворского:

- химия ацетиленов, диенов, енинов и полиненасыщенных соединений;
- синтез, строение и свойства напряженных циклических соединений;
- перегруппировки и их механизмы;
- химия металлоорганических соединений.

### **ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ**

акад. И. П. Белецкая (Москва)  
акад. Ю.Н. Бубнов (Москва)  
акад. М. Г. Воронков (Санкт-Петербург)  
акад. М. П. Егоров (Москва)  
проф. Р. Р. Костиков (Санкт-Петербург)  
проф. М. А. Кузнецов (Санкт-Петербург)  
чл.-корр. В. Ю. Кукушкин (Санкт-Петербург)  
акад. О. Г. Синяшин (Казань)  
акад. Г.Ф. Терещенко (Санкт-Петербург)  
акад. Б. А. Трофимов (Иркутск)

### **ОРГКОМИТЕТ**

проф. М. А. Кузнецов (*председатель*)  
чл.-корр. В. Ю. Кукушкин (*зам. председателя*)  
доц. И. А. Балова (*ученый секретарь*)  
доц. А. В. Васильев  
проф. А. В. Гарабаджиу  
проф. И. Н. Домнин  
проф. Р. Р. Костиков  
проф. А. П. Молчанов  
проф. В. А. Николаев  
проф. М. С. Новиков  
проф. В. В. Разин  
проф. Л. Л. Родина  
проф. А. Ф. Хлебников  
проф. С. И. Якимович

### **НАУЧНЫЙ СЕКРЕТАРИАТ**

доц. Балова Ирина Анатольевна  
к.х.н. Бойцов Виталий Михайлович  
к.х.н. Сорокоумов Виктор Николаевич

**А.Е. ФАВОРСКИЙ - ВЫДАЮЩИЙСЯ РУССКИЙ ХИМИК  
(ЖИЗНЕННЫЙ ПУТЬ, НАУЧНАЯ И ПЕДАГОГИЧЕСКАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ)**

**Домнин И.Н.**, Костиков Р.Р.  
*Санкт-Петербургский университет*

Алексей Евграфович Фаворский родился в 1860 г. в семье священника, в основанном в 1566 году селе Павлово-на Оке Нижегородской губернии. После окончания классической гимназии в 1878 г. он поступил на естественное отделение физико-математического факультета Санкт-Петербургского университета. В 1882 г. окончил университет и остался работать в лаборатории А. М. Бутлерова. В 1891 г. защитил магистерскую диссертацию, основой которой стала открытая им ацетилен-алленовая перегруппировка.

В 1895 г. А.Е. Фаворским в 35 лет была блестяще защищена докторская диссертация (оппоненты проф. Н.А. Меншуткин и проф. М.И. Коновалов), посвященная взаимодействию дизамещенных ацетиленовых углеводов с хлорноватистой кислотой (перегруппировка Фаворского).

Следующим этапом научной жизни была разработка метода синтеза ацетиленовых спиртов из ацетилена и его производных и карбонильных соединений (реакция Фаворского). На основе спирта Фаворского был осуществлен синтез изопренового каучука. Далее были проведены исследования по введению тройной связи в циклические углеводороды, изучены таутомерные превращения кетоспиртов, реакции винилирования ацетиленовых соединений.

А.Е. Фаворский вел интенсивную научно-исследовательскую и одновременно педагогическую деятельность в Санкт-Петербургском (Ленинградском) университете, Технологическом институте, на Высших женских (Бестужевских) курсах, Михайловском артиллерийском училище и Михайловской артиллерийской академии и заведовал отделом органической химии в Государственном институте прикладной химии. В 1934–1937 гг. был первым директором Института органической химии АН СССР (г. Москва). В 1922 г. был избран членом-корреспондентом АН СССР и в 1929 действительным членом АН СССР. В 1925 г. стал почетным членом Французского химического общества. С 1900 г. по 1930 г. был бессменным редактором Журнала русского химического общества и с 1931 г. по 1945 г. редактором Журнала Общей Химии. Он награжден тремя орденами Ленина и орденом Трудового Красного знамени. В 1941 г. он получил Государственную премию первой степени за разработку метода синтеза изопренового каучука, а в 1945 г. ему было присвоено звание Героя Социалистического труда.

А.Е. Фаворский – создатель крупнейшей отечественной научной школы по органической химии. Среди его учеников будущие академики С.В. Лебедев, И.Н. Назаров, В.Н. Ипатьев, Г.А. Разуваев, Е.А. Порай-Кошиц, чл.-корр. С.Н. Данилов, М.Ф. Шостаковский, К.А. Красуский и многие, многие другие профессора, доценты, преподаватели ВУЗов, научные сотрудники.

*Литература*

1. Т.А. Фаворская. Алексей Евграфович Фаворский. Л., Наука. 1980
2. Т.А. Фаворская. Алексей Евграфович Фаворский. Изд. Ленинградского университета, 1968
3. А.Е. Фаворский. Избранные труды. Изд. АН СССР. М.-Л. 1940

## ИДЕИ АКАДЕМИКА А.Е. ФАВОРСКОГО В СОВРЕМЕННОЙ ХИМИИ АЦЕТИЛЕНА

Трофимов Б.А.

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН

boris\_trofimov@irioch.irk.ru

Научные идеи академика А.Е. Фаворского в современной химии ацетилена остаются современными и продолжают активно развиваться. Его исследования в области химии ацетилена органично сочетают теорию и практику с искусством и красотой органического синтеза. В кругу его интересов были ацетиленовые спирты, эфиры и кислоты, металлоацетилены, виниловые эфиры, акриловая и метакриловая кислоты, изопрен и изопреновый каучук. Он изучал реакции ацетилена с сахарами, целлюлозой и лигнином. Им заложены основы химии важнейших интермедиатов химических реакций, применительно к химии ацетилена это – карбанионы различной природы.<sup>[1]</sup>

В докладе анализ результатов последних лет строится вокруг главных реакций А.Е. Фаворского: миграция тройной связи вдоль алифатической цепи, нуклеофильное присоединение к тройной связи (винилирование), присоединение ацетиленовых карбанионов к карбонильным соединениям (синтез ацетиленовых спиртов и гликолей) и генерирование  $\alpha$ -карбонильных карбанионов (скелетные перегруппировки  $\alpha$ -галогенкетонов – аддуктов ацетилена с хлорноватистой кислотой). Применение сред, реагентов и катализаторов со сверхвысокой основностью принципиально повысило потенциал этих реакций в органическом синтезе.<sup>[2]</sup>

Обсуждаются:

- прототропная миграция диацетиленового фрагмента вдоль углеводородной цепи;<sup>[3]</sup>
- изомеризация пропаргиловых эфиров в алкоксиаллены;
- скелетная перегруппировка пропаргиловых эфиров оксимов в N-винилакриламиды;
- винилирование холестерина;
- винилирование оксимов;
- прямое винилирование ацетиленом серы, селена, теллура и элементного фосфора;<sup>[2]</sup>
- синтез оптических активных ацетиленовых спиртов.<sup>[4]</sup>
- Обсуждаются одnoreакторные каскадные (мультикомпонентные) синтезы с одновременным участием нескольких реакций Фаворского:
- гидратационная тримеризация ацетилена (синтез 2-винилокси-1,3-бутадиенов);
- стереоселективная сборка метилendioксабицикло[3.2.1]октанов из кетонов и ацетилена;
- синтез пирролов из кетонов и ацетиленов через каскадные превращения O-винилоксимов;
- стереоселективная трехкомпонентная сборка метилен-3-окса-1-азабицикло[3.1.0]гексанов из оксимов, ацетилена и кетонов.<sup>[5]</sup>

Анализируются синтезы новых гетероциклических систем с использованием цвиттерионных (карбеновых) аддуктов азинов и азолов с электронодефицитными ацетиленами<sup>[6]</sup>; этилирование пирролов и индолов галогенацетиленами на активных поверхностях.<sup>[7]</sup>

1. А.Е. Фаворский, Избранные труды. Издательство АН СССР, Москва – Ленинград, 1961, 790 с.
2. В.А. Трофимов. *Current Organic Chemistry*, **2002**, 6, 1121.
3. Л.А. Ремизова, И.А. Балова, И.А. Фаворская. *ЖОрХ*, **1986**, 2459; Домнин И.Н., Ремизова Л.А. *ЖОрХ* **2009**, 45 (8), 1142.
4. J. Mao, G. Xi. *Cur. Org. Chem.* **2009**, 13, 1553.
5. В.А. Трофимов, Е.Ю. Schmidt, А.И. Mikhaleva et al. *Tetrahedron Letters*, **2009**, 50, 3314.
6. В.А. Трофимов, L.V. Andriyankova, K.V. Belyaeva et al. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 9155.
7. В.А. Трофимов, L.N. Sobenina et al. *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 3946.

## НОВЫЕ МЕТОДЫ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР ДЛЯ УСТАНОВЛЕНИЯ СТРОЕНИЯ И ИЗУЧЕНИЯ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

**Анаников В.П.**

*Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН  
Ленинский проспект 47, Москва, 119991; <http://nmr.ioc.ac.ru/val/>  
[val@ioc.ac.ru](mailto:val@ioc.ac.ru)*

Изучение механизмов химических реакций представляет собой очень сложную задачу, поскольку необходимо регистрировать и анализировать информацию о строении и концентрации субстрата, продуктов, катализатора и целого ряда промежуточных реакционно способных комплексов металлов. Ключевое значение в исследовании механизмов органических реакций уделяется выявлению факторов, лимитирующих выход и селективность химического превращения.

В настоящем докладе дается обзор основных тенденций в разработке нового оборудования и создании новых методических подходов, которые могут представлять интерес для мультидисциплинарных приложений ЯМР-спектроскопии.

Необходимость повышения чувствительности в спектральных измерениях привела к созданию высокопольных сверхпроводящих магнитов, в частности, в настоящее время уже доступны спектрометры с рабочей частотой 1000 МГц (1H). В результате совершенствования технологии изготовления сверхпроводящих магнитов спектрометры с рабочей частотой 500 и 600 МГц стали доступны для массового производства и превратились в практически рутинные инструменты в изучении обычных органических молекул.

Следующей важной задачей является проведение длительных ЯМР экспериментов (от нескольких дней до недель) для накопления многомерных спектров биомолекул. Что стимулировало разработку, а затем и повсеместное внедрение, экранированных и ультраэкранированных сверхпроводящих магнитов. В настоящее время подобные магниты стали де-факто стандартом для всех современных ЯМР спектрометров. Это усовершенствование заметно упростило настройку и поддержание однородности магнитного поля при проведении спектральных измерений для всех типов исследуемых объектов. Например, заметно упростились измерения для гетерогенных систем, изучение реакционных смесей и проведение ЯМР-мониторинга каталитических реакций.

С целью повышения качества спектров и уменьшения интенсивности шума при регистрации ЯМР сигнала были разработаны электронные блоки с полностью цифровой обработкой сигналов. Для предотвращения искажений, связанных с недостаточным динамическим диапазоном, регистрация сигнала ЯМР осуществляется в режиме цифровой выборки. В результате чего на современных приборах можно корректно регистрировать сигналы с соотношением 1 : 10000, что соответствует концентрации минорного компонента порядка 0.01%. В результате, появилась возможность в прямом экспериментальном изучении и оптимизации процедур органического синтеза, поскольку регистрацию спектров можно проводить в обычных органических растворителях (без необходимости использования дейтерированных растворителей).

### **Благодарность**

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МД-4831.2009.3 и гранта РФФИ 10-03-00370.

## САМОСБОРКА И [2+2]-ФОТОЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ С ОБРАЗОВАНИЕМ ЦИКЛОБУТАНОВ КРАУНСОДЕРЖАЩИХ НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

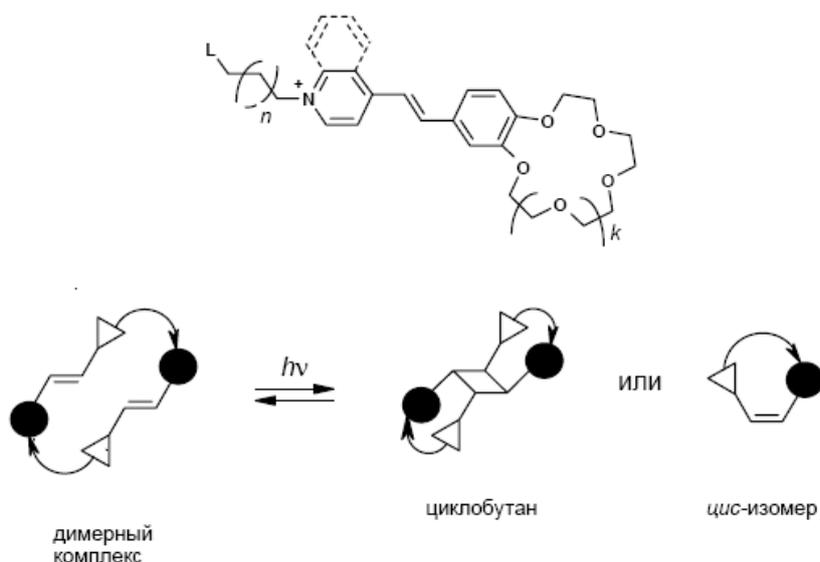
Громов С.П.,<sup>1</sup> Ведерников А.И.,<sup>1</sup> Ушаков Е.Н.,<sup>2</sup> Кузьмина Л.Г.,<sup>3</sup> Алфимов М.В.<sup>1</sup>

1 - Центр фотохимии РАН, Москва, РФ

2 - Институт проблем химической физики РАН, Москва, РФ

3 - Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, РФ  
spgromov@mail.ru

Влияние комплексообразования на фотохимическое поведение различных стироловых и бутадиенильных красителей содержащих краун-эфирные фрагменты и гетероциклические остатки с терминальными сульфонатными или аммонийными группами было изучено методами электронной, ЯМР-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. В растворах эти красители способны к образованию высокоустойчивых димерных, псевдодимерных, биспсевдодимерных, сэндвичевых, биссэндвичевых, псевдосэндвичевых и биспсевдосэндвичевых комплексов в присутствии катионов металлов и диаммония. Молекулы красителя в таком супрамолекулярном комплексе могут претерпевать две конкурирующие фотореакции - стереоспецифическую реакцию [2+2]-циклоприсоединения с образованием единственного изомера краунсодержащего циклобутана и геометрическую *транс-цис*-изомеризацию.



[2+2]-Циклоприсоединение и *транс-цис*-изомеризация димерных комплексов краунсодержащих стироловых красителей пиридинового и хинолинового рядов: ● - бензокраун-эфирный фрагмент с или без иона  $M^{m+}$ ; ▷ - гетероциклический остаток;  $\curvearrowright$  -  $(CH_2)_{n+2}L$ ,  $L = SO_3^-, NH_3^+$ ;  $n = 0 - 2$ ;  $k = 1, 2$

Целенаправленная модификация *N*-заместителя содержащего терминальную функциональную группу позволяет влиять на направление фотохимического превращения ненасыщенного красителя и квантовые выходы двух конкурирующих фотореакций. Конфигурация продукта стереоселективной реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения определяется структурой гетероциклического остатка в исходном красителе.

Следует обратить внимание на большой прикладной потенциал проведенных исследований, поскольку они дают новую методологию построения материалов для нанофотоники, что продемонстрировано прежде всего на примере создания практически значимых сенсорных и фотохромных материалов. Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума и Отделения РАН, РФФИ, Минобрнауки РФ, Московского правительства, фондов INTAS, CRDF, DFG, ISF, Royal Society.

# ЭЙЛЕРОВА ХАРАКТЕРИСТИКА МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ И ПРИНЦИП ЕЕ СОХРАНЕНИЯ В ХИМИЧЕСКИХ РАКЦИЯХ

Бабаев Е.В.

Химический ф-т МГУ им. Ломоносова, Москва, 119991 (babaev@org.chem.msu.ru)

Топология двумерных (2D) многообразий (нередко называемая «резиновой геометрией») – одна из наиболее наглядных и детально разработанных областей топологии. Центральным ее понятием является идея гомеоморфизма – топологической идентичности объектов (выражаемая непрерывной деформацией одного объекта в другой без склеек и разрывов). В ряду ориентируемых 2D-многообразий (например, простых поверхностей типа сферы, тора, кренделя, цилиндра и т.д.) имеется четкая их классификация по трем инвариантам – числу ручек  $C$ , числу «выколотых» точек ( $L$ ) и числу компонент ( $K$ ), причем все инварианты взаимосвязаны через величину Эйлеровой характеристики ( $\chi$ ) формулой  $\chi = 2K - 2C - L$ .

Хотя многие типы молекулярных моделей имеют прямое отношение к 2D-многообразиям (так, известны самые разные типы молекулярных поверхностей), последовательный анализ молекулярной топологии обычно ограничивается либо уровнем графов (низкоуровневые многообразия 1D-типа), либо такими типами 2D-поверхностей (ван дер Ваальсовы, поверхности доступа молекул растворителя и т.д.), в которых принцип гомеоморфизма не играет принципиальной роли.

Как было показано в ранних работах автора, существует совершенно особый тип 2D-моделей молекул (*молекулярных топоидов*), в которых топологические инварианты соответствующих 2D-многообразий однозначно выводятся из «правил электронного счета» – числа валентных электронов ( $Z$ ), числа атомов ( $N$ ), числа свободно-радикальных центров ( $L$ ) и совокупного числа независимых циклов молекулярного псевдографа ( $C$ ), включающего как обычные циклы, так и кратные связи и неподеленные пары. Итоговое уравнение баланса для ансамбля из  $K$  молекул связывает Эйлерову характеристику поверхности топоида с величинами  $N$  и  $Z$  простым уравнением  $\chi = 2K - 2C - L = 2N - Z$ . В лекции в предельно популярной форме и на конкретных примерах рассматриваются примеры построения топоидов для структур разных семейств химических соединений. (Подробнее см. [1, 2], а также on-line версию [3].)

Очевидно, что в химических реакциях  $N$  и  $Z$  сохраняются, и неизбежным следствием этого является сохранение Эйлеровой характеристики молекулярного ансамбля в ходе протекания реакций. При этом взаимные превращения трех инвариантов ( $K, C, L$ ) протекают в соответствии с уравнением топологического баланса  $\Delta\chi = 2\Delta K - 2\Delta C - \Delta L = 0$ . В итоге компоненты, неспаренные электроны и циклы любого размера (в т.ч. «вырожденные циклы» – неподеленные пары и кратные связи) и не могут спонтанно появляться или исчезать бесследно, а лишь в соответствии с одним из пяти уравнений баланса I – V (Рис.1):

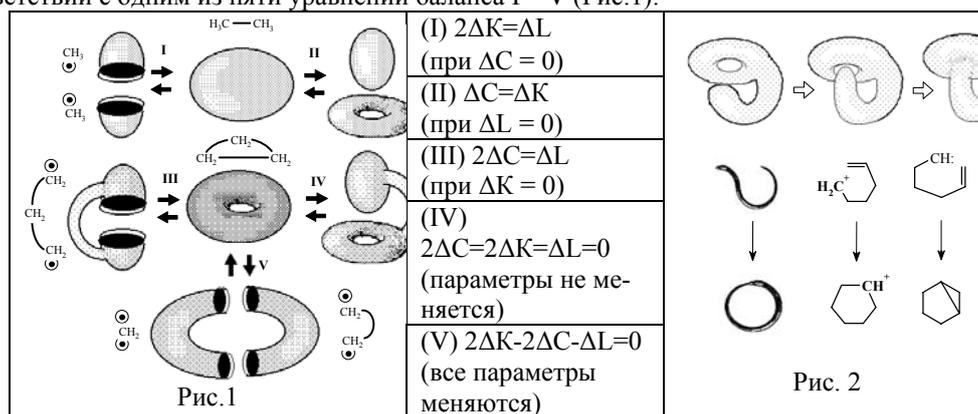


Рис. 1

Рис. 2

Особно яркие следствия этот подход имеет в в химии неопредельных и/или циклических соединений. Так, случаю (IV) отвечает крайне любопытный (и не вполне очевидный) «парадокс Уробороса» – неизменность общего числа циклов (ручек в 2D-модели) при кажущемся замыкании цепи в цикл или бицикл (Рис.2). Очевидно, что с учетом «циклической» природы кратной связи меняются лишь размеры циклов, но не их число.

[1]. Babaev E.V. The invariance of molecular topology in chemical reactions. / In: Graph theoretical approaches to chemical reactivity. Eds. Bonchev D., Mekenyan O. (Seria: Understanding Chemical Reactivity, Vol.9). Kluwer Academic Publ., Dordrecht-Boston-London, 1994, pp. 209-220.

[2]. Babaev E.V. Intuitive Chemical Topology Concepts. / In: Chemical Topology: Introduction and Fundamentals. Chapter 5. Eds. Bonchev D., Rouvray R., 1999, Gordon and Breach Publ., Reading, pp.167 - 264.

[3]. <http://www.chem.msu.ru/eng/misc/babaev/match/>

*Пленарные доклады*

**II-06**

**SUPRAMOLECULAR ASSEMBLY OF POLYPEPTIDES  
BY METAL COORDINATION**

**Michael Y.Ogawa**

*(Университет Боулинг Грин, США)*

## DEVELOPMENT OF NOVEL TRANSITION METAL-CATALYZED METHODOLOGIES

**Vladimir Gevorgyan**

*Department of Chemistry, University of Illinois at Chicago  
845 West Taylor Street, Room 4500 SES, Chicago Illinois 60607, USA  
[vlad@uic.edu](mailto:vlad@uic.edu)*

We have developed a set of novel efficient transition metal-catalyzed methodologies for synthesis of carbo- and heterocycles. Generally, regioselective synthesis of multisubstituted carbo- and heterocycles is a challenging task. However, we have shown that incorporation of migrating step(s) in the cyclization sequence often helps solving this problem. Thus, it was found that, in the presence of Cu-, Ag-, and Au catalysts, a number of groups, such as Hal-, RS-, AcO-, TsO-, and Ar- could undergo 1,2- or 1,3-migration, or in some cases even double migration, which allows for expeditious synthesis of densely-substituted carbo- and heterocycles, which are not easily accessible via existing methodologies.

We have also explored a direct Pd-catalyzed C-H functionalization approach toward synthesis of multisubstituted aromatic and heteroaromatic molecules. Depending on the reaction mechanism, these methods are most efficient with electron-rich or electron-deficient substrates. We have also developed a silicon-tether approach for the Pd-catalyzed C-H arylation of phenols. The scope of these transformations will be demonstrated and the mechanisms will be discussed.

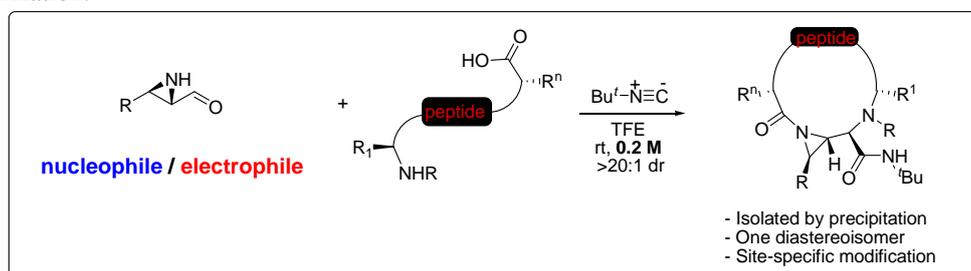
## NEW MACROCYCLIZATION STRATEGIES

Yudin A.K.

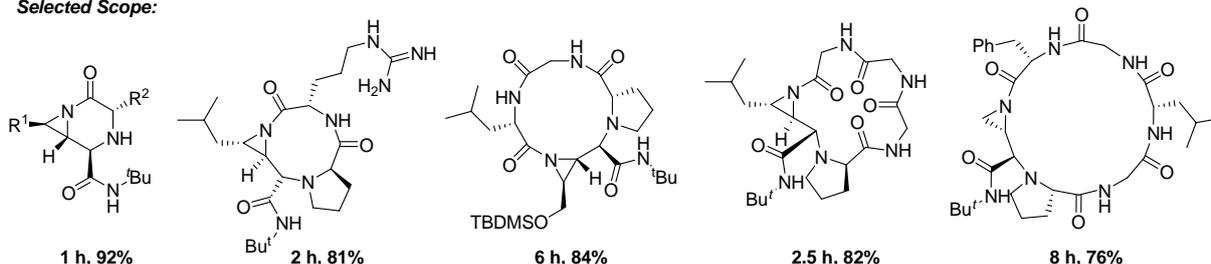
Chemistry Department, University of Toronto, Canada

ayudin@chem.utoronto.ca

There has been enormous interest in both naturally occurring and synthetic cyclic peptides as scaffolds that pre-organize an amino acid sequence into a rigid conformation. The branches of science where cyclic peptides have found application include nanomaterials, imaging agents, and therapeutics. Various cyclization methods have been developed. The macrocyclization of linear precursors is afflicted by several thermodynamic and kinetic challenges that arise from the conformational preferences of linear peptides. In order for macrocyclization to occur, the activated peptide must adopt a pre-cyclization conformation prior to forming the desired cyclic molecule. High dilution, on the order of  $10^{-4}$  or greater, is essential to limiting the formation of by-products arising from cyclodimerization, cyclotrimerization, and polymerization. Unfortunately, dilution brings about long reaction times, which in turn provoke background processes such as epimerization.



## Selected Scope:



We became interested in applying amphoteric molecules towards peptide macrocyclization. We have found that the molecules of cyclic peptides can be made in a one-step process from amino acids or linear peptides, isocyanides, and amphoteric amino aldehydes. For a peptide macrocyclization, our reaction operates at an unusually high concentration (0.2M). The presence of the nucleophilic center at the  $\alpha$ -position of amphoteric amino aldehyde is responsible for high yields and stereoselectivities. Most importantly, the resulting molecules possess useful structural features that allow specific modification at defined positions. Thereby, control elements such as fluorescent tags, are amenable to incorporation into cyclic peptide frameworks at a *late stage of synthesis*. This talk will showcase our recent advances in this field.

**References:** (a) Hili, R.; Yudin, A. K. *J. Am. Chem. Soc.* ASAP. (b) Hili, R.; Yudin, A. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16404. (c) Baktharaman, S.; Hili, R.; Yudin, A. K. *Aldrichimica Acta* **2008**, *41*, 109. (d) Hili, R.; Yudin, A. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4188. (e) Yudin, A. K.; Hili, R. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6538. (f) Hili, R.; Yudin, A. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14772. (g) Afagh, N. A.; Yudin, A. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 262.

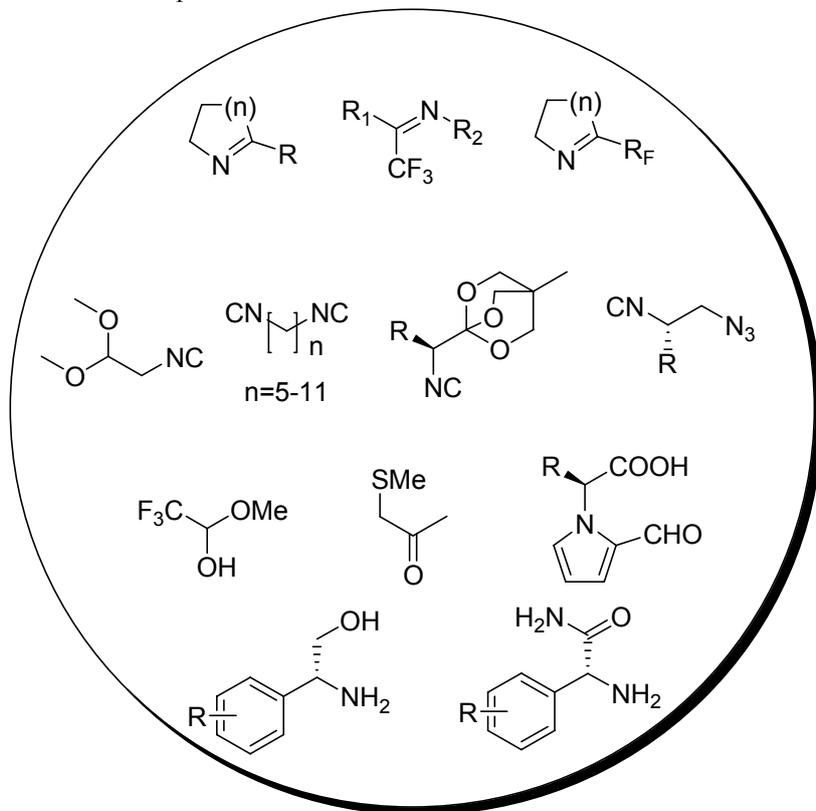
## НОВЫЕ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РЕАКЦИЙ И МОДИФИКАЦИИ БИОМОЛЕКУЛ

Ненайденко В.Г.

Московский государственный университет, химический факультет, Москва, Россия  
nen@acylium.chem.msu.ru

Многокомпонентные реакции на основе изонитрилов – важная область современной органической химии. Благодаря исключительной синтетической эффективности и разнообразию получаемых соединений, этот подход нашел широкое применение в современной органической и медицинской химии.

В докладе обсуждаются синтетические и стереохимические аспекты использования полифункциональных соединений в многокомпонентных реакциях.



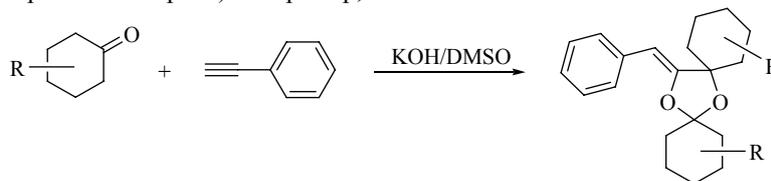
## РЕАКЦИИ ФАВОРСКОГО В КАСКАДНЫХ СБОРКАХ НОВЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Шмидт Е.Ю.

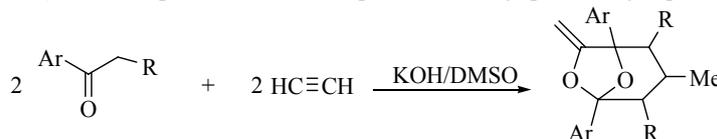
Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН  
LSCHMIDT@iriokh.irk.ru

В последние годы реакции Фаворского, протекающие в суперосновных средах, получают неожиданное развитие как последовательные и параллельные стадии каскадныхборок сложных гетероциклических систем.

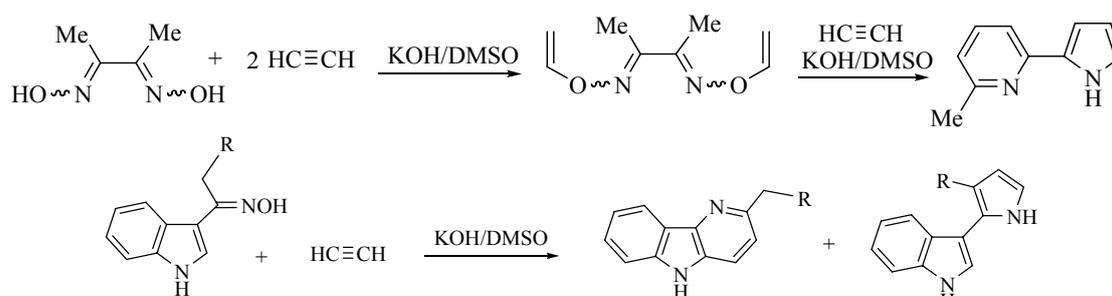
Так, реакция арилацетиленов с циклическими кетонами при повышенных температурах (60-100°C, 1 ч) в системе КОН/ДМСО, вместо ожидаемого ацетиленового спирта, стереоселективно приводит к Z-фенилметилендиенспироциклам (в сборке участвуют две реакции Фаворского – этинирование кетонов и внутримолекулярное винилирование спиртов). Например,



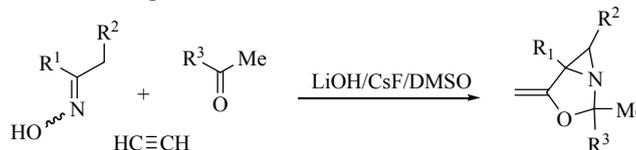
Жирноароматические кетоны с ацетиленом (80°C, 1 ч) претерпевают еще более сложный каскад превращений, завершающийся сборкой метилendioксабицикло[3.2.1]октанов практически со 100%-ой диастереоселективностью.<sup>[1]</sup> Эти гетероциклы являются ближайшими родственниками фронталина – известного феромона насекомых и компонента половых секретов теплокровных. Домино-последовательность включает в данном случае серию реакций Фаворского (C-винилирование, этинирование и внутримолекулярное O-винилирование).



O-Винилоксимы – продукты винилирования оксимов – путем серии тандемных превращений с участием реакций Фаворского образуют пирролы,<sup>[2]</sup> а в некоторых случаях пиридины<sup>[3]</sup> и карболины.<sup>[4]</sup> Например,



Новая трехкомпонентная каскадная реакция между кетоксимами, ацетиленом и кетонами (70-90°C, 5-60 мин) приводит к ранее неизвестным гетероциклическим системам – метиленоксазабицикло[3.1.0]гексанам.<sup>[5]</sup>



Найденные реакции открывают принципиально новые возможности в химии ацетилена Фаворского.

1. B.A. Trofimov, E.Yu. Schmidt, I.A. Ushakov, *et al. Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 5142.
2. B.A. Trofimov, E.Yu. Schmidt, N.V. Zorina, *et al. Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 4362; E.Yu. Schmidt, B.A. Trofimov, A.I. Mikhaleva, *et al. Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 5823.
3. А.Б. Зайцев, Е.Ю. Шмидт, А.И. Михалева, *и др. ХГС.* **2006**, 39.
4. B.A. Trofimov, E.Yu. Schmidt, A.I. Mikhaleva, *et al. Mendeleev Commun.* **2007**, 17, 40.
5. B.A. Trofimov, E.Yu. Schmidt, A.I. Mikhaleva, *et al. Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 3314.

## АЦЕТИЛЕНА И БОРОРГАНИКА

**Бубнов Ю.Н.**

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН*

119991, Москва, ГСП-1, ул. Вавилова, 28, e-mail: bubnov@ineos.ac.ru

В обзорном докладе будет рассмотрено следующие фундаментальные реакции ацетиленовых соединений:

- гидроборирование,
- галоборирование,
- диборирование,
- сила-, станна- и гермаборирование,
- гидроарилрование,
- кросс-сочетание,
- аллилборирование и
- аллилбор-ацетиленовая конденсация,

а также тримеризация и некоторые анионотропные перегруппировки алкинилборанов, протекающие с образованием новых связей С–С и С–Х.

*Пленарные доклады*

**П-12**

**РЕАКЦИИ АНАЛОГОВ КАРБЕНОВ С АЛКИНАМИ И АЛКЕНАМИ:  
ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ**

**Егоров М.П.**

*Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского, Российской академии наук  
tre@ioc.ac.ru*

**МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЕ РЕАКЦИИ В ХИМИИ АЦЕТИЛЕНА**

**Белецкая И.П.**

*Московский государственный университет, химический факультет, Москва, Россия*

*beletskaja@org.chem.msu.ru*

В настоящее время химии ацетилена получила новый импульс в своём развитии благодаря широкому использованию металлоорганических реагентов и открытию катализа комплексами переходных металлов.

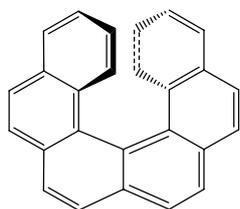
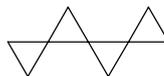
В докладе дается краткая история развития этой области органической химии, и рассматриваются классические именные реакции. В примерах даются некоторые синтезы с участием ацетиленовых соединений. Большое внимание уделено подробному обсуждению последних достижений изучения механизма реакций, в которых участвует тройная связь углерод–углерод и связь элемент–элемент.

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН  $\sigma$ -ГЕЛИЦЕНОВ

Хлебников А.Ф.

*Санкт-Петербургский Государственный Университет, Химический факультет, 198504 Санкт-Петербург, Россия**Alexander.Khlebnikov@pobox.spbu.ru*

Энантиомерно чистые хиральные соединения, которые не проявляют оптическую активность в UV/Vis области (200 - 800 нм), называют криптооптически активными. Типичными представителями таких соединений являются хиральные углеводороды с 4-мя различными алкильными заместителями у центра хиральности. Отсутствие оптической активности связывают с конформационной мобильностью таких углеводородов. В противоположность цепным разветвленным углеводородам, [n]триангуланы, которые являются углеводородами, построенными из спироаннелированных взаимно ортогональных циклопропановых колец, являются жесткими. Начиная с  $n = 4$ , неразветвленные триангуланы являются хиральными и оптически активными.

 $\pi$ -[6]гелицен[4]триангулан -  $\sigma$ -[4]гелицен

По существу, аксиально-хиральные [n]триангуланы имеют спиралеобразное расположение  $\sigma$ -связей и называются  $\sigma$ -гелиценами по аналогии с давно известными  $\pi$ -гелиценами, построенными из сопряженных фрагментов. Обсуждаются синтетические подходы к энантиомерно чистым  $\sigma$ -[n]гелиценам ( $n = 4, 5, 7, 9, 15$ ), реализованные в результате сотрудничества с профессором Геттингенского университета A. de Meijere (почетным профессором химического факультета СПбГУ), и литературные данные.

## ZEOLITES AS GREEN CATALYSTS FOR ORGANIC SYNTHESIS

Patric Pale

*Université de Strasbourg, France**ppale@unistra.fr*

With increasing environmental concerns, relayed by the United Nations,<sup>1</sup> several tendencies<sup>2</sup> from the chemical community merged a decade ago into the concept of « Green Chemistry».<sup>3</sup>

Within, this context, industrial and academic chemists are facing numerous challenges to discover and develop new synthetic methods towards cleaner syntheses and production processes.

Although the most creative, the fine chemicals and specialty industries as well as the pharmaceutical industry exhibit major environmental impacts, at least as judged from the so-called E-factor.<sup>4</sup> In contrast, petrochemical and bulk industries have the less impact due to strong uses of heterogeneous catalysts, improving selectivity and minimizing energy and wastes. The latter industries heavily rely on zeolites as catalysts.

Table 1: Environmental factors (E-factor) in the chemical industry.<sup>4</sup>

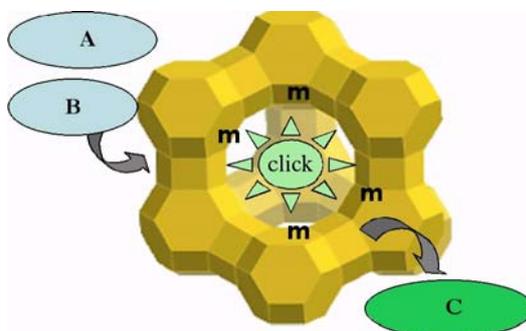
Industry segment	Product tonnage	E Factor (kg waste/kg product)
Oil refining	$10^6$ – $10^8$	<0.1
Bulk chemicals	$10^4$ – $10^6$	<1–5
Fine chemicals	$10^2$ – $10^4$	25–50
Pharmaceuticals	$10$ – $10^3$	25–100

Zeolites are solid materials, but they are more than heterogeneous catalysts, facilitating product recovery and when possible, catalyst recovery and recycling. Zeolites are crystalline aluminosilicates characterized by structural networks of cages or channels containing cations and water molecules. Their internal shapes, different in each zeolite, allow to modulate their reactivity and to offer discrimination, based on reactant sizes and more interestingly, on shape and size of transition states. More importantly, their properties can also be tuned by modifying them through metal exchange.

Ion-exchange properties of zeolites are well known and exploited in water treatments,<sup>5</sup> and depollution processes.<sup>6</sup> However, zeolite modification by metals and especially transition metals is clearly underdeveloped regarding applications to organic synthesis.

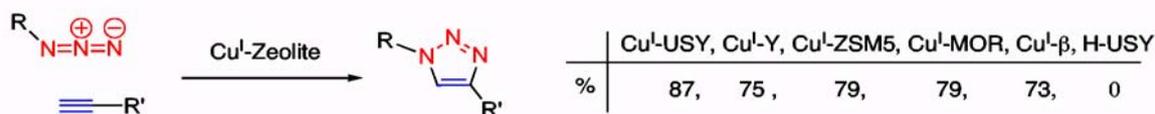
In this context, we have started in the past few years to combine the properties of zeolites (heterogeneous support, size and shape selectivities, etc ) with those of metal ions as catalyst.

We have and are preparing various zeolites doped with different metals (Cu, Ag, etc...) and we are exploring their behavior in organic synthesis. We very recently demonstrated that multi-components<sup>7</sup> and coupling reactions<sup>8</sup> are efficiently promoted by Cu(I)-zeolites. Moreover, we are currently setting up an alternative "click chemistry" in zeolites, what we call "zeo-click" (Scheme 1).

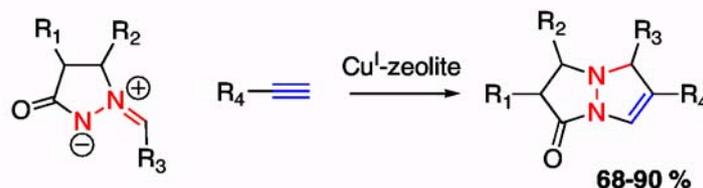


Scheme 1. The "zeo-click" concept

Cu(I)-zeolite catalyzed versions of the Huisgen and Dorn cycloadditions have thus been developed.<sup>9, 10</sup> Products are obtained in a very efficient way and are easily recovered by simple filtration, while the Cu-zeolite catalyst can be reused several times without significant loss in activity (Schemes 2-3).



Scheme 2. Cu<sup>I</sup>-zeolite catalyzed cycloaddition of alkynes and azides (Huisgen reaction).



Scheme 3. Cu<sup>I</sup>-zeolite catalyzed cycloaddition of pyrazolidinone ylides with various alkynes (Dorn reaction).

This strategy combines the advantages of homogeneous catalysis with those of heterogeneous catalysis and with the discrimination properties of zeolites, towards an easy to perform, selective and "green" organic synthesis.

#### Etc with other reactions and other metallated zeolites

<sup>1</sup> C. G. Brundtland, *Our Common Future*, The World Commission on Environmental Development, Oxford University Press, Oxford, 1987.

<sup>2</sup> a) B. M. Trost, *Science*, **1991**, *254*, 1471-1477 ; b) R. A. Sheldon, *Chem. Ind. (London)*, **1992**, 903-906 ; c) J. H. Clark (Ed) *Chemistry of Waste Minimisation*, Chapman and Hall: London, 1995

<sup>3</sup> a) P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press : Oxford, 1998 ; b) P. Anastas (Ed.) *Green Chemistry : Frontiers in Benign Synthesis and Practices*, 1998 ; c) P. Tundo, P. T. Anastas (Eds) *Green Chemistry: Challenging Perspectives*, Oxford Science : Oxford, 1999.

<sup>4</sup> R. A. Sheldon, *Green Chem.* **2007**, *9*, 1273-1283.

<sup>5</sup> Kallo, D. *Rev. Mineralogy & Geochem.* **2001**, *45*, 519-550.

<sup>6</sup> For recent reviews, see: a) Brandenberger, S.; Krocher, O.; Tissler, A.; Althoff, R. *Catalysis Rev.* **2008**, *50*, 492-53 ; b) R. F. Howe *Appl. Catal A* **2004**, *277*, 3-11.

<sup>7</sup> M. K. Patil, M. Keller, M. B. Reddy, P. Pale, J. Sommer *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 4440-4445.

<sup>8</sup> P. Kuhn, A. Alix, M. Kumarraja, B. Louis, P. Pale, J. Sommer *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 423-429; P. Kuhn, P. Pale, J. Sommer, B. Louis, *J. Phys. Chem.* **2009**, *113*, 2903-2910.

<sup>9</sup> S. Chassaing, M. Kumarraja, A. Sam Souna Sido, P. Pale, J. Sommer, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 883-886; S. Chassaing, A. Sam Souna Sido, A. Alix, M. Kumarraja, P. Pale, J. Sommer, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 6713-6721; A. Alix, S. Chassaing, P. Pale, J. Sommer, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 8922-8929.

<sup>10</sup> Keller, A. Sani Souna Sido, P. Pale, J. Sommer *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2810-2817.

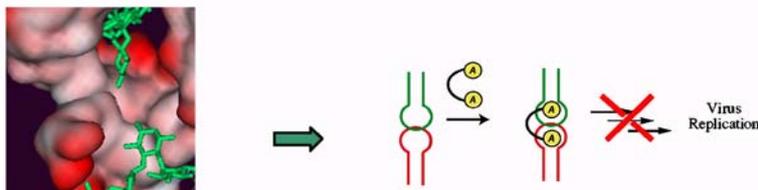
## ANTIBIOTICS TO CURE AIDS: DREAM OR POSSIBILITY?

Patrick Pale

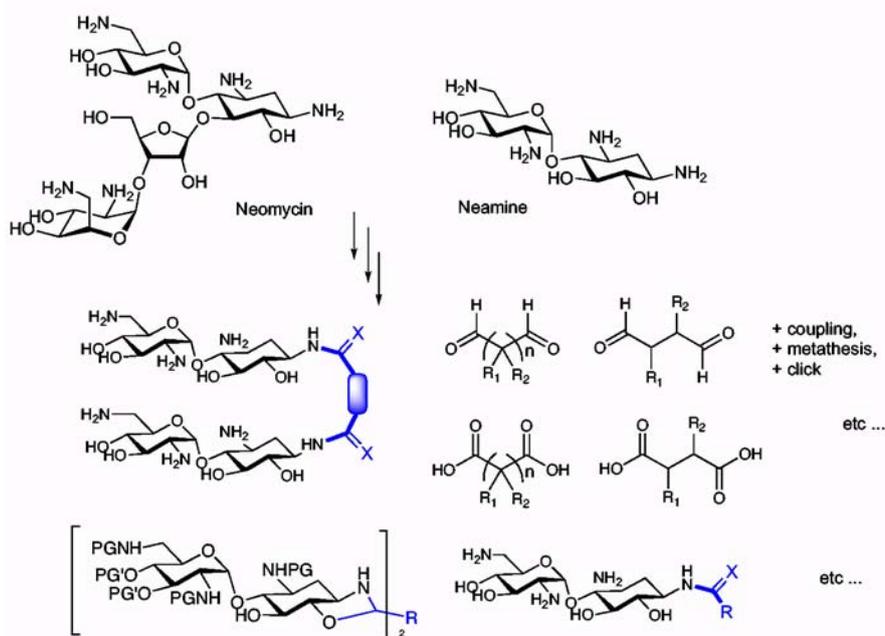
*Institut de Chimie, Universite de Strasbourg, France*

In the non-coding area of HIV RNA, a highly conserved sequence has been identified as involved in the RNA dimerization. Its structure has been established and its key role in the virus replication demonstrated. This dimerization step and the sequence involved in it thus represent a new target for HIV control and ultimately for AIDS treatment.<sup>11</sup>

From sequence similarities and from crystal structures, we designed compounds able to specifically interfere with this RNA sequence. Several syntheses of these compounds have been developed and some will be presented.<sup>12</sup>



The chemistry is quite complex and based on selective modifications of neomycin and neamine. The compounds made indeed proved able to bind the targeted RNA sequence and exhibit antiviral properties.



(11) E. Ennifar, J-C. Paillart, A. Bodlener, P. Walter, J-M. Weibel, A-M. Aubertin, P. Pale, P. Dumas, R. Marquet *Nucl. Ac. Res.* 2006, 34(8), 2328-2339.

(12 ) a) A. Bodlener, A. Alix, J-M. Weibel, P. Pale, E. Ennifar, J-C Paillart, P. Walter, R. Marquet, P. Dumas. *Org. Lett.* 2007, 9, 4415–4418 ; b) Brevet n° 60/785,517 déposé le 23 Mars 2006 ; PCT Int. Appl. 2007, 78 pp. WO 2007125423.

## RING ENLARGEMENT REACTIONS VIA 1,3-OXAZOL-5(4H)-ONES

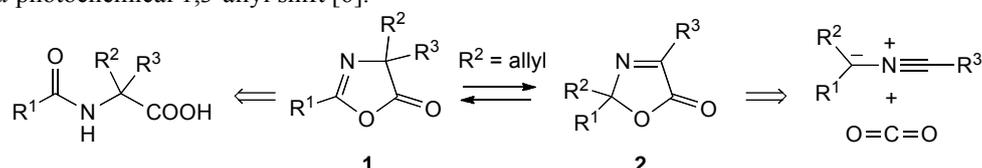
Heinz Heimgartner

Institute of Organic Chemistry, University of Zurich, Winterthurerstrasse 190,

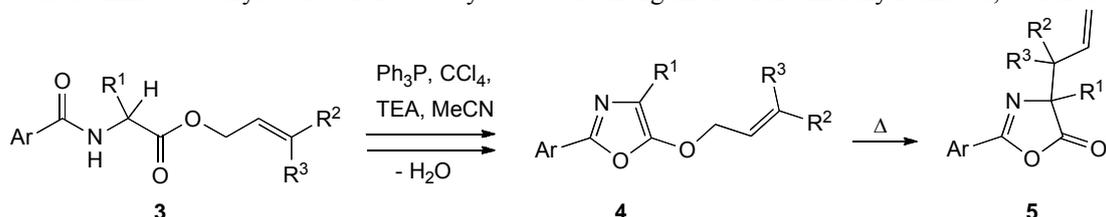
CH-8057 Zurich, Switzerland

heimgart@oci.uzh.ch

The interest in 1,3-oxazolones (azlactones) reaches back to the time of *Plöchl* [1] and *Erlenmeyer* [2]. Nowadays, five isomeric skeletons of these five-membered heterocycles with diverse chemical reactivity are known [3]. Among them, the two isomeric 1,3-oxazol-5-ones, *i.e.* 1,3-oxazol-5(4*H*)-ones **1** and 1,3-oxazol-5(2*H*)-ones **2** are of special interest as they represent  $\alpha$ -amino acid derivatives. Two convenient syntheses are shown below: the cyclocondensation of *N*-acyl amino acids leading to **1** [4] and the 1,3-dipolar cycloaddition of nitrile ylides with CO<sub>2</sub> yielding **2** [5]. In the case of **1** (R<sup>2</sup> = allyl), thermal [3,3]-sigmatropic rearrangement (*aza-Cope*) leads to the isomeric **2**, and the reverse reaction occurs *via* photochemical 1,3-allyl shift [6].

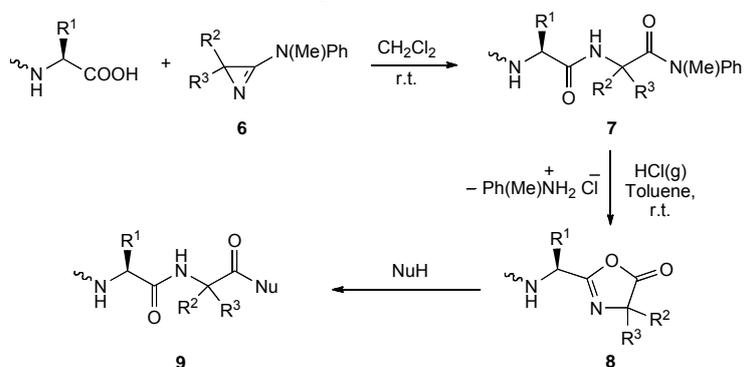


In peptide synthesis, a large series of coupling reagents have been developed with the aim of avoiding the formation of 1,3-oxazolones as intermediates because of their facile epimerization. Nevertheless, the cyclocondensation of *N*-acyl  $\alpha$ -amino acids with DCC was successfully used for the preparation of optically active 4-alkyl-1,3-oxazol-5(4*H*)-ones [7]. In the case of  $\alpha,\alpha$ -disubstituted  $\alpha$ -amino acids, the cyclization to **1** occurs smoothly [8] as a result of the *Thorpe-Ingold* effect [9]. A different synthesis of 4,4-disubstituted 1,3-oxazol-5(4*H*)-ones **5** was achieved by the cyclocondensation of amino acid allylesters **3** followed by *Claisen* rearrangement of the initially formed 1,3-oxazoles **4** [10].

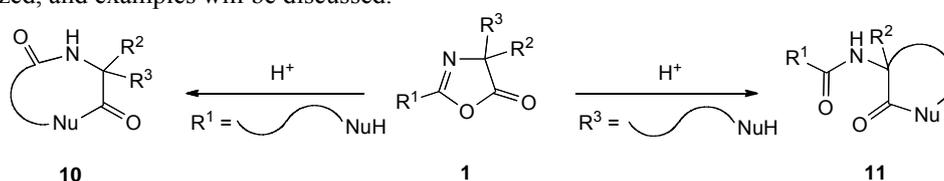


The ease of the cyclization of *N*-acyl amino acids to give 1,3-oxazol-5(4*H*)-ones is of benefit to the introduction of  $\alpha,\alpha$ -disubstituted  $\alpha$ -amino acids into peptides in the so-called ‘azirine/oxazolone method’ [11]. We have elaborated this concept for the synthesis of peptaibols, *i.e.* naturally occurring oligopeptides, which contain aminoisobutyric acid (Aib), an acylated N-terminus and an aminoalcohol as the C-terminus [12]. The most well known member of this class of antibiotics, which forms voltage-dependent ion channels through cell membranes, is alamethicin [13]. In contrast to many classical coupling reactions, the elongation of a peptide chain with Aib *via* the ‘azirine/oxazolone method’ is a smooth process. The reaction of a peptide acid with the 2*H*-azirin-3-amine **6** yields the Aib-peptide amide **7**, which on treatment with HCl in toluene in the presence of a nucleophile leads to the new peptide **9** *via* the 1,3-oxazolone **8** as an intermediate. The formation of **8** has been proven in independent experiments by treatment of **7** with dry HCl in the absence of a nucleophile.

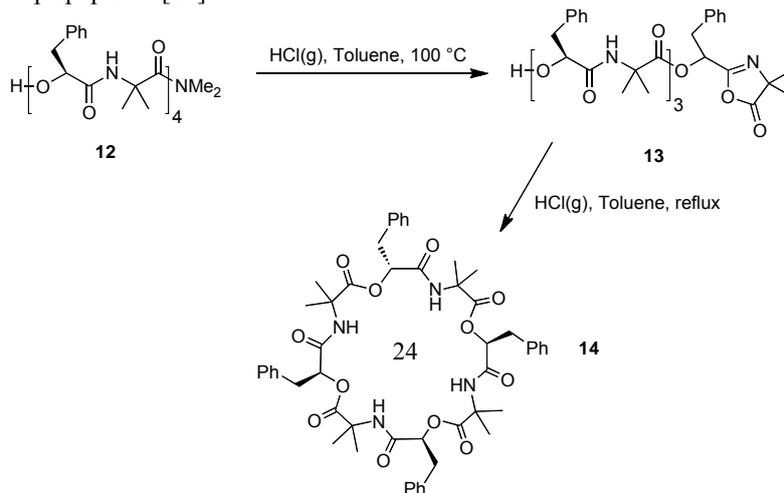
Пленарные доклады



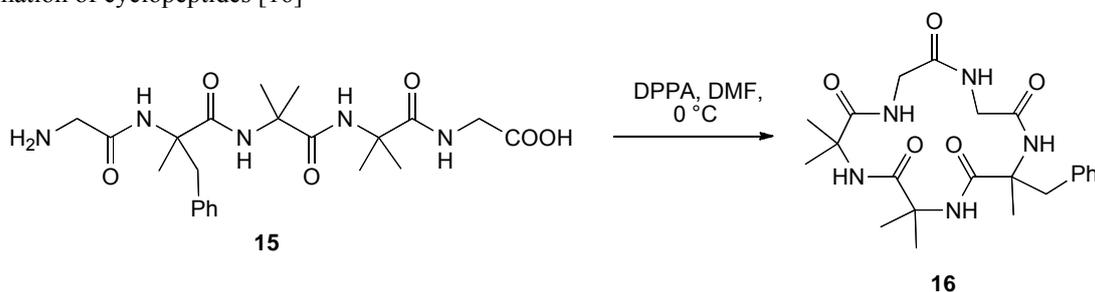
Providing that 1,3-oxazol-5(4H)-ones **1** bear substituents with nucleophilic groups, and in the absence of external nucleophiles, the acid-catalyzed intramolecular nucleophilic attack onto the C=O group and subsequent ring enlargement reaction are conceivable (for an overview on ring enlargement reactions, see [14]). If  $R^1$  contains the nucleophilic group, macrocycles of type **10**, *i.e.* cyclopeptides and cyclodepsipeptides, can be formed. On the other hand, products of type **11**, *i.e.* lactones and lactams, should be accessible if  $R^3$  contains the nucleophilic group. Both reaction pathways have been realized, and examples will be discussed.



Formation of cyclodepsipeptides [15]

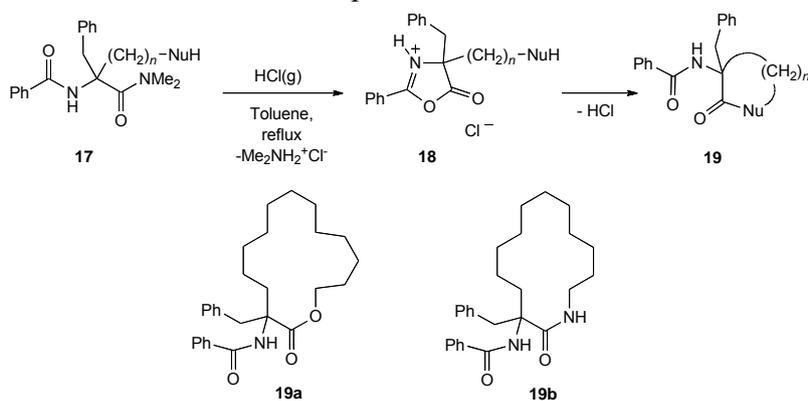


Formation of cyclopeptides [16]



Formation of lactones and lactams [17]

## Пленарные доклады



The support of this work by the *Swiss National Science Foundation*, *F. Hoffmann-La Roche AG*, Basel, the *Stipendienfonds der Basler Chemischen Industrie*, the *Alfred-Werner Legat*, and the *Hans-E. Schmid Stiftung* is gratefully acknowledged.

- [1] J. Plöchl, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1883**, 16, 2815.
- [2] E. Erlenmeyer, *Ann. Chem.*, **1893**, 275, 1; E. Erlenmeyer, A. Kreutz, *Ann. Chem.*, **1904**, 337, 265.
- [3] N. M. Hewlett, C. D. Hupp, J. J. Tepe, *Synthesis*, **2009**, 2825; J. S. Fisk, R. A. Mosey, J. J. Tepe, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, 36, 1385; D. C. Palmer (Ed.), *Oxazolones Part B*, Vol. 60 of *Heterocyclic Compounds*, Wiley, New York, 2003; Y. S. Rao, R. Filler, *Synthesis*, **1975**, 749; E. Baltazzi, *Quart. Rev. (London)*, **1955**, 9, 150.
- [4] M. T. Leplawy, D. S. Jones, G. W. Kenner, R. C. Sheppard, *Tetrahedron*, **1960**, 11, 39; M. R. Johnson, L. R. Sousa, *Synthesis*, **1978**, 317.
- [5] N. Gakis, M. Märki, H.-J. Hansen, H. Heimgartner, H. Schmid, W. E. Oberhänsli, *Helv. Chim. Acta*, **1976**, 59, 2149.
- [6] A. Padwa, M. Akiba, L. A. Cohen, J. G. MacDonald, *J. Org. Chem.*, **1983**, 48, 695; cf. also J. Fischer, C. Kilpert, U. Klein, W. Steglich, *Tetrahedron*, **1986**, 42, 2063.
- [7] C. Di Bello, F. Filira, F. D'Angeli, *J. Org. Chem.*, **1971**, 36, 1818; N. L. Benoiton, F. M. F. Chen, *Can. J. Chem.*, **1981**, 59, 384.
- [8] M. Slates, D. Taub, C. H. Kuo, N. L. Wender, *J. Org. Chem.*, **1964**, 29, 1424.
- [9] R. M. Beesley, C. K. Ingold, J. F. Thorpe, *J. Chem. Soc., Trans.*, **1915**, 1080; S. M. Bachrach, *J. Org. Chem.*, **2008**, 73, 2466.
- [10] N. Engel, B. Kübel, W. Steglich, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1977**, 16, 394.
- [11] H. Heimgartner, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1991**, 30, 238.
- [12] C. Toniolo, H. Brückner (Eds.), *Peptaibiotics*, Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
- [13] R. Nagaraj, P. Balaram, *Tetrahedron*, **1981**, 37, 1263.
- [14] M. Hesse, *Ring Enlargement in Organic Chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim, 1991.
- [15] P. Köttgen, A. Linden, H. Heimgartner, *Z. Naturforsch.*, **2009**, 64b, 689; P. Köttgen, A. Linden, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta*, **2006**, 89, 731; B. Iliev, A. Linden, R. Kunz, H. Heimgartner, *Tetrahedron*, **2006**, 62, 1079; B. Iliev, A. Linden, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta*, **2003**, 86, 3215; K. N. Koch, A. Linden, H. Heimgartner, *Tetrahedron*, **2001**, 57, 2311; K. N. Koch, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta*, **2000**, 83, 1881; K. N. Koch, A. Linden, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta*, **2000**, 83, 233; J. E. F. Magirius, *PhD Thesis*, University of Zürich, 1995; D. Obrecht, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta*, **1990**, 73, 221; D. Obrecht, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta*, **1987**, 70, 329; D. Obrecht, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta*, **1984**, 67, 526.
- [16] I. Dannecker-Dörig, A. Linden, H. Heimgartner, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **2009**, 74, 901; T. Jeremic, A. Linden, H. Heimgartner, *Chem. Biodivers.*, **2004**, 1, 1730; T. Jeremic, A. Linden, K. Moehle, H. Heimgartner, *Tetrahedron*, **2005**, 61, 1871; T. Jeremic, A. Linden, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta*, **2008**, 14, 1051; F. Arnold, *PhD Thesis*, University of Zürich, 1997.
- [17] S. P. Fritschi, A. Linden, H. Heimgartner, *Heterocycles*, **2009**, 79, 985; S. P. Fritschi, *PhD Thesis*, University of Zürich, 1995; D. Obrecht, H. Heimgartner, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 1717.

## ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В РОССИИ ИНФОРМАЦИОННЫХ РЕСУРСОВ ПРОИЗВОДСТВА CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE

**Круковская Н.В.,<sup>1</sup> Хюттинен В.П.<sup>2</sup>**

*1 Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН*

*nvkrukov@ioc.ac.ru*

*2 - SIIL Finland, Representing Chemical Abstracts Service, CAS Regional Marketing Manager, Central and Eastern Europe*

*vhyttinen@cas.org*

Проведение научных исследований невозможно без оперативного и качественного информационного обеспечения. Большое значение в информационном обеспечении имеют не только полнотекстовые ресурсы, но и библиографические базы данных (БД), а для химиков-органиков и структурно-химические БД. Особую ценность имеют БД производства Chemical Abstracts Service (CAS): библиографическая - Chemical Abstracts, структурно-химические - Registry, CASREACT. Используя БД CAS можно оценивать как цитируются публикации как отдельных ученых, так и научных коллективов.

Доступ к БД CAS возможен с различных платформ с соответствующим программным обеспечением: или через Scientific and Technical Network International (STN), или через SciFinder. На платформе STN помимо БД CAS представлено около 200 БД от других производителей научно-технической информации в области естественных наук (включая Beilstein, Gmelin, Web of Science, многочисленные патентные БД). Это огромное преимущество данной платформы. Однако сложный интерфейс STN требует специальной подготовки пользователя. SciFinder имеет интуитивный интерфейс, но включает только БД производства CAS. Различаются и способы оплаты. За БД STN платят по факту обращения к ресурсу. Для SciFinder существуют разные системы оплаты, как по количеству обращений, так и для неограниченного доступа.

Благодаря поддержке РФФИ с начала 90-х годов в институтах Российской Академии наук было создано четыре STN-центра. Академические STN-центры предоставляли доступ к БД STN за счет грантов РФФИ (96-03-40017и, 98-03-40017и, 00-03-40142и.); с 2004 по 2008 гг финансирование шло в рамках научной электронной библиотеки РФФИ. В академических STN-центрах было выполнено значительное число поисков для российских ученых из различных организаций, выполняющих работу по грантам РФФИ по химии

Для доступа к SciFinder впервые в России в конце 2009 был организован консорциум, состоящий из 10 институтов отделения химии и наук о материалах РАН.

В докладе будут приведены результаты использования ресурсов CAS и других платформ, содержащих структурно-химическую информацию.

## ИССЛЕДОВАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ – НОВОЕ В РАЗВИТИИ НАУЧНОГО НАПРАВЛЕНИЯ АКАДЕМИКА А.Е.ФАВОРСКОГО

*Аймаков О.А.*

*Кокшетауский государственный университет им.Ш.Уалиханова, г. Кокшетау, Казахстан*

*aimakov@rambler.ru*

Ацетилен является и остается важнейшим химическим полупродуктом, объектом фундаментальных и прикладных исследований.

Теоретический препаративный и промышленный интерес представляют реакции:

- промышленная технология синтеза ацетальдегида;
- процессы винилирования спиртов (гликолей), моноэтаноламина;
- синтеза на основе виниловых эфиров аминоспиртов;
- химическое производство простых виниловых эфиров.
- Вышеуказанные химические процессы реализованы в химической промышленности, в Карагандинском заводе синтетического каучука (АО “Карбид”), где были использованы реакции Кучерова, Фаворского, Шостаковского и Азербавеа.

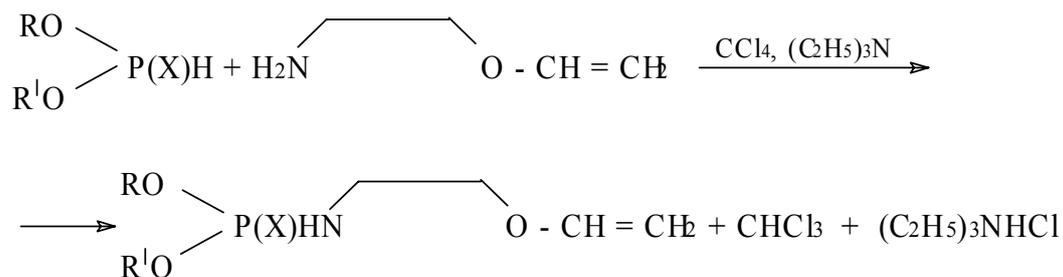
В области химии ацетилена важное место занимают реакции винилирования спиртов (гликолей) и аминоспиртов.

Реакция винилирования позволяет непосредственно из ацетилена и спиртов в одну стадию получать простые виниловые эфиры – активные мономеры и реакционно-способные промежуточные вещества, идущие на получение большого ряда практически важных продуктов.

В течении ряда лет нами проводятся систематические исследования в области синтеза изучения реакционной способности виниловых эфиров аминоспиртов. В частности, найден достаточно удобный способ синтеза функционально-замещенных виниловых эфиров аминоспиртов, путем внедрения в их молекулу различных гетероатомов.

Расширяя исследования в области виниловых эфиров аминоспиртов нами проведено изучение реакций их фосфорилирования, в частности винилового эфира моноэтаноламина.

Известно, что гидрофосфорильные и гидротрифосфорильные соединения в реакции Тодда - Атертона играют роль фосфорилирующего реагента второго типа. Их активация происходит в реакции с четыреххлористым углеродом:



В результате экспериментальных исследований синтезированы амидоэфиры фосфоновой, тиофосфоновой кислот, а также амидо- (диамидо) эфиры тиофосфорной кислоты с гетероциклическими радикалами. Эти соединения могут являться ключевыми полупродуктами фосфорорганического синтеза и представляют большой интерес в качестве потенциально биологически активных веществ, в частности, с афицидной, инсектоакарицидной, антибактериальной и антигельминтной активностью.

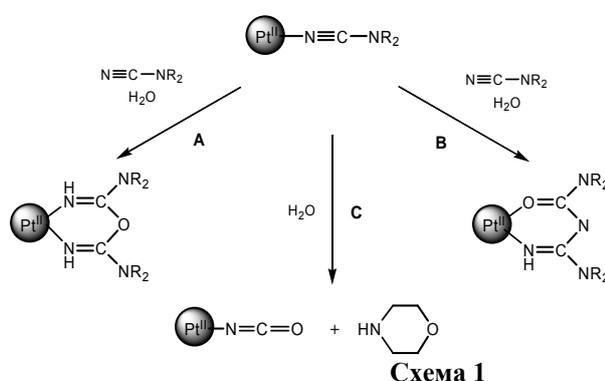
## НОВЫЕ ТИПЫ ГИДРОЛИТИЧЕСКОГО СОЧЕТАНИЯ ДИАЛКИЛЦИАНАМИДОВ В КООРДИНАЦИОННОЙ СФЕРЕ ПЛАТИНЫ(II)

*Анисимова Т.Б., Бокач Н.А., Кукушкин В.Ю.*

*Санкт-Петербургский государственный Университет, Санкт-Петербург, Россия*

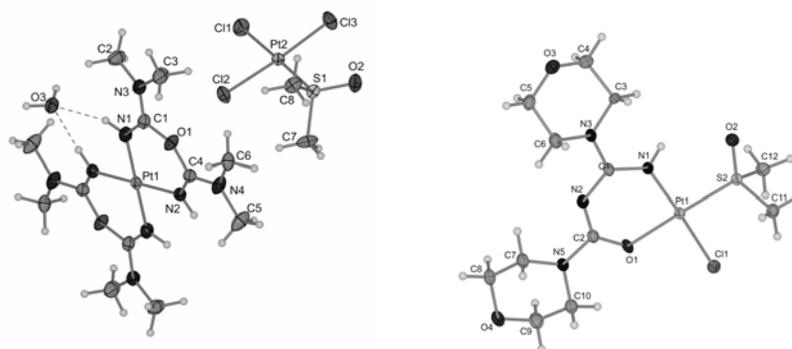
*lucky\_nord@mail.ru*

При взаимодействии изомеров *cis/trans*-[PtCl<sub>2</sub>(Me<sub>2</sub>SO)(NCNR<sub>2</sub>)] с NCNR<sub>2</sub> (R<sub>2</sub> = Me<sub>2</sub>) в водной среде при температуре 20–25 °С был получен бисхелатный комплекс платины(II) [Pt{(NH=C(NR<sub>2</sub>))<sub>2</sub>O<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, который был выделен в виде солей с анионами A<sup>-</sup> = [PtCl<sub>3</sub>(Me<sub>2</sub>SO)]<sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, BPh<sub>4</sub><sup>-</sup> (Схема 1, А). Этот комплекс образуется в результате гидролитического сочетания двух соседних диалкилцианамидных лигандов. Было установлено, что в случае других диалкилцианамидов (R<sub>2</sub> = C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O) процесс протекает иначе, с образованием ранее не описанных комплексов платины(II) [PtCl(Me<sub>2</sub>SO){O=C(NR<sub>2</sub>)NC(NR<sub>2</sub>)=NH}] (Схема 1, В, Рисунок 1).



Также был обнаружен необычный тип платинапрототируемого гидролитического расщепления связи C–N в молекуле диалкилцианамид, приводящего к образованию комплекса [PtCl<sub>2</sub>(NCO)(Me<sub>2</sub>SO)] и NHR<sub>2</sub> (Схема 1, С).

Все полученные соединения были охарактеризованы с помощью комплекса физико-химических методов анализа (масс-спектрометрия с ионизацией электроспреем, ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C, CHN-элементный анализ, ИК, РСА).



**Рисунок 1.** Молекулярные структуры комплексов [Pt{(NH=C(NR<sub>2</sub>))<sub>2</sub>O<sub>2</sub>}][PtCl<sub>3</sub>(Me<sub>2</sub>SO)]<sub>2</sub> и [PtCl(Me<sub>2</sub>SO){O=C(NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)NC(NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)=NH}]

В докладе обсуждается реакционная способность координированных диалкилцианамидов в комплексах платины(II) и приводятся данные характеристики полученных соединений.

### Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№ 09-03-12173-офи-м), Гранта Президента РФ (№ МК-643.2009.3) и Гранта Правительства Санкт-Петербурга для молодых кандидатов наук (договор № 147/09).

1. N.A. Bokach, T.B. Pakhomova, V.Y. Kukushkin // *Inorganic Chemistry*. 2003. Vol. 42, № 23. P. 7560–7568.

2. V.Y. Kukushkin, A.J.L. Pombeiro // *Inorganica Chimica Acta*. 2005. Vol. 358, № 1. P. 1–21.

## ЦИКЛИЗАЦИЯ ОРТО-(БУТА-1,3-ДИИНИЛ)АРИЛТРИАЗ-1-ЕНОВ – НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ 4-БРОМ(ХЛОР)-3- ЭТИНИЛЦИННОЛИНОВ

*Балова И.А.,<sup>1</sup> Виноградова О.В.,<sup>1</sup> Потик В.В.<sup>2</sup>*

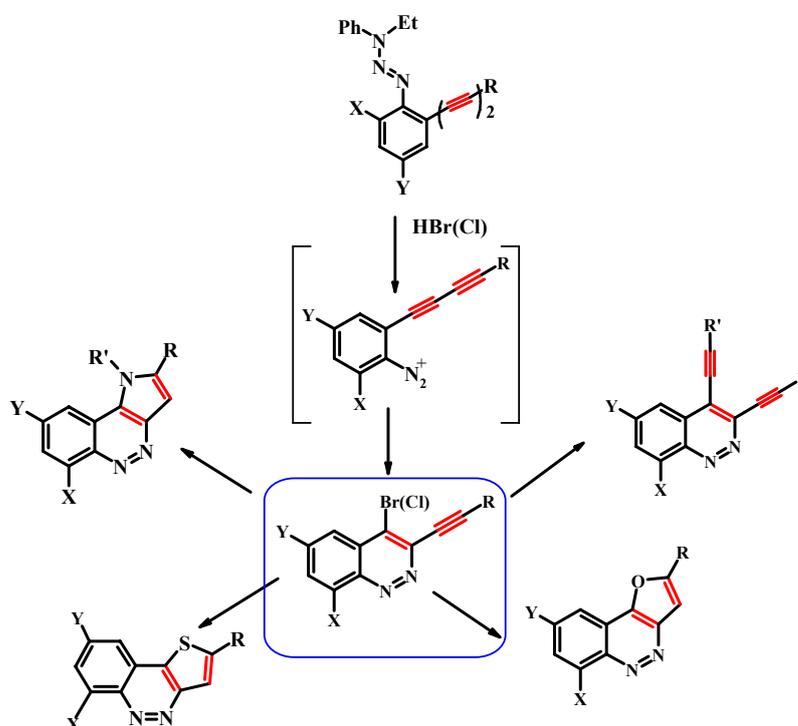
*1 - Санкт-Петербургский Государственный Университет, Россия*

*2 - The University of Georgia, USA*

*IrinaBalova@yandex.ru*

Химия соединений циннолинового ряда является актуальной и интенсивно развивающейся областью органической химии, поскольку производные циннолина проявляют широкий спектр биологической активности. Для разработки метода синтеза 4-бром (хлор)-3-этинил циннолинов нами проведено подробное изучение циклизации диацетиленовых производных аренадиазониевых солей (реакции Рихтера). Установлено влияние условий реакции, природы заместителей в ароматическом ядре исходных субстратов на выход и состав продуктов реакции при их генерировании в реакции диазотирования диацетиленовых производных ариламинов [1,2] и при кислотном расщеплении *орто*-(алка-1,3-диинил)арилтриаз-1-енов [3]. Показано, что циклизация *о*-(бута-1,3-диинил)арилтриаз-1-енов в присутствии HBr является эффективным методом для получения 4-бром-3-этинилциннолинов.

Возможности использования продуктов циклизации в реакциях с нуклеофильными реагентами и в Pd-катализируемом кросс-сочетании с терминальными ацетиленами будут обсуждаться в докладе. Первый круг превращений важен для развития методологии тандемных реакций «замещение-циклизация» с целью разработки новых подходов к получению поликонденсированных гетероциклических систем, таких как фуро[3,2-*c*]циннолины, пирроло[3,2-*c*]циннолины, тиено[3,2-*c*]циннолины. Второй предполагает разработку стратегий и методов направленного синтеза конденсированных гетероциклов, содержащих эндиновый фрагмент для получения на их основе аналогов эндиновых антибиотиков и антиканцерогенных препаратов.



[1] O. V. Vinogradova, V. N. Sorokoumov, S. F. Vasylevsky, I. A. Balova. *Tetrahedron Lett.* **2007**, 4907.

[2] О. В. Виноградова, В. Н. Сорокоумова, С. Ф. Василевский, И. А. Балова. *Изв. АН, сер. хим.* **2008**, 1693.

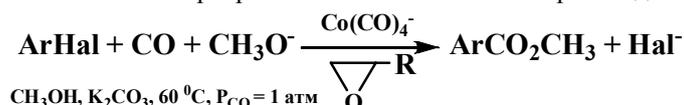
[3] O.V. Vinogradova, V.N. Sorokoumov, I.A. Balova, *Tetrahedron Lett.*, **2009**, 6358.

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ АНИОН-РАДИКАЛЬНОГО НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В АРИЛГАЛОГЕНИДАХ НА ПРИМЕРЕ РЕАКЦИИ КАРБОНИЛИРОВАНИЯ

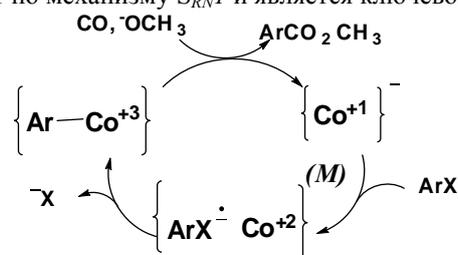
Боярский В.П., Хайбулова Т.Ш.

Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет  
taniaxria@mail.ru

Карбонилирование арил- и гетарилгалогенидов с использованием в качестве катализатора комплексов кобальта следует рассматривать как наиболее современный и перспективный способ промышленного и лабораторного синтеза ароматических и гетероароматических кислот и их производных [1–4]:

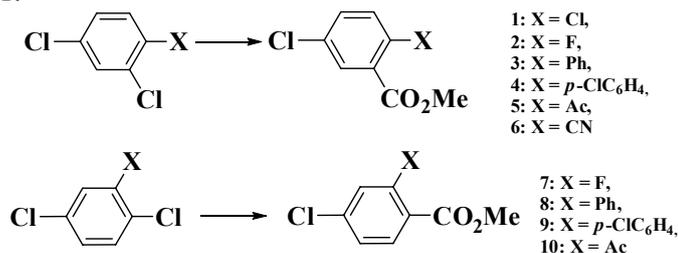


Данные продукты, помимо традиционных сфер применения, представляют интерес для получения современных материалов – жидких кристаллов, жидкокристаллических термопластов и электролюминесцентных соединений. Кроме того, исследование реакции кобальткатализируемого карбонилирования имеет большое теоретическое значение. Показано, что активация арилгалогенида кобальтовым комплексом протекает по механизму  $S_{RN}1$  и является ключевой стадией процесса [5]:



Данная реакция предоставляет уникальную возможность детально изучить механизм ароматического анион-радикального нуклеофильного замещения. Достоинства этой модели заключаются в необратимости процесса карбонилирования, простоте регулирования глубины протекания реакции и сравнительной легкости выделения и интерпретации структуры получающихся продуктов реакции.

Нами была исследована хемо- и региоселективность первой стадии реакции карбонилирования различных замещенных дихлорбензолов:



Для того, чтобы исключить образование продуктов карбонилирования двух атомов хлора, реакцию проводили до небольшой конверсии субстрата. При использовании в качестве субстратов смешанных фторхлорбензолов (2 и 7) в реакцию вступают исключительно атомы хлора. Инертность связи C-F в этих галогенидах однозначно свидетельствует в пользу анион-радикальной природы активации арилгалогенидов кобальтовым катализатором. Примечательным является тот факт, что во всех исследованных субстратах 1–10 карбонилированию подвергается, прежде всего, атом хлора в положении 2. Подобная региоселективность обусловлена анион-радикальным механизмом нуклеофильного замещения. Относительная реакционная способность субстратов 1–10 хорошо интерпретируются в рамках квантово-химического подхода к анализу стабильности и реакционной способности промежуточно образующихся анион-радикалов.

1. В.П. Боярский, Т.Е. Жеско, С.А. Ланина *Ж. прикл. химии*. **2005**. 78(11). 1875.
2. В.П. Боярский, Т.Е. Жеско, Е.В. Ларионов, В.А. Полукеев. *Ж. прикл. химии*. **2007**. 80(7). 584.
3. В.П. Боярский. *Ж. общ. химии*. **2008**. 78(9). 1511.
4. Vadim P. Boyarskiy, Marina S. Fonari, Tatiana S. Khaybulova, Maria Gdaniec, Yurii A. Simonov. *J. of Fluorine Chem.* **2010**. 131(1). 81.
5. В.П. Боярский, С.М. Полякова, Е.В. Ларионов, Т.Е. Жеско, И.А. Боярская. *Ж. общ. химии*. **2007**. 77(5). 819.

## СИНТЕЗ 2-МЕТИЛБУТАДИЕНА-1,3 (ИЗОПРЕНА) ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ 1,3-ДИОКСОЛАНА И ТРИМЕТИЛКАРБИНОЛА В ПРИСУТСТВИИ КИСЛЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

*Вавилов Д.И.,<sup>1</sup> Ахмедьянова Р.А.,<sup>1</sup> Ликумович А.Г.,<sup>1</sup> Левин Я.А.<sup>2</sup>*

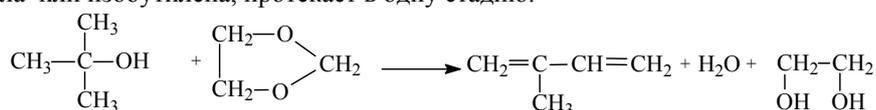
*1 - Казанский государственный технологический университет, Казань, Россия*

*2 - Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, Казань, Россия*

*VavilovDI@yandex.ru*

Изопрен – один из крупномасштабных мономеров, производимых в промышленности, это связано с тем, что на его основе производят как синтетический изопреновый каучук, так и другие виды каучуков, где одним из сомономеров выступает изопрен. Изопрен получают несколькими способами, одним из них является получение его из изобутилена и водного раствора формальдегида – формалина. У данного способа есть ряд недостатков, связанных прежде всего с использованием формалина [1].

В этой связи актуальной является проблема поиска новых эффективных методов синтеза изопрена, в том числе, с использованием безводного источника формальдегида в качестве исходного реагента. В качестве такого реагента нами был использован 1,3-диоксолан, являющийся продуктом взаимодействия формальдегида с этиленгликолем. В качестве второго реагента были использованы предшественник изобутилена – триметилкарбинол, и сам изобутилен. Было установлено, что реакция образования изопрена из 1,3-диоксолана и триметилкарбинола или изобутилена, протекает в одну стадию.



Реакция проводилась в присутствии кислых катализаторов, использовались как гомогенные жидкие кислоты, в частности пара-толуолсульфокислота, так и гетерогенные – катионообменные смолы. Контроль за реакцией осуществлялся отбором проб реакционной массы в ходе процесса и дальнейшим анализом методом газовой хроматографии. При использовании в качестве катализатора пара-толуолсульфокислоты выход изопрена составил 73,1% при селективности по изопрену - 86,1% и конверсии 1,3-диоксолана – 85,7%.

В качестве гетерогенных катализаторов мы использовали различные марки катионообменных смол: KCM-2, Amberlyst 36 WET, lewatit k1481 CHC8020 LANXESS, lewatit k2420, lewatit k2640 lanxess, lewatit k2620, PUROLITE CT 275 134/02, AMBERLYST 15 wet code:69286 Rohm and has. Условия проведения синтеза изопрена из 1,3-диоксолана и триметилкарбинола определены проведенными исследованиями синтеза изопрена на гомогенных катализаторах: время проведения реакции 120 минут, температура проведения 120°C, мольное отношение 1,3-диоксолан - триметилкарбинол – 1:2,5, содержание катализатора 2,5% масс. Синтез изопрена проводился в автоклаве с мешалкой под избыточным давлением. Конверсия 1,3-диоксолана на всех марках катионообменных смол была примерно одинаковая и составляла 96-99%. Выход и селективность изопрена на загруженный 1,3-диоксолан для всех катализаторов были выше 29 и 30%, соответственно, максимальный выход изопрена 54,7% и селективность 55,52% были получены на катализаторе lewatit k1481 CHC 8020 lanxess [2].

Изучение влияния концентрации катализатора lewatit k1481 на синтез изопрена показало, что повышение концентрации катализатора от 2,5 до 7,5% масс приводит к увеличению выхода изопрена. Оптимальное время реакции при этом составляет 60 мин. Дальнейшее повышение концентрации катализатора до 10% масс. приводит к снижению выхода изопрена, что свидетельствует об усилении побочных реакций. Максимальный выход изопрена – 65,85% достигается при концентрации катализатора 7,5% масс.

1,3-диоксолан разлагается на этиленгликоль и формальдегид при 85°C в присутствии кислого катализатора, и уже в начальный момент времени конверсия 1,3-диоксолана составляет 96-99%. Для оценки кинетики процесса были построены кривые расходования формальдегида во времени. Начальные скорости расходования формальдегида увеличиваются при увеличении концентрации катализатора lewatit k1481 от 2,5 до 7,5% масс. При дальнейшем увеличении концентрации катализатора от 7,5 до 10% масс. увеличение не наблюдается и скорости реакций остаются на одном уровне.

Изучение влияния мольного отношения 1,3 – диоксолан – триметилкарбинол на синтез изопрена показало, что при увеличении мольного избытка триметилкарбинола от 2,5 до 4,5 моль приводит к увеличению выхода изопрена. Дальнейшее увеличение мольного избытка триметилкарбинола приводит к снижению выхода изопрена, что свидетельствует об усилении протекания побочных реакций. Максимальный выход изопрена составляет 79,8% при мольном отношении 1,3- диоксолан – триметилкарбинол равном 1:4,5 мольн.

[1] Огородников С. К. Производство изопрена/ С. К. Огородников, Г. С. Идлис. – Л.: Химия, 1973. – 296 с.

[2] Вавилов Д.И. «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений – V Кирпичниковские чтения: тезисы докладов XIII Международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов» / Д.И. Вавилов, Н.Л. Ковригин, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Ликумович. – Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2009. – 51с.

## КАТИОН-РАДИКАЛЫ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

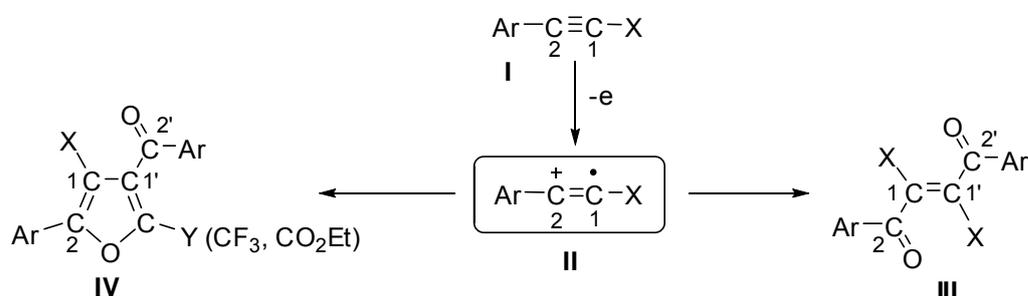
*Васильев А.В., Руденко А.П.*

*Санкт-Петербургская государственная лесотехническая академия*

*aleksvasil@mail.ru*

Генерируемые при одноэлектронном окислении алкинов (I), (V) в системах PbO<sub>2</sub>-сильная кислота (CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H, HF или HSO<sub>3</sub>F) соответствующие катион-радикалы (II), (VI) являются ключевыми интермедиатами в реакциях образования углерод-углеродной связи [1-8].

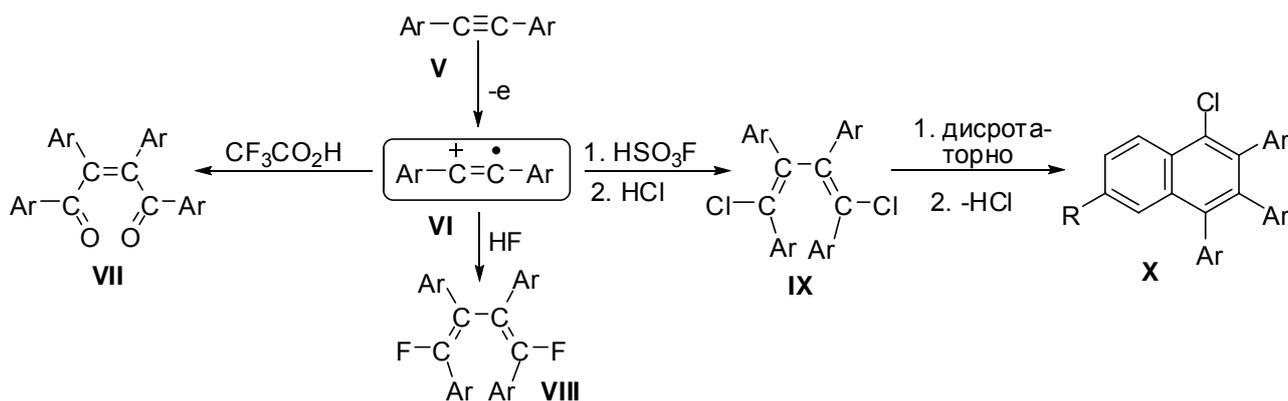
Окисление соединений ArC≡C<sup>1</sup>X (I) (X – электроакцептор) в системе CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H–CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>–PbO<sub>2</sub> протекает с региоселективным генерированием связи C–C по атомам C<sup>1</sup>, но приводит к различным продуктам окислительной димеризации в зависимости от характера группы X. Если заместители X = CO<sub>2</sub>R, COAr, COR, PO(OEt)<sub>2</sub> – акцепторы средней силы, то стереоселективно образуются тетразамещенные *транс*-этенy (III). В случае более сильных акцепторов X = COCF<sub>3</sub>, COCO<sub>2</sub>Et получаются фурановые производные (IV) [1-5].



**X = COCF<sub>3</sub>, COCO<sub>2</sub>Et**  
**сильные акцепторы**  
 (σ<sub>пара</sub> = 0.8, ЭО = 7.6)

**X = CO<sub>2</sub>Alk, COAr, COMe, PO(OEt)<sub>2</sub>**  
**акцепторы средней силы**  
 (σ<sub>пара</sub> < 0.57, ЭО = 7.1-7.5)

Окисление диарилацетиленов (V) в системе CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H–CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>–PbO<sub>2</sub> стереоселективно даёт *Z*-(*цис*-) дикетоны (VII) [6], а в системах HF–PbO<sub>2</sub> [7] и HSO<sub>3</sub>F–PbO<sub>2</sub> (с разложением в HCl<sub>водн.</sub>) [8] – E-,E-бутадиеновые структуры (VIII) и (IX) соответственно. Последние электроциклически переходят в нафталины (X).



Непредельные полифункциональные вещества (III), (IV), (VII) представляют собой важные синтоны для получения ряда гетероциклических структур [1,3,6].

[1] Васильев А.В., Руденко А.П., Гриненко Е.В. *ЖОрХ*, 2000, 36, 1193; Васильев А.В., Руденко А.П., Аристов С.А., Фукин Г.К. *ЖОрХ*, 2005, 41, 1191.

[2] Савеченков П.Ю., Васильев А.В., Руденко А.П. *ЖОрХ*, 2004, 40, 1329.

[3] Аристов С.А., Васильев А.В., Руденко А.П. *ЖОрХ*, 2006, 42, 74.

[4] Аристов С.А., Васильев А.В., Руденко А.П. *ЖОрХ*, 2006, 42, 785.

[5] Васильев А.В., Аристов С.А., Фукин Г.К., Кожанов К.А., Бубнов М.П., Черкасов В.К. *ЖОрХ*, 2008, 44, 802.

[6] Руденко А.П., Васильев А.В. *ЖОрХ*, 1995, 31, 1502; Васильев А.В., Руденко А.П. *ЖОрХ*, 1997, 33, 1639.

[7] Щукин А.О., Васильев А.В., Фукин Г.К., Руденко А.П. *ЖОрХ*, 2007, 43, 1455.

[8] Vasilyev A.V., Shchukin A.O., Walspurger S., Sommer J. *Eur. J. Org. Chem.*, 2008, 4632.

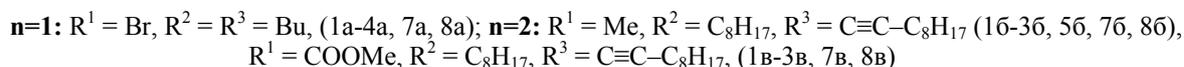
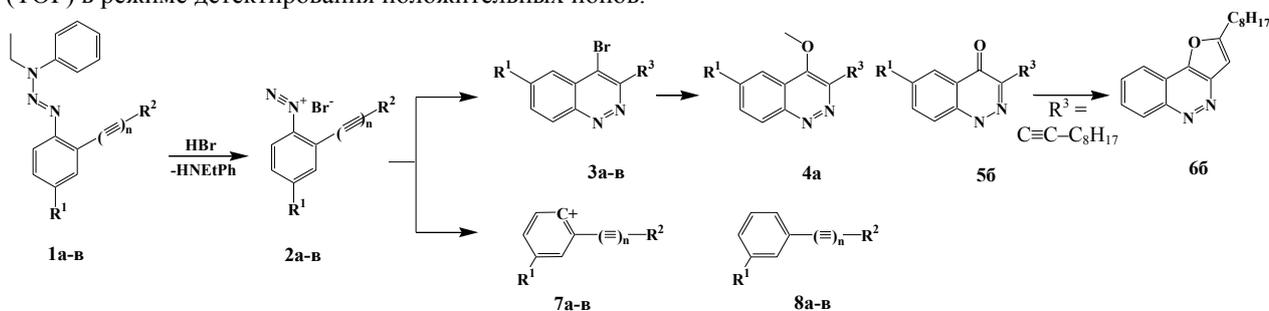
## ИЗУЧЕНИЕ ЦИКЛИЗАЦИИ 1-(2-АЛКИНИЛАРИЛ)- И -(2-АЛКА-1,3-ДИИНИЛАРИЛ)-3-ФЕНИЛ-3-ЭТИЛТРИАЗЕНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ БРОМИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ESI TOF

Данилкина Н.А., Мишарев А.Д., Балова И.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
danilkina.natalia@gmail.com

Ранее было показано, что циклизация акинил- [1] и алкадииниларилтриазенов [2] под действием галогеноводородных кислот является удобным методом синтеза 4-галогенциннолинов – важных субстратов при синтезе производных циннолина. Однако вопрос о механизме циклизации триазенов на сегодняшний день остается открытым.

Для изучения процессов, происходящих при циклизации триазенов в присутствии HBr, мы использовали метод электроспрей масс-спектрометрии. Масс-спектрометрический анализ реакционных смесей проводили на масс-спектрометре Bruker MicrOTOF при электроспрей ионизации (ESI) и времяпролетным масс-анализатором (TOF) в режиме детектирования положительных ионов.



При регистрации масс-спектров реакционной смеси алкиниларильтриазена (1a) в метаноле было установлено, что уже через 40 с после добавления бромистоводородной кислоты, ионы, отвечающие его протонированной форме, в спектре отсутствуют, а наблюдается лишь сигнал катиона диазония (2a). Направления превращения катиона диазония включали циклизацию с образованием 4-бромциннолина (3a) как основного продукта реакции, а также отщепление азота с образованием фенилий катиона (7a) – предшественника продукта восстановительного дезаминирования (8a). В спектрах наблюдался также сигнал 4-метоксициннолина (4a).

В случае триазена (1b) с акцепторным заместителем в *n*-положении бензольного кольца оказалось возможным зафиксировать протонированную форму исходного триазена, которая в зависимости от количества HBr в смеси полностью или частично переходила в катион диазония. Кроме этого, в масс-спектрах реакционных смесей диацетиленовых производных (1b, в) не наблюдалось сигналов метоксициннолинов (4).

При мониторинге циклизации триазена (1b) в среде ацетона в масс-спектрах наблюдался лишь сигнал циннолинона (5b) (или фууроциннолинона (6b)) – продукта гидролиза бромциннолина (3b). Сигнал первичного продукта циклизации бромциннолина (3b) удалось зафиксировать при увеличении скорости подачи реакционной смеси в спектрометр.

Для установления влияния природы заместителя на скорость циклизации нами были проведены кинетические исследования циклизации триазенов (1b, в) в одной пробе в присутствии внутреннего стандарта – *n*-толуидина. На основании полученных данных были построены кинетические кривые и вычислены константы скорости циклизации солей диазония (3b, в) с образованием циннолинов (4b, в).

Таким образом, использование метода ESI-TOF для мониторинга реакций циклизации акинил- и алкадииниларильтриазенов позволило зафиксировать короткоживущие интермедиаты, которые проблематично зафиксировать и идентифицировать с помощью спектроскопии ЯМР. Кроме этого, было показано, что природа растворителя сильно влияет на стабилизацию катионов диазония и пути их трансформации. Подробно результаты исследования и условия проведения экспериментов будут обсуждаться в докладе.

[1] S. Bräse, S. Dahmen, J. Heuts, *Tetrahedron Lett.*, **40**, 6201 (1999).

[2] O.V. Vinogradova, V.N. Sorokoumov, I.A. Balova, *Tetrahedron Lett.*, **50**, 6358 (2009).

## ДИГАЛОГЕНКАРБЕНИРОВАНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ДИЕНОВ И СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ АЛКЕНИЛ-ГЕМ.-ДИХЛОРЦИКЛОПРОПАНОВ

*Злотский С.С., Клеттер Е.А., Ганиуллина Э.Р., Шириязданова А.Р.*

*УГНТУ, г. Уфа, РФ*

*nocturne@mail.ru*

Хорошо известный метод генерирования дигалогенкарбенов с использованием межфазных катализаторов был использован для селективного получения гем.-дихлорциклопропанов из промышленных диенов. Были найдены условия и предложено использование микроволнового излучения для регио- и стереоселективного получения продуктов моно- и бис-аддуктов. Определена относительная активность неэквивалентных двойных связей в изопрене, пиперилена и 4-винилциклогексене.

Для диэфиров на основе этиленгликоля и цис-, транс-1,3-дихлорпропенов доказана регио- и стереоселективность последовательного присоединения дигалогенкарбенов. В дополнение к известным путям использования в органическом синтезе гем.-дихлорциклопропанов [1] мы осуществили ряд превращений алкенил-производных по двойным связям без расщепления карбоцикла.

В частности, алкилирование фенолов и замещенных фенолов позволило получить соответствующие арил-гем.-дихлорциклопропаны; окисление привело к гем.-дихлорциклопропановым карбоновым кислотам и их производным. Также осуществлены ряд реакций гетеро- и гомолитического присоединения по двойным углерод-углеродным связям непредельных гем.-дихлорциклопропанов. В докладе приводятся и обсуждаются биологическая активность ряда полученных соединений и перспективные области их применения.

1. Fedorynski M. // Chem. Rev. – 2003. – V.103. – P. 1099-1132.

## ВИЦ-АЦЕТИЛЕНОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ 2-АМИНО-1,4-НАФТОХИНОНА – КЛЮЧЕВЫЕ ПРЕДШЕСТВЕННИКИ БЕНЗИНДОЛ- И БЕНЗОХИНОЛИНХИНОНОВ

*Колодина Е.А., Шварцберг М.С.*

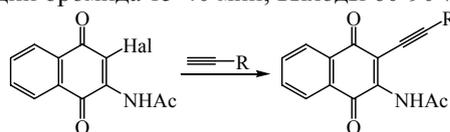
*Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск, Россия*

*shvarts@kinetics.nsc.ru*

В настоящее время интенсивно развивается общая методология построения различных конденсированных гетероциклов, базирующаяся на применении *орто*-функциональнозамещенных арилацетиленов в качестве ключевых полупродуктов. Синтез этим путем индол- и хинолинхинонов, соединений в которых хинонное кольцо сочленено непосредственно с гетероциклом, не изучен, по-видимому, из-за отсутствия методов введения ацетиленового заместителя в хинонное кольцо.

Нами предложен общий способ синтеза 3-амино-2-ацетиленил-1,4-нафтохинонов и продемонстрирована возможность их гетероциклизации в бенз[*f*]индол-4,9-дионы и бензо[*g*]хинолин-5,10-дионы.

Было найдено, что атом брома в хинонном кольце способен замещаться на ацетиленовые группы действием ацетиленидов Cu(I) в присутствии Pd-комплексного катализатора (но не в стандартных условиях реакции Соногаширы). В отличие от 2-бром-, ни 3-амино-2-бром-, ни 3-амино-2-иод-1,4-нафтохинон с ацетиленидами Cu(I) в тех же условиях не реагируют. Соответствующие же ацетамиды, в которых +M-эффект функциональной группы заметно меньше, легко конденсируются с ацетиленидами Cu(I) в присутствии Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> уже при 20 °С в смеси ДМСО-CHCl<sub>3</sub> (время реакции бромидов 15-40 мин; выходы 60-90 %).

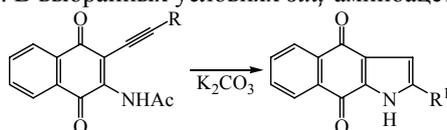


Hal = Br, I

R = Ph, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>, CONMe<sub>2</sub>, СНОНР<sup>i</sup>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>ОН, CH<sub>2</sub>ОТНР, 1-НО-циклогексил, СМе(циклопропил)ОН

Ацетилениды, в том числе неустойчивые в твердом виде, получают *in situ* из терминальных ацетиленов, CuI и Et<sub>3</sub>N. Синтез бромидов препаративно прост и включает bromирование 1,4-нафтохинона в 2,3-дибром-производное с последующими замещением одного из атомов брома на аминогруппу и N-ацетилированием.

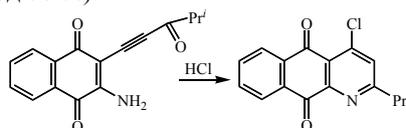
Для иллюстрации возможности применения синтезированных амидоацетиленов как предшественников индолхинонов мы осуществили циклизацию некоторых из них в присутствии порошка K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в MeCN при 80 °С. Индолизация сопровождалась дезацилированием; третичные спирты подвергались дегидратации. Время реакции 15-40 мин; выходы 60-75 %. В выбранных условиях *виц*-аминоацетилены не циклизуются.



R = Ph, CONMe<sub>2</sub>, СМе(циклопропил)ОН, CH<sub>2</sub>ОТНР, 1-НО-циклогексил

R<sup>1</sup> = Ph, CH<sub>2</sub>ОТНР, СМе=СН<sub>2</sub>, С(циклопропил)=СН<sub>2</sub>, циклогекс-1-енил

Возможными ацетиленовыми предшественниками хинолинхинонов являются 2-ацилэтинил-3-амино-1,4-нафтохиноны, легко получаемые дезацилированием и окислением доступных благодаря разработанному методу вторичных амидоацетиленовых спиртов. Опираясь на литературные сведения о присоединении галогенводородов к α-ацетиленовым кетонам, мы предположили, что гидрогалогенирование ацилэтиниламинохинонов приведет к образованию *E*-β-галогенвинилкетонов и будет сопровождаться замыканием 4-галогензамещенного пиридинового цикла. Это было полностью подтверждено синтезом 2-изопропил-4-хлораантрахинона (выход 70 %).



Более того, оказалось, что метод имеет общее значение и применим для аннелирования 4-хлор или 4-бром пиридином как хинонного, так и ароматического цикла. Реакция протекает в абсолютном CHCl<sub>3</sub>, содержащем 3-4 эквивалента HCl, при 20 °С в течение 5-6 ч.

Таким образом, предложенный способ получения *виц*-ацетиленовых производных 2-аминонафтохинона открывает пути синтеза N-гетероциклических хинонов – бензиндол- и бензохинолиндионов.

## МЕТАЛЛОПРОМОТИРУЕМОЕ [2+3]-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ НИТРОНОВ К ПУШПУЛЬНЫМ НИТРИЛАМ

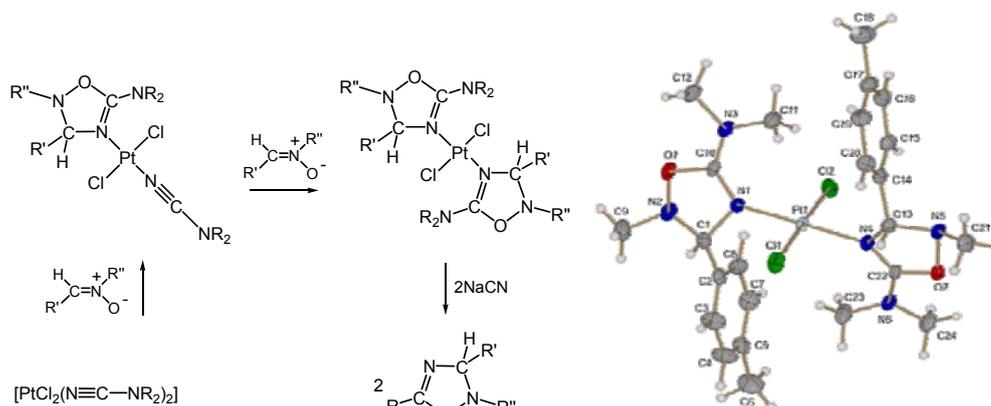
*Критченков А.С., Бокач Н.А., Кукушкин В.Ю.*

*Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет, Санкт-Петербург,  
Россия  
platinist@mail.ru*

Ракционная способность пушпульных нитрилов (диалкилцианамидов) является значительно менее изученной по сравнению с таковой для традиционных нитрилов. Органонитрилы, в отличие от органических субстратов содержащих кратные СС связи, отличаются низкой диполярностью по отношению к таким диполям, как нитроны. Традиционные органонитрилы вступают в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения (1,3-ДЦП) лишь с циклическими нитронами на основе индола и адамантана, причем в жёстких условиях. Достаточно низкая реакционная способность нитрилов в реакциях 1,3-ДЦП требует дополнительной активации С≡N группы. Одним из способов такой активации является координация нитрила к металлуцентру. Алкилнитрилы, будучи координированными к Pt(II), вступают в реакции 1,3-ДЦП только с наиболее активными циклическими нитронами. Реакции 1,3-ДЦП с менее активными ациклическими нитронами для них неизвестны. При использовании в качестве металлоцентра более сильного активатора нитрильной группы - Pt(IV), внутрисферные нитрилы с алкильными заместителями при С≡N группе взаимодействуют и с ациклическими нитронами. Известно также, что пушпульные нитрилы, координированные к Pt(II), вступают в реакции 1,3-ДЦП с циклическими нитронами. Об успешном циклоприсоединении менее активных ациклических нитронов к пушпульным нитрилам сведения в литературе отсутствуют.

Нами было установлено, что степень активации группы С≡N диалкилцианамидов посредством координации к Pt(II) оказывается достаточной для легкого 1,3-ДЦП с менее реакционноспособными ациклическими нитронами с образованием координированных к Pt(II) 2,3-дигидро-1,4-оксадиазолов. Эти данные свидетельствуют о том, что диалкилцианамиды характеризуются большей диполярностью по сравнению с традиционными нитрилами.

Примечательно, что декоординация оксадиазольных лигандов позволяет получить 5-диалкиламино-2,3-дигидро-1,2,4-оксадиазолы в свободном виде. Таким образом, Pt(II)-промотируемое 1,3-ДЦП ациклических нитронов к координированным пушпульным нитрилам с последующей декоординацией лигандов является удобным способом синтеза оксадиазолов, содержащих диалкиламино-группу в 5 положении.



Все полученные соединения охарактеризованы с помощью комплекса физико-химических методов анализа, включая ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, ESI<sup>+</sup> масс-спектрометрию, ИК-спектроскопию и элементный анализ. Строение некоторых соединений в твердой фазе изучено с помощью метода РСА.

### Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 08-03-00247).

1. Н. А. Бокач, В. Ю. Кукушкин, *Изв. АН Сер. Хим.*, 1803 (2006).
2. Wagner, G.; Naukka, M.; da Silva, J.; Pombeiro, A. J. L.; Kukushkin, V. Y. *Inorganic Chemistry*, 40, (2), 264-271(2001).

## ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ В N- И P-ЦЕНТРИРОВАННЫХ КАТИОН-РАДИКАЛАХ

*Кузнецова О.В., Хамалетдинова Н.М.*

*Учреждение Российской академии наук Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева  
РАН  
olga@iomc.ras.ru*

Соединения фосфора относятся к важнейшим объектам элементоорганической химии. Цель настоящей работы является сравнительное изучение эффектов заместителей в фосфор-центрированных катион-радикалах и родственных системах, содержащих атом азота.

Традиционными методами исследования электронной структуры азот- и фосфорорганических соединений являются рентгеноэлектронная (РЭС) и фотоэлектронная (ФЭС) спектроскопии. Методы РЭС и ФЭС основаны на реакции ионизации в газовой фазе (1):



где  $R_C BX_n$  – нейтральная молекула,  $R_C^{\bullet+} BX_n$  – катион-радикал, а  $e^-$  – внутренний (остовный) или валентный электрон. Разница полных энергий катион-радикала  $R_C^{\bullet+} BX_n$  и нейтральной молекулы  $R_C BX_n$  в методе РЭС называется энергией связи  $E_{св}$  (уравнение (2)), а в методе ФЭС – вертикальным потенциалом ионизации  $I$  (уравнение (3)):

$$E_{св} = E_{пол}^{\bullet+} - E_{пол} \quad (2)$$

$$I = E_{пол}^{\bullet+} - E_{пол} \quad (3)$$

Данные об энергиях связи  $E_{св}$  и потенциалах ионизации  $I$  перспективны для изучения внутримолекулярных взаимодействий в катион-радикалах  $R_C^{\bullet+} BX_n$ .

Проанализированы экспериментальные и расчетные данные для следующих серий (в скобках указаны изученные свойства и орбиталь, с которой удалялся электрон):  $p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{Y}$  ( $Y = \text{NH}_2, \text{NC}, \text{NO}_2$ ) ( $E_{св} 1s$ ),  $2\text{-XC}_5\text{H}_4\text{N}$  ( $E_{св} 1s, E_{св}^p 1s, I(n_N)$ ),  $\text{X-C}\equiv\text{N}$  ( $E_{св} 1s, I(n_N)$ ),  $\text{H}_{3-n}\text{NX}_n$  ( $E_{св} 1s, I(n_N)$ ),  $\text{PX}_3$  ( $E_{св} 1s, E_{св} 2p, E_{св}^p 2p, I(n_p)$ ),  $\text{O=PX}_3$  ( $E_{св} 2p, E_{св}^p 2p$ ),  $\text{S=PX}_3$  ( $E_{св} 1s, E_{св} 2p, E_{св}^p 2p$ ). В каждой из реакционных серий  $R_C BX_n$  центр  $R_C$  и мостик  $B$  сохраняются постоянными, а отрыв остовного или валентного электрона происходит только от  $R_C$  (атома N или атома P), но не от заместителя X. Для свойств  $P$  ( $E_{св}$  и  $I$ ) выполняется принцип линейности свободных энергий, а, следовательно, при изучении влияния заместителей на указанные свойства применима методология, основанная на корреляционном анализе. Такой подход позволяет не только разделить суммарный эффект заместителей X на составляющие, но и оценить вклады каждого эффекта в отдельности.

Нами показано, что  $N^{\bullet+}$ - и  $P^{\bullet+}$ -центрированные катион-радикалы относятся к «неклассическим» системам, в которых исключительно важную роль играет поляризационный эффект, обусловленный ион-дипольным взаимодействием заместителя с заряженным реакционным центром. В рамках корреляционного анализа это выражается в выполнении для всех изученных серий трехпараметровой зависимости общего вида (4):

$$P(E_{св}, I) = P_H + a\sigma_1 + b\sigma_R(\sigma_R^+) + c\sigma_\alpha, \quad (4)$$

где  $P_H$  – значение  $P$  при  $X = \text{H}$ ;  $\sigma_1$  – универсальная индуктивная константа заместителя X, инвариантная к типу реакционного центра  $R_C^{\bullet+}$ ;  $\sigma_R$  и  $\sigma_R^+$  – резонансные параметры, характеризующие сопряжение X с  $R_C^{\bullet+}$ , сформировавшимся в реакции (1);  $\sigma_\alpha$  – универсальная поляризационная константа заместителя X. Рассчитанные корреляционные уравнения типа (4) имеют высокие статистические показатели. Это позволяет сделать важное заключение, что причиной изменения энергий связи  $E_{св}$ , так же как и потенциалов ионизации  $I$  в данных сериях являются три эффекта заместителей X: индуктивный, резонансный и поляризационный. Последний представляет собой электростатическое взаимодействие между положительным зарядом  $q$  на  $N^{\bullet+}$  или  $P^{\bullet+}$  и индуцированным этим зарядом дипольным моментом заместителя X.

Установлено, что величина поляризационного эффекта варьирует в диапазоне от 10% до 55% в зависимости от природы катион-радикального центра. Кроме того, в N- и P-центрированных катион-радикалах, образованных при отрыве от молекулы остовного или внешнего (валентного) электрона, вклады как индуктивного, так и поляризационного эффекта в общее изменение энергий связи  $E_{св}$  и потенциалов ионизации  $I$  мало различаются по величине.

## НЕЭМПИРИЧЕСКОЕ КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ МЕТАНОЛА К АЦЕТИЛЕНУ

*Ларионова Е.Ю., Кэмпф Н.В., Скитневская А.Д.*

*ФГОУ ВПО Иркутский государственный университет, г. Иркутск, Россия*

*lari555@mail.ru*

Для газовой фазы (MP2/6-311++G\*\*//RHF/6-31+G\*, MP2/6-311++G\*\*//B3LYP/6-31+G\*), а также с учетом влияния растворителя диметилсульфоксида (ДМСО) в рамках континуальной модели и с явным включением одной молекулы ДМСО в реакцию систему исследован механизм реакции винилирования метанола ацетиленом в анионных  $C_2H_2/[OCH_3]^-$  (I),  $C_2H_2/[OCH_3]^-/KOH$  (II) и нейтральных системах  $C_2H_2/CH_3OH/KOH$  (III),  $C_2H_2/CH_3OH/KOH/DMSO$  (IV).



Для всех рассмотренных систем полученные профили реакции имеют общие особенности: строение предреакционного комплекса, строение переходного состояния лимитирующей стадии – присоединения метоксид-иона к ацетилену, быстрое протекание заключительной стадии – протонирования образующегося карбаниона.

Образование стабильного предреакционного комплекса  $[CH_3O]^- \cdot HC\equiv CH$  1 характерно для всех рассмотренных систем, эти комплексы имеют сходное строение, кислородный атом метоксид-иона в них координирован по одному из протонов ацетиленовой системы. В ацетиленовом фрагменте наблюдается увеличение длины связи Н–С и заметный перенос избыточной электронной плотности на удаленный углеродный атом.

Лимитирующая стадия реакции – стадия присоединения метоксид-иона к ацетилену с образованием *E*-карбаниона метоксиэтена осуществляется через переходное состояние 2, строение которого также сходно для всех рассмотренных систем. В 2 молекула ацетилена подвержена *транс*-искажению и полностью утрачивает линейную структуру. Активационный барьер  $\Delta G^\ddagger$  присоединения метоксид-иона в газовой фазе изменяется от 19–22 ккал/моль при переходе от I к IV. С учетом сольватационных эффектов энтальпии активации для всех моделей оценена в 18,0–18,3 ккал/моль. Образование термодинамически более устойчивого *Z*-аниона осуществляется через переходное состояние с *цис*-искажением молекулы ацетилена, энергия которого для всех моделей на 6–7 ккал/моль выше энергии соответствующего переходного состояния с *E*-искажением ацетиленового фрагмента. Безбарьерное протонирование образовавшего карбаниона – еще одна особенность, характерная для все типов рассмотренных моделей.

Рассмотренные анионные модели I и II адекватно описывают отдельные стадии реакции винилирования, но не учитывают происхождение анионного нуклеофила, который может быть получен прямым взаимодействием молекулы метанола с недиссоциированным гидроксидом калия.

Показано, что комплекс  $CH_3OH \cdot KOH \cdot DMSO$  хорошо отражает основные структурные параметры характерные для  $CH_3OH \cdot KOH \cdot (DMSO)_5$ . Значение энергии  $CH_3OH \cdot KOH$  на 0,1 ккал/моль ниже, чем  $CH_3OK \cdot H_2O$ , указывая на существование подвижного равновесия между этими двумя системами с мольной долей структуры метоксида калия 45.8% при 300°K. Присутствие молекулы ДМСО оказывает незначительное влияние на это равновесие. В отличие от  $CH_3OH \cdot KOH$ , равновесие в системе  $CH_3OH/DMSO/KOH$  несколько смещено в сторону образования метоксида калия с разницей в энергиях около 0,2 ккал/моль. Следовательно, сольватационные эффекты могут приводить к повышению концентрации метоксид ионов и способствовать росту соответствующей константы скорости. Нуклеофильное присоединение к ацетилену, приводящее к образованию карбаниона  $[CH_3O-CH=CH]^-$  связанного с калиевым катионным центром – лимитирующая стадия винилирования метанола. На следующей стадии реакции присутствующая в координационной сфере вода возвращает свой протон карбаниону метил-винилового эфира, без активационного барьера. Полученный продукт реакции покидает координационное пространство KOH, в результате чего – восстанавливается катализатор – гидроксид калия, растворенный в диметилсульфоксиде.

Таким образом, рассматриваемый механизм связан с активационным барьером, который сравним с барьером, полученным для классического анионного механизма винилирования метанола. Рассмотренная анионная модель позволяет представить адекватное описание лимитирующей стадии реакции винилирования, в частности, структуры переходного состояния и энтальпии активации.

*Работа выполнена под руководством профессора, д.х.н. Н.М. Витковской, профессора, д.х.н. В.Б. Кобычева, академика, д.х.н. Б.А. Трофимова и поддержке РФФИ (проект № 06-03-32397а и № 09-03-00618а).*

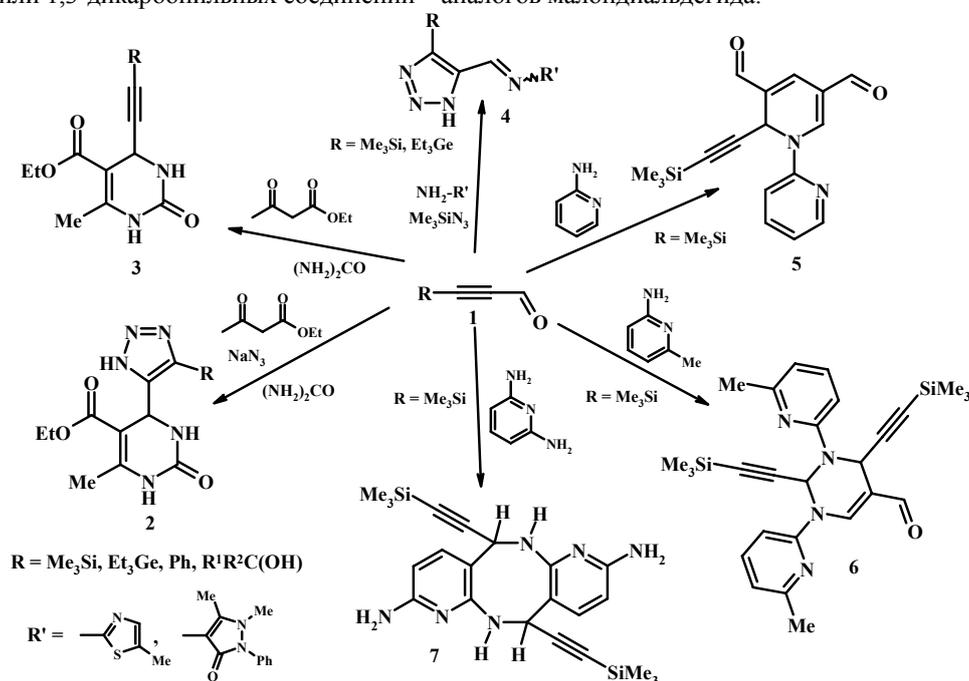
## МУЛЬТИКОМПОНЕНТНЫЙ И ПСЕВДО-МУЛЬТИКОМПОНЕНТНЫЙ СИНТЕЗ ГЕТЕРОЦИКЛОВ ИЗ ПРОПИНАЛЕЙ

*Медведева А.С., Мареев А.В., Новокшионов В.В., Новокшионова И.А., Демина М.М.*  
 Учреждение РАН Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Россия  
 amedved@irioch.irk.ru

Реализованы мультикомпонентные реакции пропиналей с участием одного или двух реакционных центров амбидентных пропиналей. Трехкомпонентная конденсация Биджинелли замещенных пропиналей (**1**) с этилацетоацетатом и мочевиной, катализируемая кислотами (HCl, 5 mol%; PPE; Me<sub>3</sub>SiCl), протекает с образованием новых 4-алкинил-замещенных 3,4-дигидропиримидинов (**2**) с выходом 40-81%. Микроволновое содействие (PPE/SiO<sub>2</sub>, без растворителя) существенно ускоряет реакцию (**2**, R = Et<sub>3</sub>Ge, 5 мин, 65-70°C, 90% или 1 сут, кипячение, ТГФ). В результате 4-х компонентного процесса «конденсация Биджинелли / 1,3-диполярное циклоприсоединение азид-иона» получены неизвестные ранее триазолопиримидиноны (**3**) с хорошим выходом.

Выполнены новые трехкомпонентные реакции элементсодержащих пропиналей с триметилсилилазидом и первичными аминами - 2-аминоэтантолом, 2-амино-5-метилтиазолом, 4-аминоантипирином, протекающие регио- и стереоспецифично с образованием 1*H*-1,2,3-триазоло-1',3'-тиазолидина и *E*-изомеров бис-гетероциклических азометинов (**4**) с высоким выходом. Диэлектрическое нагревание позволяет значительно сократить продолжительность процесса (60 мин, MW по сравнению с 10-15 сут при 25°C).

Осуществлен принципиально новый подход к дизайну полифункциональных ацетиленовых гетероциклических соединений, основанный на однореакторной сборке гетероциклов в результате формально двух-реагентных *псевдо*-мультикомпонентных селективных реакций пропиналей с нуклеофилами. Конструирование полифункциональных гетероциклических систем осуществляется не менее чем из трех молекул исходных реагентов в результате последовательных элементарных реакций, протекающих по каскадному типу, с образованием как минимум трех новых связей С-С и С-гетероатом. В этих процессах, протекающих с участием обоих электрофильных центров субстрата, пропинали выступают в роли синтетических эквивалентов β-аминоеналей или 1,3-дикарбонильных соединений – аналогов малондиальдегида.



Синтезированы ацетиленовые аналоги природных гетероциклов – полифункциональные 1,2-дигидропиридин (**5**), тетрагидропиримидин (**6**) и диазацин (**7**) – темплаты для органического синтеза, создания супрамолекулярных каркасных структур, перспективных материалов для молекулярной электроники, полидентатные лиганды для металлокомплексного катализа, биомаркеры, соединения с ценными биологическими свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке СО РАН (грант Лаврентьевского конкурса молодежных проектов, Проект №75, 2006-2007 г, интеграционный проект СО РАН и УрО РАН №47, 2009 г); Фонда содействия отечественной науке.

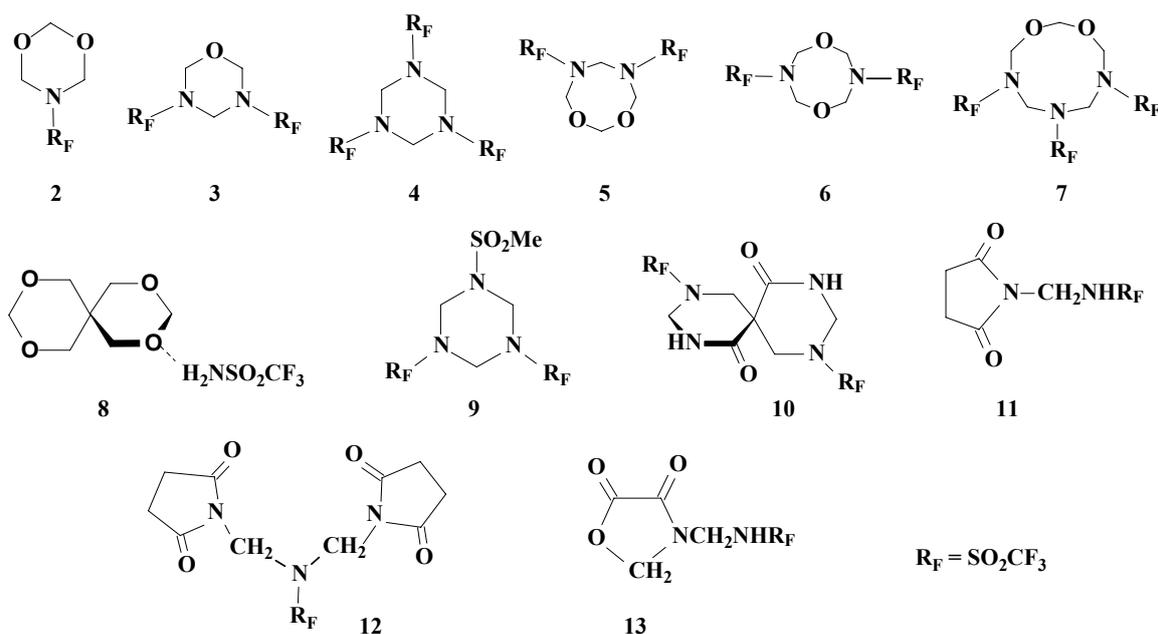
## ГЕТЕРОЦИКЛЫ В РЕАКЦИЯХ КОНДЕНСАЦИИ ТРИФТОРМЕТАНСУЛЬФОНАМИДА

*Москалик М.Ю., Мещеряков В.И.*

*Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН*

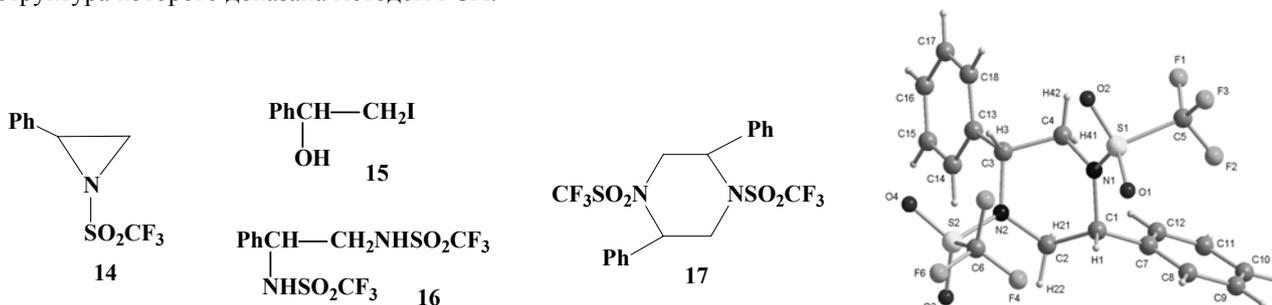
*meshcheryakov@irioch.irk.ru*

Кислотно-катализируемые реакции конденсации трифторметансульфонамида  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$  **1** с параформом, а также трехкомпонентной конденсации с участием третьей амидной (сульфонамидной) компоненты приводят, помимо линейных продуктов, к образованию широкого ряда N,O-гетероциклов **2–13**.<sup>1–3</sup>



Особый интерес представляет образование спироциклов **8** в реакции трифторметансульфонамида с параформом в этилацетате<sup>1</sup> и **10** в реакции трехкомпонентной конденсации с участием сукцинамида.<sup>2</sup>

С целью вовлечения трифторметансульфонамида в реакции азиридинования под действием генерируемых *in situ* нитренов было изучено его взаимодействие со стирилом в системе (*t*-BuOCl + NaI). Однако, вместо ожидаемого азиридина **14** были получены линейные продукты **15** и **16**, а также замещенный пиперазин **17**, структура которого доказана методом РСА.



Предложен механизм реакции, включающий промежуточное образование азиридина **14** и его раскрытие под действием иодид-аниона или трифторметансульфонамида, как сильной NH-кислоты, с образованием наблюдаемых продуктов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 10-03-00110 и РФФИ-ННИО 08-03-91954).

<sup>1</sup> Мещеряков. В.И., Москалик М.Ю., Kelling A., Schilde U., Шаинян Б.А., *ЖОрХ*, 44, 313–317 (2008).

<sup>2</sup> Мещеряков. В.И., Данилевич Ю.С., Москалик М.Ю., Стецюра Н.Ю., Шаинян Б.А., *ЖОрХ*, 43, 799–805 (2007).

<sup>3</sup> Москалик М.Ю., Мещеряков. В.И., Шаинян Б.А., *ЖОрХ*, 45, 1654–1659 (2009).

## АЗИДИРОВАНИЕ НИТРИЛОВ, КООРДИНИРОВАННЫХ К РТ(II)

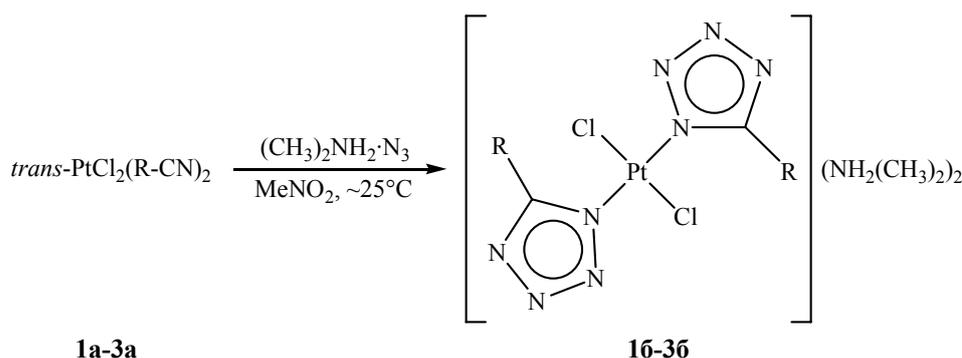
*Попова Е.А.,<sup>1</sup> Бокач Н.А.,<sup>2</sup> Трифонов Р.Е.,<sup>1</sup> Островский В.А.,<sup>1</sup> Кукушкин В.Ю.<sup>2</sup>*

*1 - Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия*

*2 - 2Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
popova\_e\_a@bk.ru*

Азидирование органических субстратов является одним из важнейших методов направленного синтеза биологически активных и взрывчатых веществ [1]. В последние десятилетия достигнуты значительные успехи в исследовании данных процессов, как методов получения 1,2,3-триазолов и тетразолов. Особое внимание уделяется разработке методов металлопрототируемого синтеза указанных гетероциклов. Как было показано Шарплессом и сотр., применение солей цинка и кадмия позволяет интенсифицировать азидирование нитрилов [2]. Однако подобные процессы нередко проводят в жестких гидротермальных условиях. В то же время металлопрототируемые реакции нитрилов с нитронами в наибольшей степени активируются при использовании нитрильных комплексов платины (II и IV) и палладия (II) [3]. В настоящей работе исследовано азидирование нитрилов, координированных к платине (II) **1a-3a**, приводящее к получению соответствующих тетразолсодержащих координационных соединений **16-36**. В качестве азидирующего агента использовали диметиламмонийазид (схема 1). Методом ВЭЖХ показано, что данный процесс завершается в десятки раз быстрее, чем азидирование некоординированных нитрилов.

Схема 1



R = Et, Ph, NMe<sub>2</sub>

Структуру и индивидуальность полученных соединений **16-36** доказывали методами ИК-Фурье спектроскопии, данными спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, CHN-элементного анализа, хромато-масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа.

1. Bräse S., Gil C., Knepper K., Zimmermann V., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005** 44 5188.
2. Ostrovskii V.A., Koldobskii G.I. Trifonov R.E., *Compr. Heterocycl. Chem. III* **2008** 6 257.
3. Бокач Н.А., Кукушкин В.Ю. *Известия Академии наук. Серия химическая* **2006** №11, с.1803.

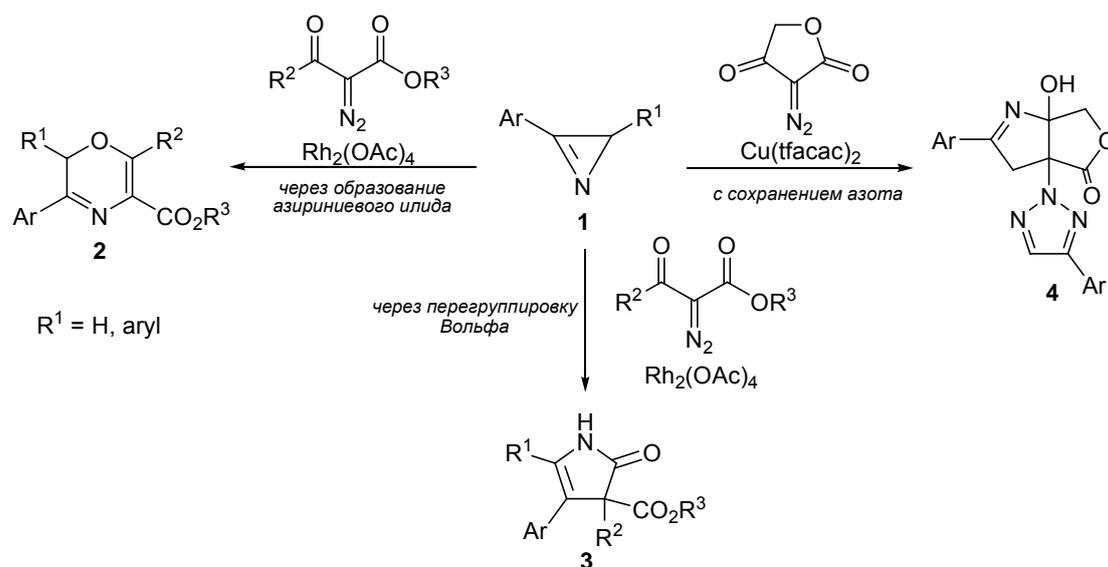
*Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых МК-1354.2009, Договор № 02.120.11.1354-МК и РФФИ (грант 08-03-00247).*

## КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ 2H-АЗИРИНОВ С ДИАЗОКЕТОЭФИРАМИ

*Ростовский Н.В., Новиков М.С., Хлебников А.Ф., Корнеев С.М., Хлебников В.А.  
Санкт-Петербургский Государственный Университет, Химический факультет, 198504 Санкт-  
Петербург, Россия  
Mikhail.Novikov@pobox.spbu.ru*

2H-Азирины находят разнообразное применение в органическом синтезе в качестве диенофилов и диполярфилов в реакциях (4+2)- и (3+2)-циклоприсоединения, интермедиатов в синтезе аминокетонов в перегруппировке Небера, предшественников азириновых илидов в реакциях с карбенами и карбеноидами и др. В настоящей работе исследованы синтетические возможности каталитических реакций полифункциональных диазокетоэфиров, с 2H-азиринами.

Установлено, что диазокетоэфиры могут реагировать с 3-арил- и 2,3-диарил-2H-азиринами **1** по одному из трех направлений. В присутствии  $Rh_2(OAc)_4$  реакция, как правило, протекает через напряженные азириновые илиды, дальнейшие превращения которых ведут к производным 2H-1,4-оксазина **2**. Исключение составляют алкил-2-арил-2-диазоацетаты с донорными заместителями в ароматическом кольце, которые, претерпевая перегруппировку Вольфа в присутствии азиринов, образуют пирролидоны **3**. Циклический диазокетоэфир, диазотетрановая кислота, при катализе трифторацетиллацетонатом меди реагирует с 3-арилазиринами без выделения азота, давая аддукты 1:2 **4** с триазольным фрагментом.



Обсуждаются механизмы реакций образования соединений **2-4**, а также анализируется влияние катализатора, строения азиринов и диазосоединений на направление реакций.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-03-00112, 10-03-00394).*

## **КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НОРБОРНАДИЕНА – НОВЫЕ СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ**

*Флид В.Р.*

*Московская государственная академия тонкой химической технологии, Россия*

*vitaly-flid@yandex.ru*

Каталитические процессы с участием норборнадиена (НБД) открывают исключительные возможности для синтеза широкого круга труднодоступных полициклических углеводов. К ним относятся димеры НБД – напряженные энергоемкие углеводороды, применяемые в качестве компонентов высокоплотных топлив, а также алкенилпроизводных норборнена, широко используемые при производстве каучуков специального назначения. Соединения с НБД-структурами находят применение в медицине, сельском хозяйстве и микроэлектронике, способны аккумулировать солнечную энергию. НБД и его производные получают из циклопентадиена – крупнотоннажного продукта нефтепереработки. В связи с этим реализация процессов на основе НБД может способствовать созданию безотходных технологий.

Проблемы избирательности в многомаршрутных реакциях с участием НБД и его производных приобретают первостепенную важность. На примере реакции аллилирования НБД и норборненовых производных показана возможность регулирования скоростью и селективностью различных уровней. Подробно исследованы пути формирования никелевых и палладиевых катализаторов, спектральными методами выявлены ключевые интермедиаты, установлены кинетические закономерности, предложены непротиворечивые механизмы. Установлены факторы, влияющие на направления реакций и позволяющие количественно получать индивидуальные стереоизомеры. Синтезирована серия новых ненасыщенных соединений, обладающих набором двойных связей различной реакционной способности и представляющих интерес для получения модифицированных каучуков.

Открыты и изучены новые реакции содимеризации НБД с ненасыщенными эфирами и кетонами, а также диоксидом углерода в сверхкритических условиях. Получены новые насыщенные и ненасыщенные полициклические эфиры и кетоны, имеющие многофункциональное назначение.

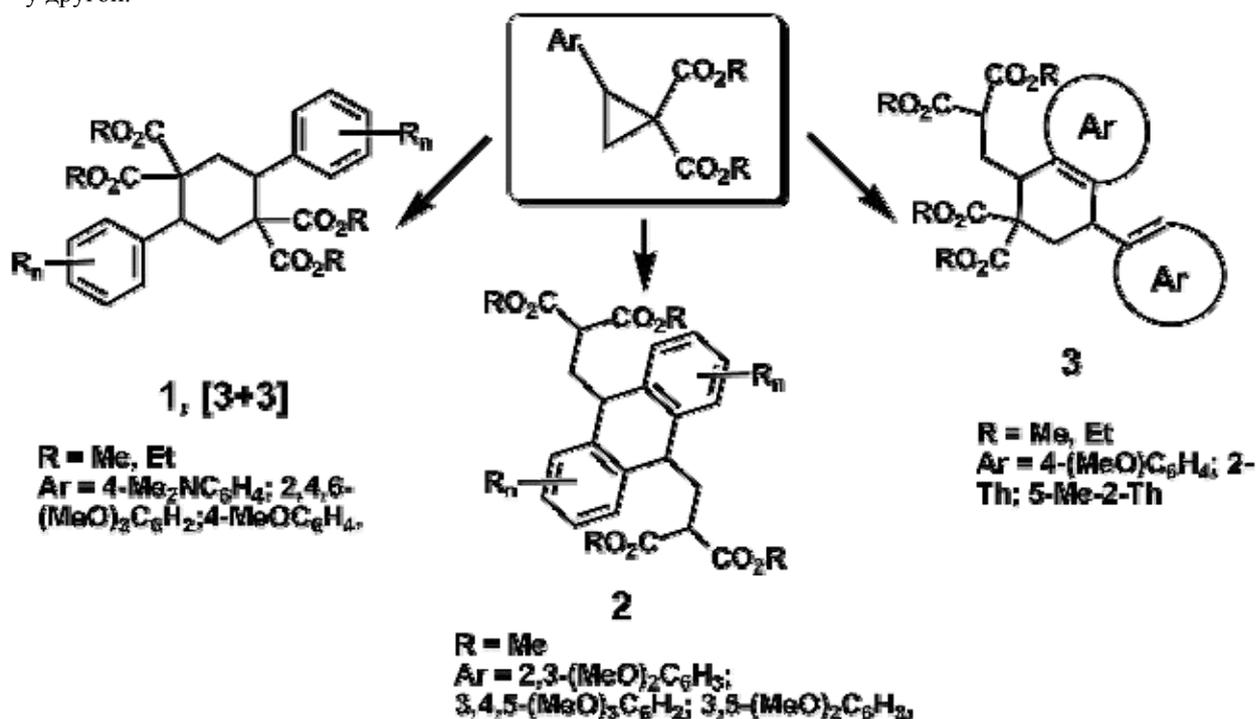
## ДИМЕРИЗАЦИЯ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ЦИКЛОПРОПАНОВ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОТ ЛЬЮИСА

*Чагаровский А.О., Иванова, О.А. Будынина Е.М., Трушков И.В.*

*МГУ им. М.В. Ломоносова  
alex.chagarovskiy@gmail.com*

Донорно-акцепторные циклопропаны (ДАЦ) проявляют высокую реакционную способность по отношению как к электрофилам, так и к нуклеофилам. Кроме того, в присутствии кислот Льюиса ДАЦ реагируют с 1,3-диполями, образуя продукты [3+3]- циклоприсоединения,<sup>1</sup> и с различными непредельными соединениями, давая [3+2]- циклоаддукты.<sup>2</sup> В первом случае ДАЦ выступают как диполярофилы, а во втором сами реагируют как 1,3-диполи.

В ходе данного исследования мы впервые осуществили реакции димеризации ДАЦ, в которых молекула циклопропана одновременно выступала и в качестве диполя, и в качестве диполярофила. Мы установили, что в зависимости от структуры исходного циклопропана и условий проведения реакции могут реализовываться три направления димеризации. 1) Образование 1,4-диарилциклогексанов **1** в результате формального [3+3]-циклоприсоединения двух молекул ДАЦ, при котором электрофильный центр одной молекулы циклопропана взаимодействует с малонильным атомом углерода другой, и наоборот. 2) Димеризация ДАЦ с образованием дигидроантраценов **2**, являющихся результатом атаки электрофильного центра одной молекулы циклопропана по *орто*-положению ароматического заместителя в другой молекуле, и наоборот. 3) Димеризация ДАЦ в тетралины **3**, при которой в реакции участвуют первый тип нуклеофильного центра у одной молекулы и второй тип – у другой.



1. M. Yu, B. L. Pagenkopf, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 321-347

2. Young, I.S.; Williams, J.L.; Kerr, M.A. *Org. Lett.* **2005**, *7* (5), 953-955.

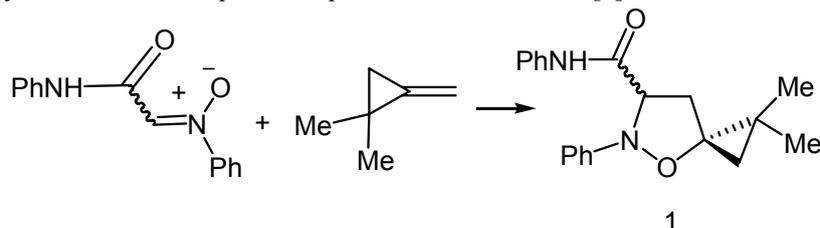
## РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТЬ ПРИСОЕДИНЕНИЯ НИТРОНОВ К ДИМЕТИЛОВОМУ ЭФИРУ КИСЛОТЫ ФЕЙСТА

Чан К.Т., Молчанов А.П.

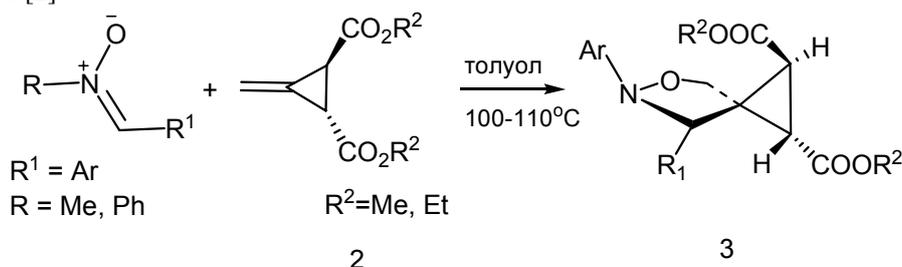
Санкт Петербургский государственный университет, Санкт Петербург, Россия

quangtung1209@yahoo.com

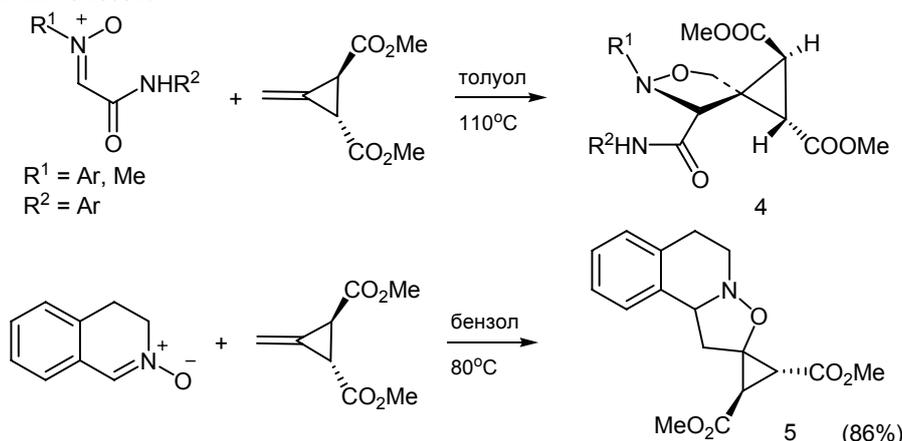
Известно, что при циклоприсоединении N-фенил-C-(N-фенилкарбамоил)нитрона к 2,2-диметил-1-метиленциклопропану образуется только 5-спироциклопропанизоксазолидин **1** [1].



Ранее нами показано, что C-арил-N-фенил(или метил)нитроны при взаимодействии с 3-метилен-1,2-циклопропандикарбоксилатами (эфиры кислоты Фейста) **2** образуют только 4-спироциклопропановые изоксазолидины **3** [2].



В данной работе установлено, что при нагревании C-(N-арилкарбамоил)-N-арил- и C-(N-фенилкарбамоил)-арил-N-метилнитронов с диметилowym эфиром кислоты Фейста в толуоле в течение 11 – 22 ч образуются только 5-окса-4-азаспиро[2.4]гептан **4** в виде одного диастереомера, а при циклоприсоединении 3,4-дигидроизохинолин-N-оксида с тем же эфиром кислоты Фейста мы выделили только соединение **5** в виде двух диастереомеров с хорошим выходом. Региоселективность присоединения установлена на основании спектров ЯМР <sup>1</sup>H реакционных смесей.



№	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Время (ч.)	Выход <b>4</b> (%)
1	Ph	Ph	11	45
2	p-Tol	Ph	11	32
3	Me	Ph	22	35
4	p-Tol	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	11	31

1. Акманова Н.А, Сагитдинова Х.Ф., Баленкова Е.С., ХГС, **1982**, 1192.

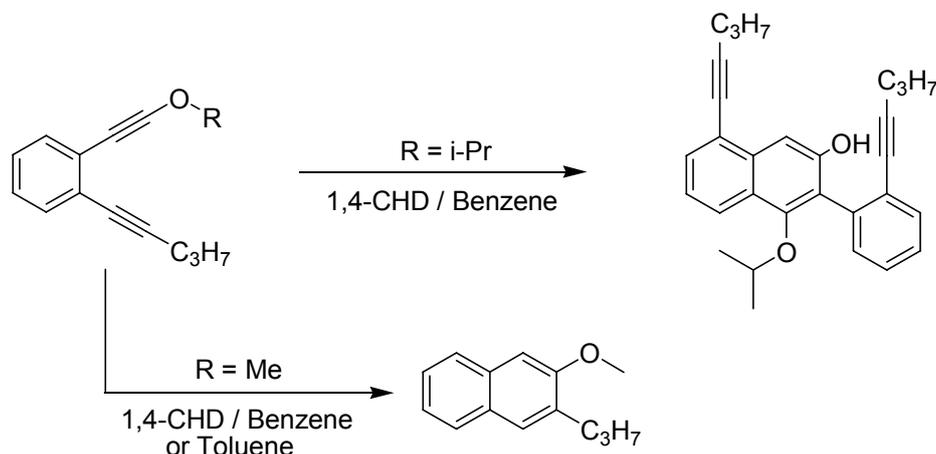
2. Diev V.V., Tran Q.T., Molchanov A.P., Eur.J. Org.Chem., **2009**, 525.

## ALKOXY-CONTAINING ENEDIYNES: SYNTHESIS AND REACTIVITY.

Sorokoumov V.N.,<sup>1</sup> Popik V.V.<sup>2</sup><sup>1</sup>*Saint-Petersburg State University Department of Chemistry, Universitetskiy Pr. 26, Saint-Petersburg, 198504, Russia, e-mail: sorokoumov@gmail.com*<sup>2</sup>*Department of Chemistry The University of Georgia, Athens, GA 30602, USA*

The extreme cytotoxicity of natural enediyne antibiotics is attributed to the ability of the (Z)-3-ene-1,5-diyne fragment to undergo Bergman cyclization<sup>1</sup> and produce DNA-damaging *p*-benzynes diradical.<sup>2</sup> It is well-documented that the rate of this process strongly depends on both the ring strain of enediyne-containing cycle and the electronic properties of substituents. Recent theoretical studies suggest that repulsion of the in-plane  $\pi$ -orbitals of triple bonds destabilize the cyclization transition state, while overlap of the out-of-plane  $\pi$ -orbitals produces the opposite effect owing to pronounced aromatization.<sup>3</sup> In accordance with this hypothesis, there is theoretical, as well as experimental, evidence that  $\sigma$ -acceptor and  $\pi$ -donor substituents at the acetylenic termini enhance the rate of Bergman cyclization.<sup>3a</sup> While replacing one of the carbon atoms in the enediyne system with nitrogen allows for the exploitation of heteroatom electronegativity, oxygen substituent in the propargylic position potentially allows for benefiting from both rate-enhancing effects. In this talk we describe the synthesis and the reactivity of the acyclic oxo-enediyne, in which an oxygen atom is directly connected to one of the alkyne termini. (Scheme).

## Scheme



1-(Alkoxyethynyl)-2-(pent-1-ynyl)benzenes has showed different reactivity towards heating in benzene / 1,4-cyclohexadiene mixture. 1-(Isoropoxyethynyl)-2-(pent-1-ynyl)benzene at 138°C in yielded poly substituted naphthalene, via ketene intermediate formation followed by reaction with *iso*-propoxyethynyl moiety. In case of methoxy-containing enediyne product of Bergman cyclization was obtained with average yield. No kinetic isotope effect were observed,  $k=6.16\pm 0.27\times 10^{-5}\text{s}^{-1}$  at 138°C.

Details of synthesis and reactivity will be discussed in the report. This work was financially supported by "Georgia Cancer Coalition" and "NSF Career Award".

- (1) Bergman, R. G. *Acc. Chem. Res.*, **1973**, *6*, 25.
- (2) For recent reviews see: (a) Galm, U.; Hager, M. H.; Lanen, S. G. V.; Ju, J.; Thorson, J. S.; Shen, B. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 739. (b) Shen, B.; Nonaka, K. *Curr. Med. Chem.* **2003**, *10*, 2317. (c) *Enediyne Antibiotics as Antitumor Agents*; Borders, D. B., Doyle, T. W., Eds.; Marcel Dekker: New York, 1995.
- (3) (a) Alabugin, I. V.; Manoharan, M. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 3363. (b) Schreiner, P. R.; Navarro-Vasquez, A.; Prall, M. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 29. (c) Zeidan, T. A.; Kovalenko, S. V.; Manoharan, M.; Alabugin, I. V. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 962. (d) Stahl, F.; Moran, D.; Schleyer, P.; Prall, M.; Schreiner, P. R. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1453.

## NOVEL METAL-MEDIATED COUPLING BETWEEN ISONITRILES AND BENZOPHENONE HYDRAZONE FURNISHING AMINOCARBENE COMPLEXES

*Tskhovrebov A.G.,<sup>1</sup> Luzyanin K.V.,<sup>2</sup> Pombeiro A.J.L.,<sup>2</sup> Kukushkin V.Yu.<sup>1</sup>*

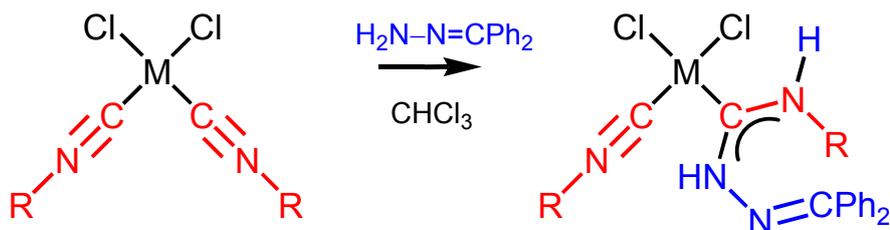
*1 - Department of Chemistry, St. Petersburg State University, Stary Petergof, Russian Federation*

*2 - Centro de Quimica Estrutural, Instituto Superior Tecnico, TU Lisbon, Lisbon, Portugal*

*Tsh88@bk.ru*

Metal-mediated nucleophilic addition to isonitriles provides an attractive route to acyclic metallacarbenes. The majority of the thus prepared compounds are derived from the addition of pure  $sp^3$ -N ( $\text{NH}_3$ , primary or secondary amines), or pure  $sp^2$ -N (imines) nucleophiles to isonitrile CN bond to form diaminocarbene or iminoaminocarbene complexes, correspondingly. In the framework of our project, we decided to study the integration between isonitriles and the benzophenone hydrazone  $\text{H}_2\text{N}-\text{N}=\text{CPh}_2$  – a nucleophile containing  $\text{NH}_2$  center with the intermediate  $sp^3$ -N/ $sp^2$ -N hybridization of the donor site.

We found, that the metal-mediated coupling between the isonitriles  $\text{RNC}$  in the platinum(II) and palladium(II) complexes  $\text{cis}[\text{MCl}_2(\text{C}\equiv\text{NR})_2]$  ( $\text{M} = \text{Pd}$ ,  $\text{R} = \text{cyclohexyl (Cy)}$  1,  $t\text{Bu}$  2, 2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$  (Xyl) 3, 4-MeOC $_6\text{H}_4$  4;  $\text{M} = \text{Pt}$ ,  $\text{R} = \text{cyclohexyl (Cy)}$  5, 2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$  (Xyl) 7, 4-MeOC $_6\text{H}_4$  8) and  $\text{H}_2\text{N}-\text{N}=\text{CPh}_2$  (see Scheme), proceeds smoothly in  $\text{CHCl}_3$  at 40–45 °C to furnish the platinum(II) and palladium(II) complexes  $\text{cis}[\text{MCl}_2\{\underline{\text{C}}(\text{N}(\text{H})\text{N}=\text{CPh}_2)=\text{N}(\text{H})\text{R}\}(\text{C}\equiv\text{NR})]$  (9–15) in good 80–85% yield.



$\text{M} = \text{Pd}$ ,  $\text{R} = \text{Cy}$  1,  $\text{Bu}^t$  2,  $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$  3,  $\text{MeOC}_6\text{H}_4$  4

$\text{M} = \text{Pt}$ ,  $\text{R} = \text{Cy}$  5,  $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$  7,  $\text{MeOC}_6\text{H}_4$  8

$\text{M} = \text{Pd}$ ,  $\text{R} = \text{Cy}$  9,  $\text{Bu}^t$  10,  $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$  11,  $\text{MeOC}_6\text{H}_4$  12

$\text{M} = \text{Pt}$ ,  $\text{R} = \text{Cy}$  13,  $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$  14,  $\text{MeOC}_6\text{H}_4$  15

Scheme. Reaction between  $\text{cis}[\text{MCl}_2(\text{C}\equiv\text{NR})_2]$  (1–5 and 7, 8) and  $\text{H}_2\text{N}-\text{N}=\text{CPh}_2$  furnishing diaminocarbene complexes  $\text{cis}[\text{MCl}_2\{\underline{\text{C}}(\text{N}(\text{H})\text{N}=\text{CPh}_2)=\text{N}(\text{H})\text{R}\}(\text{C}\equiv\text{NR})]$  (9–15).

Complexes 9–15 are air- and moisture-stable in the 20–80 °C temperature range and were characterized by elemental analyses (C, H, N),  $\text{ESI}^+$ -MS, IR, 1D ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ) and 2D ( $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMQC/ $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMBC) NMR spectroscopies.

The catalytic properties of 9–15 in the Suzuki–Miyaura cross-coupling of the aryl bromides 4- $\text{R}^2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$  ( $\text{R}^2 = \text{H}$ , Me, OMe, and  $\text{NO}_2$ ) with phenylboronic acid (in EtOH as a solvent,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  as a base, 80 °C) yielding biaryl species, were evaluated, and it was found that the palladium-aminocarbene species 9–12 exhibit a high catalytic activity (yields up to 97%, TONs up to  $1.4 \times 10^6$ ).

Acknowledgements: The work has been partially supported by the Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT), Portugal – Project PTDC/QUI-QUI/098760/2008. The authors are very much obliged to the Russian Fund for Basic Research (grant 09-03-00065) and RAS Presidium Subprogram coordinated by acad. Nikolay T. Kuznetsov (grant 8P).

## ПРОДУКТЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИКЛОДИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

*Алиева С.А., Мамедов Ф.М., Самедова Д.З., Эхтибарова З.А.  
Институт химических проблем им. акад. М.Ф.Нагиева НАН Азербайджана  
shamotapdiqov@mail.ru*

Нами установлено, что продукты жидкофазного окисления циклоолефинов являются исходным сырьем для получения циклодиеновых углеводородов, которые в свою очередь несомненно считаются ценными мономерами в различных областях промышленности.

С этой целью нами исследовано жидкофазное окисление изомеров метилциклогексенов кислородом воздуха при температуре 40-100<sup>0</sup>С, атмосферном давлении и в присутствии катализатора- ферроцена.

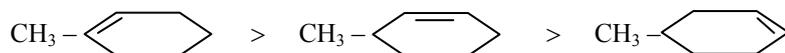
Исследовано влияние различных параметров реакции: температуры, продолжительности процесса, количества используемого катализатора и расхода окисляющего газа- кислорода воздуха.

Установлено, что основными продуктами реакции являются соответствующие гидроперекиси, окиси и непредельные спирты. Состав и количество их зависит не только от параметров реакции, а также от строения исходных изомеров метилциклогексенов.

Выявлены оптимальные условия реакции 1-,3- и 4-метилциклогексенов: температура 90<sup>0</sup>С, продолжительность 5 часов, количество катализатора 0,6г. на моль олефина, расход окисляющего газа-кислорода воздуха 105-130мл/мин.

В этих условиях суммарное количество образующихся соответствующих гидроперекисей, оксидов и непредельных спиртов в зависимости от строения изомеров метилциклогексена составляло 20-27% от веса превращенного олефина.

При проведении реакции найдено, что из трех изомеров метилциклогексена легче окисляется 1-метилциклогексен, чем два других изомера. По степени окисления и количеству образования окиси их можно расположить в следующий ряд:



Продукты реакции анализировали ГХ-методом анализа.

Результаты анализа продуктов реакции показали, что при проведении процесса жидкофазного окисления исходные цикленовые углеводороды при низких температурах почти во всех случаях сохраняют свою структуру.

После выделения образующихся окисоединений из оксидата, изомеры метилциклогексена повторно используются в реакции окисления.

С целью получения метилциклогексадиенов продукты реакции жидкофазного окисления исходных олефинов после восстановления гидроперекисей подвергались дегидратации при температуре 220-240<sup>0</sup>С над катализатором Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> марки Ы γ- формы.

Выявлено, что основными продуктами реакции в этом случае являются метилциклогексадиены. Выяснено, что в зависимости от строения исходных олефинов и полученных их оксидатов при дегидратации выход диенов составляет 67-80%.

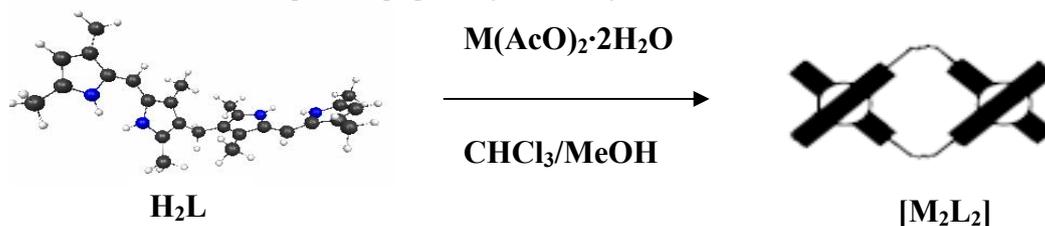
Остальными продуктами дегидратации являются метилциклогексаноны, метилциклогексены и метилциклогексан.

## СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА РЯДА КОМПЛЕКСОВ Zn(II) И Co(II) С АЛКИЛИРОВАННЫМИ 3,3'-БИС(ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНАМИ)

*Антина Л.А., Дудина Н.А., Гусева Г.Б., Березин М.Б., Вьюгин А.И.*

*Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН, Иваново, Россия  
eva@isc-ras.ru*

Интерес к исследованию бис(дипирролилметеновых) лигандов с линейной или близкой к линейной структурой обусловлен способностью к образованию моно- и полиядерных координационных соединений с *d*- и *f*-элементами с практически значимыми свойствами: хромофорными, флуоресцентными. Благодаря способности олигопиррольных структур к процессам самогруппировки раскрываются широкие возможности создания архитектурных ансамблей, надструктур, спиралеобразных цепочек, характеризующиеся важными свойствами, такими, как индивидуальные спектральные характеристики, высокий квантовый выход флуоресценции, высокая стабильность при облучении и т.д. Степень спирализации лигандов 2,2'- и 3,3'-бис(дипирролилметенов) ( $H_2L$ ) может быть легко отрегулирована структурными факторами, и в зависимости от природы комплексообразователя, линейные олигопирролы способны к самосборке моно- и полиядерных геликатов с одной, двумя или тремя спиральями. Нами разработаны эффективные методики синтеза и хроматографической очистки ряда комплексов цинка(II) и кобальта(II) с алкилированными 3,3'-бис(дипирролилметенами) состава  $[M_2L_2]$  со структурой двойной спирали и усиленными хромофорными свойствами. Состав и строение геликатов подтверждены результатами ЯМР-, ИК- и электронной спектроскопии, рентгеноструктурного анализа. Геликаты бис(дипирролилметенов) образованы за счет ковалентных и донорно-акцепторных связей и не содержат противоиона, что обуславливает их высокую устойчивость, облегчает синтез и хроматографическую очистку.



Результаты спектрофотометрического анализа показали, что ЭСП всех геликатов Zn(II) и Co(II) с рядом алкилированных 3,3'-бис(дипирролилметенов) однотипны и содержат одну интенсивную длинноволновую полосу и низко интенсивную коротковолновую полосу переноса заряда. Индивидуальность количественных характеристик спектров проявляется в существенных различиях в интенсивности поглощения и положении  $\lambda_{max}$  длинноволновой полосы, а также в чувствительности к особенностям алкилирования лиганда. Проведен анализ флуоресцентных свойств лигандов и координационных соединений. Обнаружено, что лиганды отличаются слабой флуоресценцией с низким ( $\sim 0.001$ ) квантовым выходом, с другой стороны комплексы цинка обладают интенсивной (в неполярных и слабополярных растворителях квантовый выход достигает  $\sim 0.99$ ) флуоресценцией, двухзарядные ионы кобальта, напротив, почти полностью гасят флуоресценцию. В спектрах испускания комплексов Zn(II) величина Стоксова сдвига составляет 14–17 нм. Природа растворителя (бензол, хлороформ, этанол, ДМФА) оказывает сильное влияние на характеристики спектров испускания, в отличие от ЭСП. Максимальное увеличение Стоксова сдвига наблюдается в бензоле и может быть обусловлено  $\pi$ -стекинговыми взаимодействиями хромофор – растворитель. Полученные данные по низкой лабильности в протондонорных средах, высокой фотоустойчивости комплексов позволяют рассматривать синтезированные цинковые флуорофоры как перспективные соединения для создания на их основе чувствительных сенсоров полярности среды и флуоресцентных меток.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН 18-П Проект-2 (2010 г.), АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010 гг.)» (проект № 2.1.1/827), ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (госконтракт № 02.740.11.0253).

## НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ НОВЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ АЦЕТИЛЕНСОДЕРЖАЩИХ КАРБО- И АЗАЦИКЛОВ

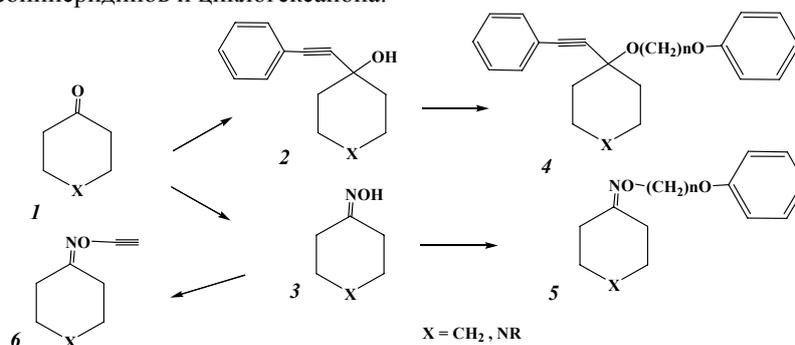
*Байтурсынова Г.П., Хан А.Д., Тен А.Ю., Канитар К.  
АО "Институт химических наук имени А.Б.Бектурова"  
guni-27@mail.ru*

Известно, что введение ацетиленовой функции в молекулу производных пиперидина приводит к получению препаратов с широким диапазоном биологического действия: анальгетики, местные анестетики, антиаритмики, гипотензивные и психотропные вещества, стимуляторы роста растений и т.д. Причем ацетилсодержащие препараты зачастую более активны, менее токсичны и легко усваиваются организмом, чем их олефиновые или насыщенные аналоги. Наличие тройной связи в молекуле, как правило, снижает токсичность, улучшает степень адсорбции и метаболизм биологически активных веществ.

Установлено, что комбинация структурных фрагментов, таких как 1-(2-этоксиэтил)пиперидин и замещенная этинильная группировка, позволяет получить вещества с выраженной фармакологической активностью, в частности наличие тройной связи между атомом углерода в четвертом положении пиперидинового цикла и фенильным радикалом привело к высокоактивным анестетикам и антигипоксантам. Стоит отметить, что указанными активностями обладают сложные эфиры 1-(2-этоксиэтил)-4-фенилэтинил-4-гидрокси-4-пиперидина.

Предпосылками для проведения настоящей работы являлись: 1) оказалось, что ранее синтезированные простые эфиры 1-алкоксиалкил-4(Н,С≡СН)-4-гидрокси-4-пиперидинов обладают широким спектром биологического действия; 2) для получения простых эфиров использована классическая методика реакции Вильямсона, заключающаяся в алкилировании пиперидола-4 с алкоксиалкил- и феноксиалкилбромидами в присутствии КОН в ДМФА при комнатной температуре при постоянном перемешивании с образованием целевых простых эфиров с выходом 13-45 % в течение нескольких дней. Применение межфазного катализатора тетрабутиламмоний бромид (ТБАБ) и микроволнового излучения сокращает время взаимодействия реагентов до 3-4 мин, а целевые эфиры образуются с высоким выходом (до 88%), причем третичные ацетиленовые спирты оказались более реакционноспособными по сравнению со вторичными.

В связи с вышесказанным, с целью получения новых потенциально активных ацетиленовых производных и изучения влияния «окружения» на реакционную способность гидроксильной группы в реакции алкилирования, нами в качестве объектов исследования синтезированы фенилацетиленовые спирты и оксиды N-замещенных 4-оксопиперидинов и циклогексана.



Реакция взаимодействия фенилацетиленовых спиртов (2) и кетоксимов (3) с феноксиалкилбромидами и бромистым пропаргиллом проводилась как в присутствии порошкообразного КОН в ДМФА при комнатной температуре при постоянном перемешивании, так и в присутствии ТБАБ абсорбцией на смеси карбоната и гидроксида калия при микроволновом излучении. Оказалось, что в условиях MW излучения алкилирование оксимов протекает в течение 2-4 мин, в классических – процесс занимает от 10 мин до нескольких часов с почти количественными выходами.

Перемешивание реакционной смеси фенилацетиленовых спиртов и соответствующих бромидов в течение длительного времени при комнатной температуре (при нагреве наблюдается образование побочного продукта взаимодействия бромидов с ДМФА) приводит к появлению следовых количеств целевых эфиров. Промотирование процесса микроволновым излучением протекает в течение 10-20 мин, выходы эфиров достигают до 70 %.

Таким образом, анализируя ранее полученные данные и результаты настоящей работы реакционную способность гидроксильной группы в реакции алкилирования можно расположить в следующем порядке:

оксиды > ацетиленовые спирты > вторичные спирты ≥ фенилацетиленовые спирты

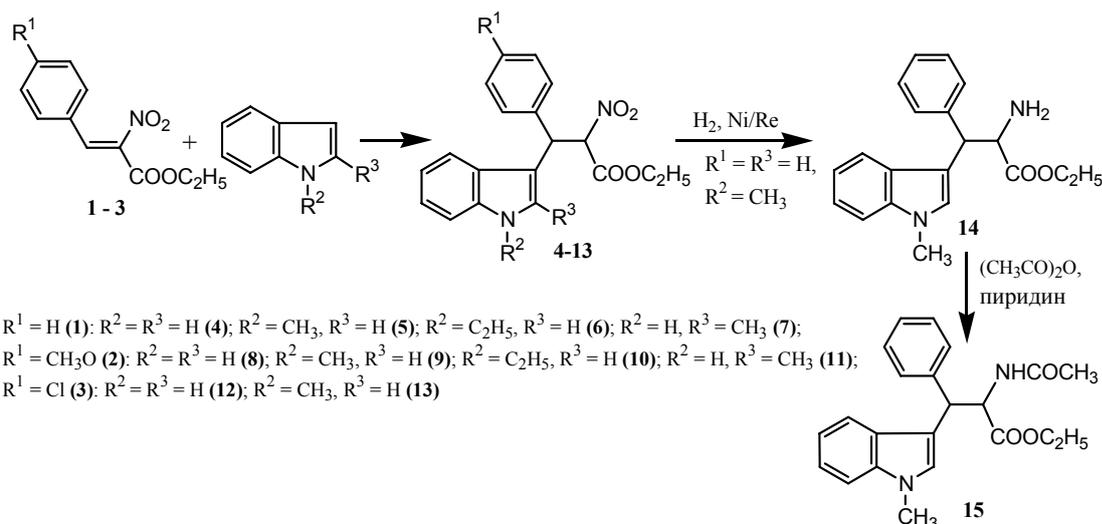
### 3-АРИЛ-2-НИТРОПРОПЕНОАТЫ В РЕАКЦИИ С ИНДОЛОМ И ЕГО ЗАМЕЩЕННЫМИ

*Байчурина Л.В., Байчурин Р.И., Абоскалова Н.И., Берестовицкая В.М.*

*Российский государственный педагогический университет имени А.И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия  
kohRGPU@yandex.ru*

Препаративно доступные арилсодержащие  $\alpha$ -нитроакрилаты являются перспективными синтонами для конструирования целевых структур, представляющих интерес как потенциальные биологически активные вещества. Достаточно сказать, что сами  $\alpha$ -нитроакрилаты путем гидрирования и последующего гидролиза могут быть превращены в  $\alpha$ -аминокислоты. Несомненный интерес представляет введение в молекулы  $\beta$ -арил- $\alpha$ -нитроакрилатов такого фармакофорного блока, как индол [1, 2]. Известно, что производные индола входят как ключевые структуры в состав многих веществ природного происхождения и синтетических лекарственных средств. В частности, к ним относятся незаменимая  $\alpha$ -аминокислота триптофан, медиатор нервных импульсов серотонин, биогенный амин триптамин, а также широко применяемые в медицинской практике противовоспалительное и анальгетическое средство индометацин, антиаритмический и гипотензивный препарат бопиндалол, гиполипидемическое средство аторвастатин и др. [3].

Изучение взаимодействия  $\alpha$ -нитроакрилатов (**1-3**) с индолом и его алкильными замещенными показало, что реакции протекают достаточно эффективно при сплавлении эквимольных количеств исходных реагентов в отсутствие растворителя, без дополнительных каталитических агентов и завершаются образованием продуктов  $C^3$ -алкилирования (**4-13**) с выходами до 91%.



Строение полученных соединений подтверждено методами ИК и ЯМР  $^1H$  спектроскопии. Спектры ЯМР  $^1H$  веществ (**5, 6, 8, 10-13**) содержат удвоенный набор сигналов протонов, что свидетельствует об их образовании в виде смесей диастереомеров; аддукты (**4, 7, 9**) получены в виде диастереомерно чистых веществ.

Синтезированные индолилнитропропаноаты (**4-13**) могут быть рекомендованы в качестве исходных реагентов в синтезе арилзамещенных триптофана. Принципиальная возможность их превращения в модифицированные аналоги триптофана показана нами на примере восстановления продукта присоединения 1-метилиндола к эфиру  $\alpha$ -нитрокоричной кислоты (**5**). Гидрирование соединения (**5**) на скелетном никелевом катализаторе при комнатной температуре привело к индолиламинопропаноату (**14**), выделенному в виде маслообразного вещества с выходом ~90%. Путем ацилирования последнего уксусным ангидридом в пиридине получен (выход 45%) этил-2-ацетиламино-3-(1-метилиндол-3-ил)-3-фенилпропаноат (**15**) – предшественник метилированного по азоту индольного кольца фенилзамещенного триптофана.

Работа выполнена при финансовой поддержке правительства Санкт-Петербурга (грант 2009, серия ПСП № 090032).

- [1] *Берестовицкая В.М., Абоскалова Н.И., Макаренко С.В.* // Избранные методы синтеза и модификации гетероциклов. Химия синтетических индольных систем / Под. ред. В.Г. Карцева. М.: IBS Press, 2004. Т. 3. С. 34.  
 [2] *Sui Y., Liu Li, Zhao J.-L., Wang D., Chen Y.-J.* // Tetrahedron. 2007. Vol. 63. N 24. P. 5173.  
 [3] *Машковский М.Д.* Лекарственные средства. изд. 15-е. М.: РИА «Новая волна»: Издатель Уменков. 2007. С. 162, 173, 171, 267, 470.

## СОПОЛИМЕРЫ ВИНИЛБУТИЛОВОГО ЭФИРА С АКРИЛАТАМИ КАК ПРИСАДКИ К МИНЕРАЛЬНЫМ И СИНТЕТИЧЕСКИМ МАСЛАМ

*Богатова Е.И.,<sup>1</sup> Малышева Е.В.,<sup>1</sup> Мойкин А.А.<sup>2</sup>*

*1 - ЗАО Совхимтех, Нижний Новгород, Россия*

*2 - ЗАО Оргстекло, Дзержинск, Россия*

*25a@inbox.ru*

Открытие А.Е Фаворским и М.Ф. Шостаковским нового способа получения простых виниловых эфиров методом ацетилирования спиртов послужил мощным толчком для синтеза и практического использования гомо- и сополимеров на их основе, которые в настоящее время производятся известными фирмами в США - GAF и ICI, в Европе – BASF. В последние годы интерес к полимерным материалам в новых областях, в частности, как присадок к нефтепродуктам, привел к развитию исследований в области полимеризации и сополимеризации простых виниловых эфиров: появились как научные публикации, так и новые патенты на подобные материалы.

В данной работе разработаны условия синтеза сополимеров (мет)акрилатов и винилбутилового эфира, которые являются эффективными многофункциональными присадками минеральных и синтетических основ для получения гидравлических масел.

Наряду с традиционным способом синтеза сополимеров из мономерной смеси использован оригинальный метод, позволяющий получать композиционно однородный сополимер. В качестве акрилатных компонентов исследованы: бутилакрилат, метилметакрилат, бутилметакрилат, 2-этилгексилакрилат и др. При определении состава сополимера с помощью методов ИК-, ЯМР-спектроскопии\* и гравиметрии установлено, что содержание звеньев простого и сложного эфиров близко к соотношению 50:50. Анализ молекулярно-массовых характеристик сополимера показал, что они имеют невысокие значения молекулярных масс (не более 20 000), их кривые молекулярно-массового распределения унимодальны, а коэффициенты полидисперсности имеют значения меньше трех.

Полученные сополимеры на основе винилбутилового эфира и акрилатов хорошо растворимы как в основах минеральных, так и синтетических масел (диоктилсебацат, поли- $\alpha$ -олефины),обладают хорошими загущающими и депрессорными свойствами, при этом проявляя уникально высокую устойчивостью к механической деструкции. Сочетание этих характеристик позволяет получать гидравлические масла, которые наряду с высокими функциональными характеристиками по вязкости и температуре застывания несут существенную экономическую привлекательность за счет стабильности товарного масла в процессе эксплуатации.

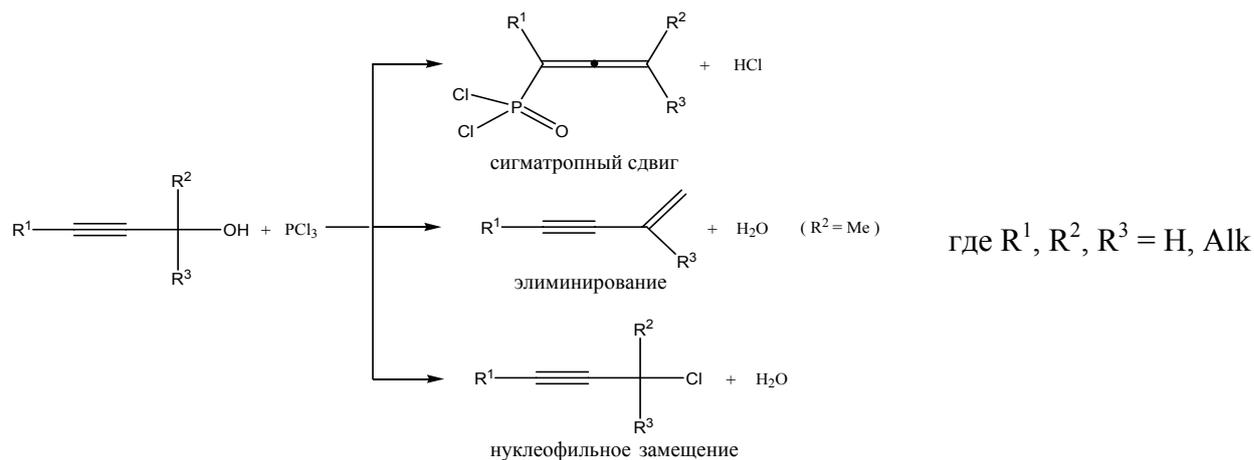
\* ЯМР-исследования проведены совместно с к.х.н. Шавыриным А.С. (ИМХ РАН им. Г.А.Разуваева, г. Н.Новгород).

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРОПАРГИЛОВЫХ СПИРТОВ С ТРЕХХЛОРИСТЫМ ФОСФОРОМ

*Богаченков А.С., Ионин Б.И.*

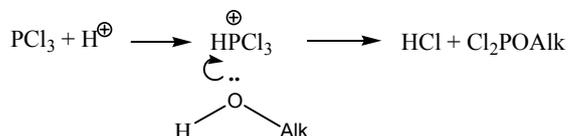
*Санкт-Петербургский Государственный Технологический Институт (Технический Университет)  
alexterve@gmail.com*

Реакция пропаргиловых спиртов с избытком треххлористого фосфора в хлористом метиле и других растворителях может протекать в трех основных направлениях [1]:



Ацетилен-алленовая изомеризация (сигматропный сдвиг) протекает внутримолекулярно, поэтому мало зависит от температуры и во многих случаях протекает существенно быстрее, чем две другие реакции, вследствие чего алленовый фосфонат часто является основным продуктом, особенно при  $\text{R}^1 = \text{H}$ . Однако, в случае объемного заместителя  $\text{R}^1$ , изомеризация может замедляться, что приводит к преобладанию побочных направлений – элиминированию и замещению. Эти направления в значительной степени связаны с участием хлористого водорода, образующегося в процессе взаимодействия спирта и хлорида фосфора. Поэтому для подавления побочных реакций процесс осуществляли при пониженной температуре с удалением хлористого водорода продуванием азота при перемешивании под пониженным давлением, что позволило существенно повысить выход алленового фосфоната. Помимо некоторых ранее известных соединений, этим путем впервые синтезированы 1-бромфосфонаты ( $\text{R}^1 = \text{Br}$ ) с высоким выходом. Алленовые соединения интересны с точки зрения дальнейших превращений, в частности, в разнообразные фосфорсодержащие 1,3-диены и производные циклобутена [2].

Есть основания полагать, что присутствие хлористого водорода оказывает существенное влияние и на первую стадию – образование пропаргильного дихлорофосфита:



Так, было замечено, что при тщательном удалении хлористого водорода, например, путем проведения процесса в присутствии безводного карбоната калия, реакция существенно замедляется. Однако остановить ее полностью и исследовать этот процесс детально не удалось из-за протекания побочных реакций.

[1] Macomber R.S., Kennedy E.R. // J.Org.Chem. 1976. V.41. № 19. P. 3191-3197.

[2] Ионин Б.И., Брель В.К., Прудникова О.Г., Стручков Ю.Т., Чернега А.Н., Петров А.А. // Доклады АН СССР. 1985. Т. 284. №2. С. 359-362.

## ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ ИЗОПРЕНА НА ОСНОВЕ 1,3,5-ТРИОКСАНА И ТРИМЕТИЛКАРБИНОЛА

*Буркин К.Е., Ахмедьянова Р.А., Лиакумович А.Г.  
КГТУ, Казань, Россия  
izopren\_russkij@mail.ru*

За последние два десятилетия мировая потребность в изопрене возросла до такой степени, что он превратился в важнейший экспортный товар, стоимость которого значительно превышает стоимость изопренового каучука! Это обусловлено тем, что наряду с производством каучука СКИ на мировом рынке появились совершенно новые каучуки, для которых изопрен – незаменимый сомономер.

Известно много различных способов получения изопрена – мономера, в том числе и метод академика Фаворского. Но в настоящее время в Российской Федерации одним из основных способов является взаимодействие изобутилена и формальдегида, причем формальдегид используют в качестве 37-40%-ного водного раствора ввиду трудности хранения и транспортировки высококонцентрированного формальдегида.

К сожалению, данная технология имеет ряд недостатков, к наиболее важным из которых можно отнести нижеследующие:

а) применение водного раствора формальдегида приводит к наличию в реакционной системе большого количества воды, которая непосредственно участвует в образовании побочных продуктов или способствует протеканию побочных реакций;

б) возникает необходимость рекуперировать (концентрировать) разбавленные растворы формальдегида, что повышает энергоемкость процесса;

в) синтез изопрена протекает в две стадии, на каждой из которых требуется поддерживать определенные технологические условия;

г) образуется значительное количество побочных продуктов и большой объем сточных вод.

Для исключения вышеперечисленных недостатков нами был предложен и продолжает разрабатываться новый одностадийный метод синтеза изопрена взаимодействием 1,3,5-триоксана, являющегося источником безводного формальдегида, с триметилкарбинолом или изобутиленом, отличающийся меньшей энергоемкостью и экологически более безопасный.

В ходе исследований решались следующие задачи:

1. Изучение состава и выхода продуктов синтеза изопрена из триоксана и триметилкарбинола или изобутилена в присутствии различных катализаторов кислотного типа;

2. Выбор оптимальных условий процесса, обеспечивающих максимальный выход изопрена;

3. Снижение выхода побочных продуктов.

Основной идеей, а также главным преимуществом разрабатываемого метода синтеза изопрена по сравнению с существующими аналогами выступает использование вместо водного раствора формальдегида его циклического тримера – триоксана, что значительно сокращает количество воды, поступающей в качестве «балласта» с исходными реагентами, а, следовательно, и количество образующихся сточных вод. Кроме того, триоксан представляет собой твердое кристаллическое вещество, поэтому его хранение и транспортировка не представляет трудностей и не требует особых условий. Применение изобутилена (вместо триметилкарбинола) и триоксана полностью исключает внесение «балластовой» воды с исходным сырьем.

В качестве катализатора использовались катиониты, твердые и жидкие кислоты.

Химизм реакции можно условно представить следующей условной схемой:

1. Триоксан +  $[H^+]$  = Формальдегид;
2. Триметилкарбинол +  $[H^+]$  = Изобутилен + вода;
3. Формальдегид + Изобутилен +  $[H^+]$  = Изопрен + вода.

Синтез проводился в реакторе периодического действия. Температура варьировалась от 90 до 130 °С, содержание катализатора – от 5 до 20 % масс., продолжительность реакции – от 15 до 300 минут.

Были установлены следующие зависимости выхода изопрена:

- с увеличением температуры с 90 до 120 °С выход изопрена возрастает, а при 130 °С начинает падать. Это можно объяснить тем, что с повышением температуры усиливается разложение триметилкарбинола до изобутилена, и, следовательно, возрастает скорость реакции взаимодействия формальдегида и изобутилена. При высокой температуре значительно ускоряются побочные реакции олигомеризации изобутилена и изопрена, что ведет к снижению выхода целевого продукта;

- выход изопрена растет с увеличением концентрации катализатора, т.к. при этом увеличивается количество разложившегося триметилкарбинола и триоксана а, значит, большее число молекул изобутилена и формальдегида могут вступать в реакцию. Одновременно с увеличением количества катализатора растет скорость реакций олигомеризации изобутилена, и, по достижении определенного значения выход изопрена начинает снижаться. Наиболее оптимальной концентрацией катализатора является 15 % масс;

Конверсия триоксана и образующегося из него формальдегида достигала 99%. Максимальный выход изопрена на загруженный триоксан составил 50 %.

## НОВЫЕ СОПРЯЖЁННЫЕ МОНОМЕРЫ И ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ХАЛКОНОВ, СОДЕРЖАЩИЕ ТИОФЕНОВЫЕ, ПИРРОЛЬНЫЕ И ПИРИМИДИНОВЫЕ ФРАГМЕНТЫ

Бушueva А.Ю.,<sup>1</sup> Шкляева Е.В.,<sup>2</sup> Абашев Г.Г.<sup>1</sup>

1 - Институт технической химии УрО РАН, Пермь, Россия

2 - Естественнонаучный институт ПГУ, Пермь, Россия

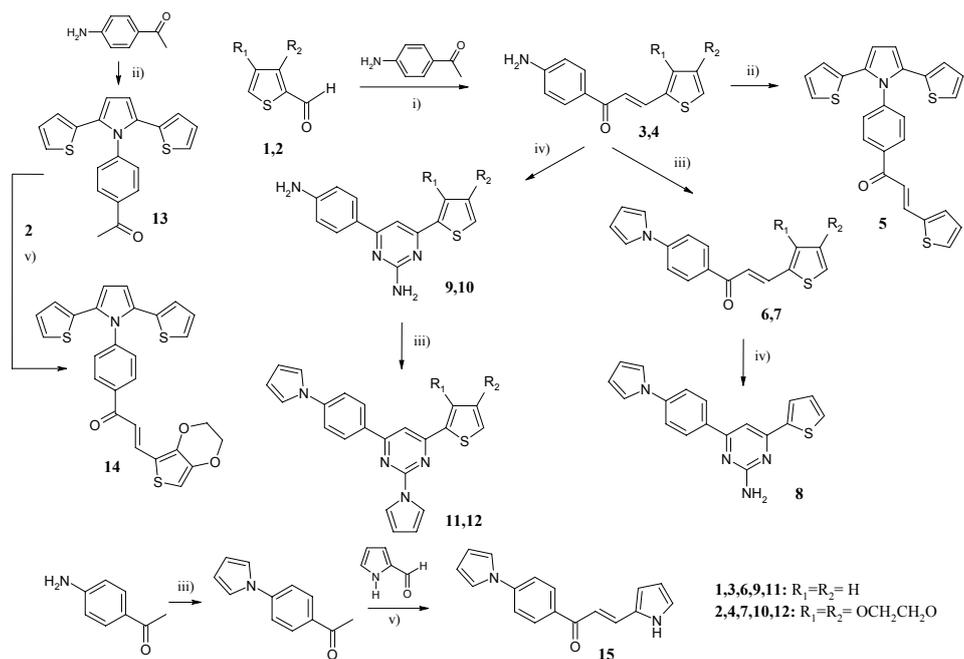
anbushueva@nightmail.ru

Сопряжённые полимеры, обладающие полупроводниковыми свойствами в последнее время приобрели огромное значение в качестве материалов для создания светоизлучающих диодов, фотовольтаических ячеек, а также полевых транзисторов и сенсоров.

Важную роль среди сопряжённых полимеров играют полимеры, содержащие в цепи сопряжения одновременно электронодефицитные и электроноизбыточные гетероциклы. Введение пиримидинового кольца в центр бананообразной молекулы ведёт к сильному изменению физических свойств молекулы, таких как мезоморфизм, флуоресценция, сольватохромизм.  $\pi$ -Дефицитные гетероциклы могут легко восстанавливаться и полимеры, полученные из таких мономеров легко *n*-допируются. Введение в структуру пиримидина внешних  $\pi$ -избыточных гетероциклов позволяет получать полимеры, которые могут быть как *n*- так и *p*- допированы. Такие соединения представляют очень большой интерес, поскольку, например, при создании излучающего устройства, требуется меньше слоёв полимера в структуре устройства, что ведёт к увеличению эффективности его работы. В  $\pi$ -сопряжённых материалах пиримидины могут быть использованы как электронодефицитные фрагменты в центре молекулы с присоединённым по бокам электронодонорным фрагментам.

Использование при конденсации в качестве компоненты пара-аминоацетофенона, содержащего аминогруппу для получения халконов позволило значительно расширить круг новых сопряжённых мономеров. На основе пара-аминоацетофенона нами были получены новые сопряжённые халконы **5**, **14**, содержащие 2,5-дитиенилпиррольный фрагмент и халконы **6**, **7**, **15**, включающие пиррольный фрагмент. Взаимодействие халконов **3**, **4** и **6** с гуанидином в среде этанола и последующим добавлением перекиси водорода приводило к получению пиримидинов **8-10**, содержащих в цепи сопряжения электроноизбыточный тиофеновый или 3,4-этилендиокситиофеновый циклы. Реакцией 2-амино-пиримидинов **9**, **10** с 2,5-диметокситетрагидрофураном были выделены пиримидины **11**, **12**, содержащие два пиррольных кольца.

Электрохимическое поведение синтезированных халконов и пиримидинов было изучено методом циклической вольтамперометрии. Халконы, содержащие фрагмент 2,5-ди(2-тиенил)пиррола легко образовывали полимерные плёнки на поверхности рабочего электрода. Халконы и пиримидины, содержащие менее объёмные тиофеновые и пиррольные фрагменты, не полимеризовались в анодной области, а необратимо окислялись.



i) 2% NaOH; ii) 1,4-ди(2-тиенил)бутан-1,4-дион, ПТСК (кат.), толуол, t, 24 ч.; iii) 2,5-диметокситТГФ, CH<sub>3</sub>COOH, t, 1 ч.; iv) сернокислый гуанидин, KOH (50%), EtOH, t, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (33%); v) KOH/MeOH, t, 5 ч.

## О ПРОДУКТАХ РАДИКАЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ НЕКОТОРЫХ (ФЕНИЛЭТИНИЛ)СУЛЬФОНОВ К ТРИЦИКЛО[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]ГЕПТАНУ

Васин В.А.,<sup>1</sup> Мастерова Ю.Ю.,<sup>1</sup> Разин В.В.<sup>2</sup>

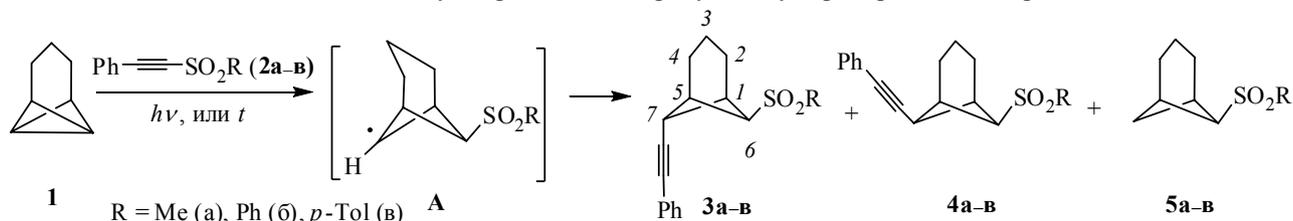
1 - Мордовский государственный университет имени Н. П. Огарёва, г. Саранск, Россия;

2 - Санкт-Петербургский государственный университет;

vasin@mrsu.ru

В работе [1] было найдено, что арил(фенилэтинил)сульфоны в условиях фотолиза или термолиза присоединяются по двойной связи бициклических непредельных углеводородов (норборнен, инден и др.) с гомолитическим разрывом связи C(sp)–S.

Учитывая сходство в строении центральной бициклобутановой связи C–C и π-связи C=C в алкенах, можно было рассчитывать, что и одно из доступных производных бицикло[1.1.0]бутана – трициклогептан **1**, будет способен подобным образом реагировать с (фенилэтинил)сульфонами. Такое предположение действительно подтвердилось. При УФ облучении в кварцевых пробирках при 20 °С эквимольных количеств трициклогептана **1** с метил- и фенил(фенилэтинил)сульфонами **2а,б**, а также с *n*-толил(фенилэтинил)сульфоном **2в** в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в течение 8–10 ч нами были получены продукты сульфонирования по связи C<sup>1</sup>–C<sup>7</sup> норпинановой структуры **3–5**. Конверсия исходных ацетиленов **2а–в** при этом составила 60 – 70 %, а соотношение продуктов **3–5** – 4.9:1:0.3, 4.9:1:0.2 и 3.9:1:0.2 соответственно. Суммарный выход продуктов сульфонирования не превышал 40 – 45 %.



Термолиз сульфонов **2** в двукратном избытке углеводорода **1** в запаянных стеклянных ампулах при 110 °С в течение 6 – 8 ч привёл к тем же соединениям **3–5** в близких с продуктами фотолиза соотношениях. Наконец, при нагревании смеси соединений **1** и **2** в кипящем толуоле в атмосфере сухого аргона в течение 2 – 3 ч получены продукты сульфонирования с повышенным содержанием норпинана **5**.

Строение соединений **3, 4**, выделенных в индивидуальном виде колоночной хроматографией на силикагеле, подтверждается ИК, ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C спектрами и данными элементного анализа. Отнесение конфигурации заместителей проведено на основании анализа положения и мультиплетности сигналов атомов H<sup>6</sup> и H<sup>7</sup> в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H с учётом известных структурно-спектральных корреляций. Соединения **5** идентифицированы сравнением с заведомыми образцами, полученными по известным методикам при окислении пероксидом водорода в уксусной кислоте аддуктов трициклогептана **1** с метантиолом [2], тиофенолом [3] и *n*-тиокрезолом [4] соответственно.

Таким образом, нами впервые осуществлено сульфозетинилирование бицикло[1.1.0]бутанового соединения. Данная реакция, инициируемая строго *эндо*-направленной атакой сульфонильного радикала на узловой C-атом трициклогептана **1**, по своей регио- и стереоселективности полностью соответствует другим осуществленным нами ранее реакциям гомолитического сульфонирования этого бициклобутанового производного, например, с использованием галогенангидридов, селено- и тиоцианатов арилсульфонокислот и *n*-толилсульфоцианида [4, 5]. Образование сульфона **5** мы связываем с пониженной способностью этинилсульфонов участвовать в передаче цепи, благодаря чему промежуточный норпинанильный радикал **A** успевает оторвать H-атомы из молекул растворителя или исходного углеводорода **1**. Использование толуола в качестве реакционной среды благоприятствует увеличению доли продукта **5** в смеси, по-видимому, из-за высокой подвижности атома водорода в его метильной группе. Преимущественное образование диастереомера **3** может быть объяснено конформационным контролем реакции: подход реагента к реакционному центру интермедиата **A** с экваториального направления шестичленного цикла C<sup>1</sup>C<sup>2</sup>C<sup>3</sup>C<sup>4</sup>C<sup>5</sup>C<sup>7</sup> оказывается более выгодным по сравнению с аксиальным подходом.

1. Azzena U., Cossu S., De Lucci O., Licini G., Pasquato L., Valle G. *Gazz. Chim. Ital.* **1990**, *120*, 557.
2. Васин В.А., Кострюков С.Г., Романова Э.В., Разин В.В. *ЖОрХ*, **1999**, *35*, 1175.
3. Васин В.А., Кострюков С.Г., Болушева И.Ю., Разин В.В. *ЖОрХ*. **1993**, *29*, 1349.
4. Васин В.А., Болушева И.Ю., Черняева Л.В., Танасейчук Б.С., Сурмина Л.С., Зефирова Н.С. *ЖОрХ*, **1990**, *26*, 1509.
5. Васин В.А., Кострюков С.Г., Разин В.В., Болушева И.Ю., Зефирова Н.С. *ЖОрХ*, **1994**, *30*, 1351.

## СТРОЕНИЕ 2,3-ДИБРОМ-3-НИТРОАЛКЕНОВ

*Верещагина Я.А.,<sup>1</sup> Чачков Д.В.,<sup>2</sup> Макаренко С.В.,<sup>3</sup> Коваленко К.С.,<sup>3</sup> Гилязутдинова Р.Р.,<sup>1</sup> Шаймарданова Р.Н.<sup>4</sup>*

*1 - Казанский государственный технологический университет, Казань, Россия*

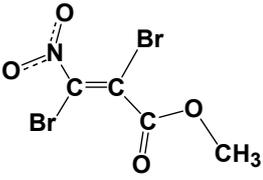
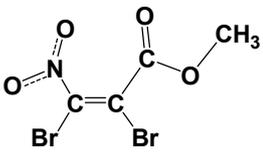
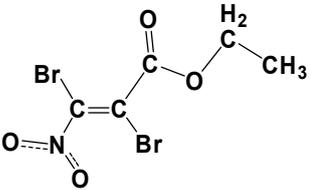
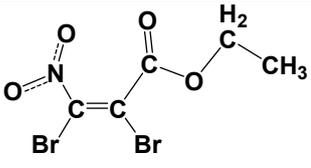
*2 - Казанский филиал Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН, Казань, Россия*

*3 - Российский государственный педагогический университет им. А.И.Герцена, Санкт-Петербург, Россия*

*4 - Казанский государственный университет, Казань, Россия  
yavereshchagina@yahoo.com*

Сведения о дигалогеннитроалкенах в литературе немногочисленны, а для дибромнитроэтенев – вообще единичны. В настоящей работе осуществлен экспериментальный и теоретический конформационный анализ алкил-2,3-дибром-3-нитроакрилатов методами дипольных моментов, ИК спектроскопии и квантовой химии [DFT B3LYP/6-31(d)]. В таблице представлены относительные энергии, вычисленные по векторно-аддитивной схеме, теоретические и экспериментальные (бензол, 25°C) дипольные моменты метил- и этил-2,3-дибром-3-нитроакрилатов (**1**, **2**).

Таблица. Относительные энергии, вычисленные по векторно-аддитивной схеме, теоретические и экспериментальные дипольные моменты соединений **1** и **2**

Изомеры	$\Delta E$ , кДж/моль	$\mu_{\text{выч}}$ , Д	$\mu_{\text{теор}}$ , Д	$\mu_{\text{эксп}}$ , Д
<b>1E</b> 	15.78	3.02	4.16	3.47
<b>1Z</b> 	0.00	3.54	3.15	
<b>2E</b> 	15.58	3.03	4.44	4.00
<b>2Z</b> 	0.00	3.54	3.33	

Как видно из таблицы, имеется хорошее соответствие вычисленных и экспериментальных дипольных моментов для Z-изомеров соединений **1** и **2**, именно они энергетически предпочтительны. Таким образом, в результате исследования строения новых представителей полифункциональных бромнитроалкенов – 2,3-дибром-3-нитроакрилатов; установлено, что в растворе они имеют нетривиальную Z-конфигурацию, ранее такое же строение для соединения (**2**) найдено методом РСА (Макаренко С.В., Коваленко К.С., Криволапов Д.Б., Литвинов И.А., Берестовицкая В.М. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2009, № 10, С. 1977).

## ДИВИНИЛСЕЛЕНИД КАК ВИНИЛИРУЮЩИЙ АГЕНТ В СИНТЕЗЕ ВИНИЛФОСФИНОКСИДОВ

*Волков П.А., Гусарова Н.К., Иванова Н.И., Трофимов Б.А.*

*Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского, г. Иркутск, Российская Федерация  
n\_iva@irioch.irk.ru*

Дивинилселенид, легко получаемый из ацетилен и элементарного селена [1], является доступным и перспективным строительным блоком для органического и элементарорганического синтеза.

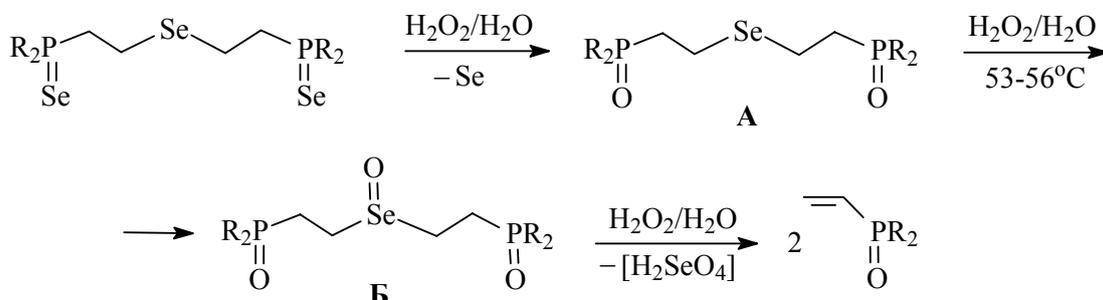
Здесь мы впервые сообщаем об использовании дивинилселенида в качестве винилирующего агента.

Эксперименты показали, что в условиях радикального инициирования (ДАК, 60-75°C) дивинилселенид реагирует с двумя эквивалентами доступных [2] вторичных фосфинсульфидов или фосфинселенидов региоселективно, образуя диаддукты антмарковниковского строения с препаративным выходом 90-97%.



R = Ph, Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, 2-Py(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; X = S, Se

На примере дифосфинселенидов обнаружено, что синтезированные диаддукты в присутствии избытка водного раствора пероксида водорода при нагревании (53-56°C, 4-5 ч) образуют винилфосфиноксиды с выходом до 76%. Реакция протекает через первоначальное окисление дифосфинселенидов до дифосфиноксидов **A** (идентифицированы в реакционной смеси методом ЯМР <sup>31</sup>P), дальнейшее нагревание которых в системе H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O приводит, по-видимому, к неустойчивым функциональным диэтилселеноксидам **B**. Последние подвергаются характерному для диалкилселеноксидов расщеплению, образуя две молекулы соответствующих винилфосфиноксидов.



Таким образом, дивинилселенид является винилирующим агентом по отношению к вторичным фосфинхалькогенидам и может быть использован в синтезе востребованных винилфосфинхалькогенидов (в нашем случае - винилфосфиноксидов).

[1] Trofimov B.A., Amosova S.V., Gusarova N.K., Musorin G.K. Tetrahedron. 1982. V. 38. P. 713.

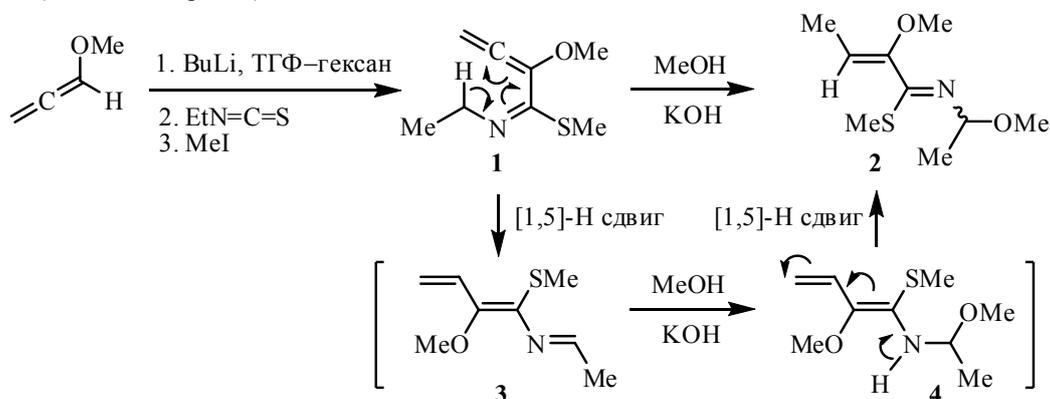
[2] Trofimov B.A., Gusarova N.K. Mendeleev Commun. 2009. № 19. P. 295.

## НЕОЖИДАННЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ АЗАТРИЕНОВЫХ СИСТЕМ В СПИРТОВОМ РАСТВОРЕ КОН: ОРИГИНАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ АЗАДИЕНИЛАМИНАЛЯ И БУТАДИЕНИЛФОРМАМИДА

*Волостных О.Г., Недоля Н.А., Тарасова О.А., Албанов А.И., Трофимов Б.А.*

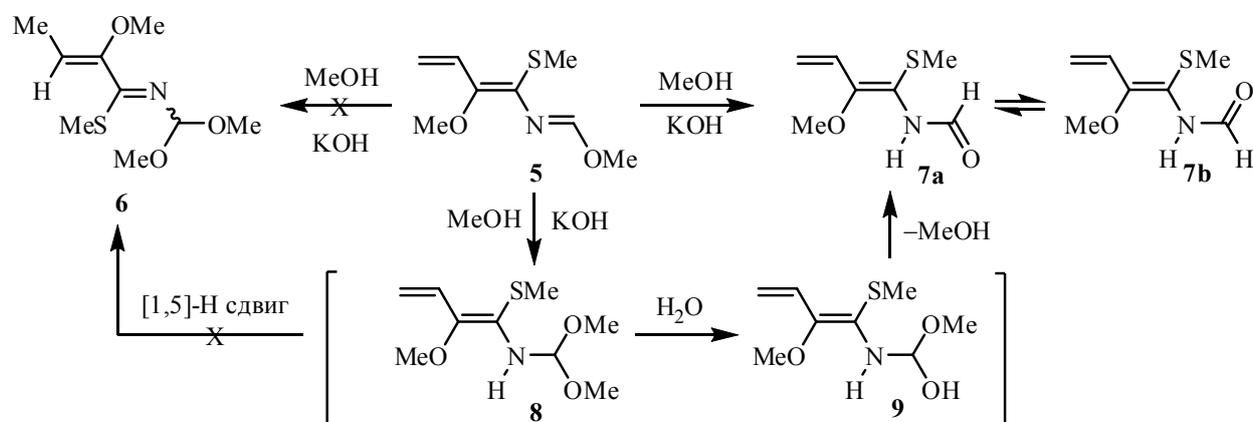
*Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук  
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1, Россия  
volostnykh@irioc.irk.ru*

На примере 1-аза-1,3,4-триена **1** – прекурсора 2-(метилсульфанил)-3-метокси-1-этилпиррола, 2-метил-6-(метилсульфанил)-5-метокси-2,3-дигидропиридина и 2-(метилсульфанил)-3-метокси-4,5-дигидро-3*H*-азепина, легко получаемого из литированного метоксиаллена и этилизотиоцианата, показана принципиальная возможность простого и удобного синтеза перспективных азадиеновых *N,O*-аминалей с редкими гетероатомными заместителями. Оказалось, что обработка азатриена **1** (без выделения его из реакционной смеси) раствором КОН в метаноле при комнатной температуре приводит к ранее неизвестному метил-(*Z*)-2-метокси-*N*-(1-метоксиэтил)-2-бутенимидотиоату (**2**), реализующемуся в виде смеси *син*- и *анти*-изомеров. Выход ~45% (не оптимизирован).



Возможный маршрут реакции предполагает изомеризацию 1-аза-1,3,4-триена **1** в 2-аза-1,3,5-триен **3**, присоединение к нему метанола (по связи C=N) и последующий [1,5]-H сдвиг в образующемся аддукте **4**.

В то же время прототируемое гидроксидом калия присоединение метанола к 2-аза-1,3,5-триену **5** – прекурору 2,5-диметокси-6-(метилсульфанил)-2,3-дигидропиридина и 3-метокси-2-(метилсульфанил)пиридина (получен из литированного метоксиаллена и метоксиметилизотиоцианата) – вместо ожидаемого азадиена **6** приводит к ранее неизвестному *N*-[(1*E*)-2-метокси-1-(метилсульфанил)-1,3-бутадиенил]формамиду (**7**), существующему в виде смеси двух изомеров (**7a** – основной и **7b** – минорный), обусловленных заторможенным вращением вокруг связи N–C(O).



Наиболее вероятно реакция протекает по представленному на схеме маршруту, то есть через последовательные реакции присоединения метанола к имину **5**, гидролиз аддукта **8** и элиминирование метанола из интермедиата **9**.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 09-03-00890).

## ПРОТОНИРОВАНИЕ НИКОТИНАМИДА В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНОМ И В ВОДНО-ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

*Гамов Г.А., Граждан К.В., Душина С.В.*

*ГОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
kax504@isuct.ru*

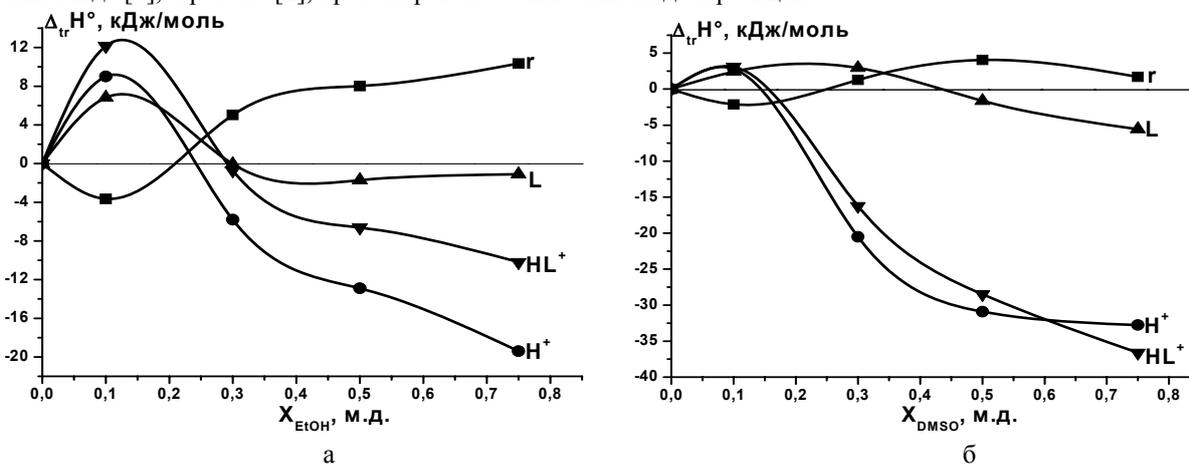
Изучение влияния растворителя на химические реакции с участием биологически активных веществ, протекающие в растворе, является актуальной задачей органической химии. Растворитель, являясь не только реакционной средой, но и непосредственным участником химического процесса, может влиять на его направление, а также на строение и свойства продуктов реакции. Особый интерес представляет исследование растворов на основе диметилсульфоксида, так как его уникальные мембранотропные свойства предполагают возможность использования в качестве транспорта для биологически активных веществ (в данном случае – никотинамида).

В настоящей работе исследован процесс протонирования никотинамида в водно-этанольном и в водно-диметилсульфоксидном растворителе калориметрическим методом.

Тепловые эффекты протонирования определяли на калориметре смешения с изотермической оболочкой. Измерения проводились при температуре  $T = 298,15 \pm 0,01$  К и ионной силе 0,25 ( $\text{NaClO}_4$ ). В реакционную ячейку помещалось 35,25 мл раствора 0,05049 – 0,09161 моль/л хлорной кислоты и перхлората натрия. В запаянной стеклянной ампуле находился 0,30000 М раствор никотинамида и перхлората натрия. Выбор оптимальных концентрационных условий осуществляли путём математического планирования при помощи программы RRSU. В общий тепловой эффект смешения входят  $\Delta H$  следующих процессов:

- протонирование никотинамида,
- разведение раствора никотинамида на объём реакционного стакана,
- разведение раствора хлорной кислоты раствором из ампулы,
- побочные процессы (движение штока ампулодержателя, разбивание ампулы, испарение растворителя в свободный объём ячейки).

На рисунке представлены литературные данные и экспериментальные данные по энтальпии переноса никотинамида [1], протона [2], протонированного никотинамида и реакции.



Энтальпии переноса никотинамида [1], протона [2], протонированного никотинамида и реакции протонирования из воды в водно-этанольные (а) и водно-диметилсульфоксидные (б) смеси.

Установили, что при высоком содержании этанола вклады протона и протонированного никотинамида велики, но протон энтальпийно стабилизирован в большей мере, тогда как вклад лиганда близок к нулю. При низком содержании спирта имеет место значительная энтальпийная дестабилизация исходных частиц и продукта реакции, что, вероятно, является следствием разрушения большого количества связей сильно структурированного растворителя при переносе в него молекул и ионов.

При переходе от воды к ДМСО наблюдается увеличение экзотермичности переноса катионов. Это, по-видимому, связано с ростом донорности растворителя, что приводит к увеличению энергии сольватных связей.

1. Курышева, А.С. Энтальпии растворения никотинамида в водных растворах этанола и диметилсульфоксида / Курышева А.С., Шарнин В.А., Леденков С.Ф. // Журн. физич. химии. – 2004. – Т. 78. – № 2. – С. 229-233.
2. Hefter, G. Enthalpies and Entropies of Transfer of Electrolytes and Ions from Water to Mixed Aqueous Organic Solvents / Hefter G., Marcus Y., Waghorne W.A. // Chem. Rev. – 2002. – V. 102. – P. 2773 – 2836.

## РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ СИНТЕЗА ДИЕНОВЫХ И ТРИЕНОВЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

*Голованов А.Б., Назаров П.Е., Мяжкова Г.И., Гроза Н.В.*

*Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова  
golovanov@chemist.com*

В настоящее время внимание исследователей привлекают природные глицерогликолипиды, выделенные из различных биологических объектов (водоросли, редкие растения, бактерии, грибы), ряд из которых обладают ярко выраженной противоопухолевой активностью и не токсичны по отношению к здоровым клеткам. Было показано, что (7Z,10Z)-гексадекадиеновая кислота в составе глицеролипидов, выделенных из пресноводных водорослей, проявляла цитотоксичность по отношению к опухолевым клеткам на моделях *in vitro*. Также установлено, что гамма-линоленовая и дигомо-гамма-линоленовая кислоты оказывали цитотоксическое действие на клетки рака молочной железы, толстого кишечника. Таким образом, для расширения круга малотоксичных лекарственных средств и с целью выяснения механизмов действия глицеролипидов, содержащих различные ацильные пары минорных или распространенных жирнокислотных остатков, необходимо разработать способы получения препаративных количеств новых потенциальных противоопухолевых глицеролипидов с использованием классических и современных методов химического синтеза.

С целью получения модельных глицеролипидов нами был разработан способ химического синтеза природных полиненасыщенных жирных кислот – (6Z,9Z,12Z)-октадекатриеновой (гамма-линоленовой) и (8Z,11Z,14Z)-эйкозатриеновой (дигомо-гамма-линоленовой) кислот – в рамках единой схемы. В основу синтеза данных природных жирных кислот положен ацетиленовый подход, заключающийся в получении полииновых предшественников с применением иодида меди (I) в реакции кросс-сочетания пропаргильного бромида с терминальными ацетиленовыми кислотами с последующим стереоселективным восстановлением тройных связей с использованием палладиевого катализатора.

Также была разработана общая синтетическая схема получения диеновых соединений: короткоцепного аналога линолевой кислоты – (5Z,8Z)-тетрадекадиеновой кислоты и природной (7Z,10Z)-гексадекадиеновой кислоты. Метилловые эфиры полиацетиленовых кислот были синтезированы с применением металлорганических реагентов в реакции кросс-сочетания тозилата пропаргильного типа с метиловыми эфирами терминальных ацетиленовых кислот – 5-гексиновой и 7-октиновой соответственно. Терминальные ацетиленовые кислоты были получены из предельных галогенидов с использованием ацетиленида натрия в жидком аммиаке. Было проведено сравнительное изучение возможности использования пропаргильных тозилатов или бромидов в реакции кросс-сочетания. Применение пропаргильного тозилата 2-октин-1-ола позволило повысить выходы ключевой конденсации на 10-15%. Общий выход полиеновых кислот составил 28-39%.

## НОВЫЕ СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОЛЕФИНИРОВАНИЯ: ПОЛУЧЕНИЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ВЕЩЕСТВ ОБЛАДАЮЩИХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

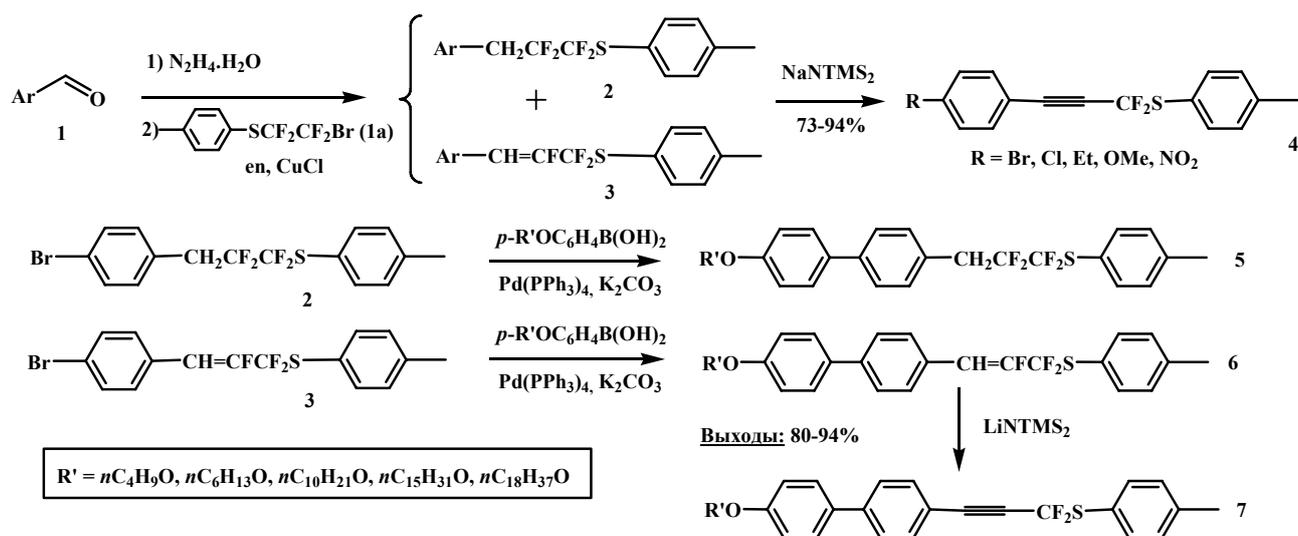
*Гольдберг А.А., Музалевский В.М., Шастин А.В., Ненайденко В.Г.*

*Московский Государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия  
al\_gold@mail.ru*

Фторорганические соединения являются объектами интенсивного изучения, благодаря своим уникальным физическим и биологическим свойствам. Большое количество исследований было направлено на разработку простых, надежных способов получения фторсодержащих веществ, что привело к большому прогрессу в их синтезе и практическом применении в медицинской химии и материаловедении. В настоящее время в производстве ЖК-дисплеев все чаще используются фторорганические материалы, что объясняется многими преимуществами последних. Фреоны являются одной из возможных причин разрушения озонового слоя, поэтому их переработка является важной задачей в настоящее время. В данном исследовании, используя фреоны, мы разработали новые методы синтеза фторсодержащих алкенов и алкинов, перспективных для создания ЖК-материалов.

Несколько лет назад в нашей научной группе была разработана принципиально новая реакция каталитического олефинирования карбонильных соединений полигалогеналканами (ПГА) [1,2]. Было найдено, что обработка *N*- незамещённых гидразонов карбонильных соединений ПГА в присутствии основания и каталитических количеств CuCl приводит к образованию алкенов. Отличительными достоинствами данного метода является доступность исходных реагентов, простота проведения эксперимента и выделения продуктов.

В качестве «строительного блока» содержащего фтор нами был выбран фреон BrCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>Br, который ввели в реакцию нуклеофильного замещения с получением соединения **1a**. Реакция каталитического олефинирования **1a** с различными *in situ* генерированными гидразонами ароматических альдегидов дает в реакции не чистый «алкан», а смесь «алкана» и «алкена» (этим акцентируется кратность связи получающегося рядом с бензольным кольцом). Суммарные выходы при этом составляют от 23 до 38%. Полученные соединения **2** и **3** вводили в реакцию кросс-сочетания с соответствующими борными кислотами, имеющими в *para* положении длинные алкоксильные заместители (*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O, *n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>O, *n*-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>O, *n*-C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>O, *n*-C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>O). Выходы составляют от 80 до 94%. Также нами разработан метод мягкого элиминирования HF в соединениях **2** и **3** гексаметилдисилазидом лития и натрия. Таким образом нами были получены соответствующие соединения **4** и **7** с тройной связью. В результате нам удалось разработать несложный способ синтеза структур **5,6** и **7**, которые обладают жидкокристаллическими свойствами.



1. Shastin A. V., Korotchenko V. N., Nenajdenko V. G., Balenkova E. S. // *Tetrahedron*, Vol. 56, 2000, p. 6557–6563.

2. Nenajdenko V. G., Korotchenko V. N., Shastin A. V., Balenkova E. S. // *Russ. Chem. Bull.*, Vol. 53, 2004, p. 1034-1064.

## КОМПЛЕКС ТРИФТОРИДА БОРА С МЕТАНОЛОМ - МЯГКИЙ И СЕЛЕКТИВНЫЙ ДЕАЦЕТИЛИРУЮЩИЙ РЕАГЕНТ

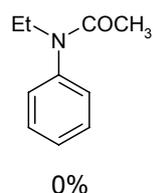
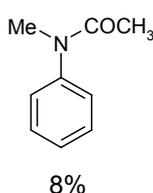
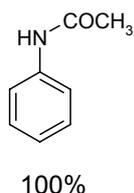
Григорьев В.А., Мильцов С.А., Караван В.С., Миндич А.Л.  
СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия  
mindicha@mail.ru

Среди многочисленных методов защиты аминогруппы наиболее простым и популярным является её ацетилирование. Образующиеся ацетилированные амины являются устойчивыми соединениями и могут быть использованы для широкого спектра дальнейших превращений. Однако неоспоримая ценность этого метода ограничена тем, что деацетилирование зачастую требует достаточно жёстких условий, подразумевающих использование концентрированных кислот и щелочей при повышенных температурах.

Нами показано, что трифторид бора в метаноле является мягким и селективным деацетилирующим агентом. Процесс осуществляется при кипячении ацетанилида в метаноле в присутствии 4-6 эквивалентов  $\text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  в течение 2-3 часов. При определении границ применимости этого метода оказалось, что:

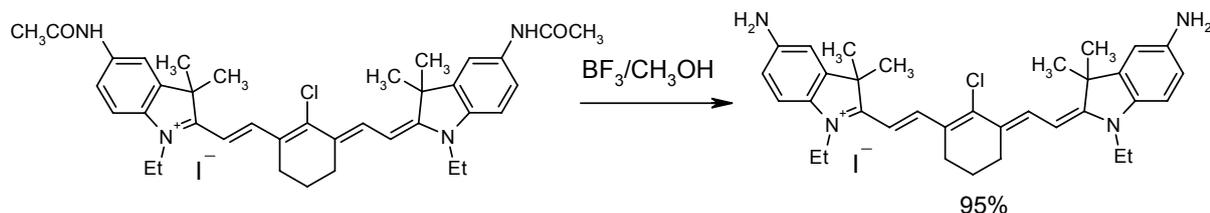
1. Деацетилированию подвергаются только ацетилированные ароматические амины
2. Ацетилированные алифатические амины и бензоилированные амины любого типа в условиях реакции устойчивы
3. Уретаны и сульфанилированные амины также устойчивы в условиях реакции
4. Введение N-алкильных заместителей приводит к существенному уменьшению скорости деацетилирования.

Конверсия ( $\text{BF}_3$  (4 экв.)/ $\text{CH}_3\text{OH}$ , 2 часа кипячения):



Предложенный метод позволяет произвести деацетилирование ацетанилидов, содержащих сложноэфирную группу, не затрагивая последней. Во избежание переэтерификации можно проводить деацетилирование с помощью эфирата трифторида бора при кипячении в соответствующем спирте.

Этот метод был с успехом применен для синтеза аминозамещенных цианиновых красителей. В связи с высокой реакционной способностью данного класса соединений иные способы снятия ацетильной защиты оказались непригодными:



**КОМПЛЕКСЫ ФУЛЛЕРЕНА C<sub>60</sub> С МЕТАЛЛОЦЕНАМИ В СИНТЕЗЕ  
ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ**

Данилова Э.В.,<sup>1</sup> Юмагулова Р.Х.,<sup>2</sup> Колесов С.В.<sup>2</sup>

1 - Башкирский Государственный Университет, г. Уфа, Россия

2 - ИОХ УНЦ РАН, г. Уфа, Россия

natali.aleks86@mail.ru

Реакции фуллерена C<sub>60</sub> с различными электронодонорными молекулами (тетратиофульвалены, металлоцены, металлопорфирины) приводят к синтезу донорно-акцепторных комплексов [1, 2]. Для соединений металлоценов с фуллеренами характерны структуры двух типов. В комплексах C<sub>60</sub> с ферроценом и кобальтоценом плотные слои из молекул фуллерена чередуются со слоями из молекул металлоорганического соединения [3, 4]. Замещенные металлоцены образуют более рыхлые структуры, хотя слои молекул фуллеренов также чередуются со слоями донора [5]. При координации с фуллеренами циклопентадиенильные кольца металлоценов располагаются приблизительно параллельно пятичленным циклам фуллерена. Так, в структуре [(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ni]C<sub>60</sub>(CS<sub>2</sub>) угол между такими плоскостями составляет всего 0.3° [6]. Такая координация обеспечивает максимальное перекрытие π-орбиталей металлоценов и фуллерена и эффективный перенос заряда. Перенос заряда играет очень важную роль и обуславливает появление в этих соединениях качественно новых физико-химических свойств [1, 2].

Представляется важным использование данных комплексов в синтезе перспективных фуллереносодержащих полимеров (ФСП), интерес к которым обусловлен реальными возможностями создания на их основе материалов для электронных и оптических приборов, новых лекарственных форм в медицине.

Исследована радикальная гомо- и сополимеризация виниловых и аллиловых мономеров в присутствии комплексов декаметилникелецена, ферроцена и декаметилферроцена с фуллереном C<sub>60</sub>. В молекулярном комплексе (Cr<sub>2</sub>Fe)<sub>2</sub>C<sub>60</sub> фуллереновая молекула сокристаллизована с донором [3], в то время как замещенный ферроцен восстанавливает молекулу фуллерена до C<sub>60</sub><sup>•-</sup>, что приводит к формированию комплекса с переносом заряда [5]. Декаметилникелецен селективно восстанавливает фуллерен до моноаниона с образованием высокоупорядоченной соли состава 1:1. Тесное взаимодействие C-H связей метильных групп катиона с гексагонами аниона C<sub>60</sub><sup>-</sup> можно представить как первый пример организованной моноанионной структуры, в которой анион C<sub>60</sub><sup>-</sup> вносит незначительное искажение в икосаэдрическую симметрию [6]. Структурные отличия исследованных комплексов особенно ярко проявляются в полимеризационном процессе при использовании различных типов инициаторов. Тем не менее, общим для рассматриваемых каталитических систем является эффективное влияние на кинетические закономерности процесса (повышение скорости реакции и выхода полимеров), а так же возможность контролирования состава и молекулярно – массовых характеристик продуктов реакции.

1. Martin N., Sanchez L., Illescas B., Perez I. // *Chem. Rev.* 1998. V. 98. № 7. P. 2527.

2. Конарев Д.В., Любовская Р.Н. // *Успехи химии.* 1999. Т. 68. №1. С. 23.

3. Crane J.D., Hitchcock P.B., Kroto H.W., Taylor R., Walton D.R.M. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1992. P. 1764.

4. Stinchcombe J.; Pe'nicaud A., Bhyrappa P., Boyd P.D.W., Reed C. A. // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. V. 115. P. 5212.

5. Otsuka A., Teramoto T., Sugita Y., Ban T., Saito G. // *Synth, Met.* 1995. V. 70. P. 1423.

6. Wan W.Ch., Liu X., Sweeney G.M., Broderick W.E. // *J. Am. Chem. Soc.* 1995. V. 117. P. 9580.

## ВИНИЛИРОВАНИЕ КЕТОКСИМОВ АЦИЛАЦЕТИЛЕНАМИ В ПРИСУТСТВИИ ТРИФЕНИЛФОСФИНА

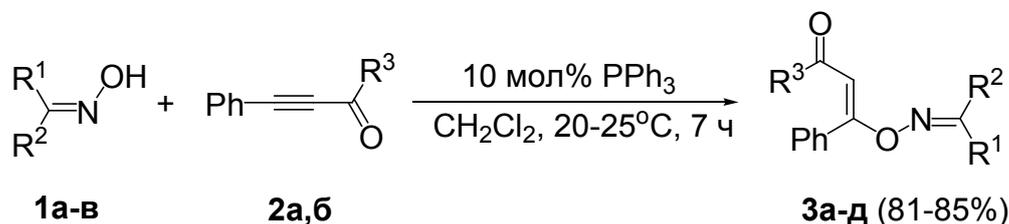
*Дворко М.Ю., Глотова Т.Е., Ушаков И.А., Шмидт Е.Ю., Михалева А.И., Трофимов Б.А.  
Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, г. Иркутск, Российская Федерация  
dvorko@irioch.irk.ru*

Оксимы и их производные являются важными субстратами в органической и медицинской химии. Соединения, содержащие фармакофорную оксимную функцию, проявляют разнообразную биологическую активность (антивирусную, фунгицидную, цитотоксическую, антиспазматическую, антиконвульсантную и др.). Оксимы в зависимости от заместителей, реагентов и условий реакции могут выступать в качестве *N*-, *O*- и *C*-нуклеофилов, 1,3-диполей (в *NH*-нитронной форме), электрофилов (объектов нуклеофильной атаки по связи  $C=N$ ) и селективных лигандов для катионов переходных металлов [1].

*O*-Винилоксимы - ключевые интермедиаты синтеза пирролов из кетонов (через кетоксимы) и ацетиленов (реакция Трофимова) [2-5]. Перспективным развитием этих исследований может быть получение и изучение химических свойств *O*-винилоксимов, содержащих карбонильную группу у двойной связи, что существенно расширит их синтетический потенциал. Одним из подходов к синтезу таких *O*-винилоксимов является винилирование кетоксимов ацилацетиленами, которые в настоящее время являются доступными соединениями (коммерческими или легко получаемыми известными методами).

*O*-Винилоксимы обычно получают винилированием кетоксимов ацетиленом в суперосновных средах МОН/ДМСО ( $M = Na, K, Cs$ ) [6]. Оказалось, однако, что эти условия ( $KOH/ДМСО, 20-75^\circ C$ ) в случае ацилацетиленов являются малопригодными (ожидаемые аддукты не образуются).

Мы нашли, что реакция кетоксимов (**1a-в**) с ацилацетиленами (**2**) протекает в дихлорметане в присутствии трифенилфосфина (10 мол%) в мягких условиях ( $20-25^\circ C, 7$  ч) и приводит к соответствующим *O*-(кетовинил)оксимамам (**3a-д**) с выходом 81-85%. Реакция стереоселективна: содержание *Z*-изомера в реакционных смесях не превышает 8%.



**1:**  $R^1-R^2 = -(CH_2)_5-$  (**a**);  $R^1 = Me, R^2 = Ph$  (**б**);  $R^1 = Me, R^2 =$  (**в**)

**2:**  $R^3 =$  (**a**), (**б**)

Таким образом, разработан простой и удобный подход к синтезу *O*-(кетовинил)оксимамам - перспективных мономеров и строительных блоков для органического синтеза, лигандов при комплексообразовании, а также моделей для изучения реакционной способности *O*-винилоксимной функции.

[1] Михалева А.И., Зайцев А.Б., Трофимов Б.А. *Успехи хим.*, 2006, 884.

[2] Трофимов Б.А., Михалева А.И. *N*-Винилпирролы, Новосибирск, 1984.

[3] Tedeschi R.J. *Acetylene*. In: *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, 3<sup>rd</sup> Edition; San Diego, 2004.

[4] *The Chemistry of Hydroxylamines, Oximes and Hydroxamic Acids*, Eds.: Rappoport Z., Liebman J.F. *Wiley*: Chichester, 2008.

[5] Wang Z. In: *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*. *Wiley*: London, 2009.

[6] Trofimov B.A., Mikhaleva A.I., Vasil'tsov A.M., Schmidt E.Yu., Tarasova O.A., Morozova L.V., Sobenina L.N., Preiss T., Henkelmann J. *Synthesis*, 2000, 1125.

## 2-АМИНОБЕНЗОИЛГИДРАЗОНА АЛЬДЕГИДОВ И АЛЬДОЗ И ИХ ЦИКЛИЗАЦИЯ В ПРОИЗВОДНЫЕ ХИНАЗОЛИНА И БЕНЗО-1,3,4-ТРИАЗЕПИНА

*Дорошенко В.А.,<sup>1</sup> Комарова Д.А.,<sup>1</sup> Черница Б.В.,<sup>2</sup> Лагода И.В.,<sup>3</sup> Ершов А.Ю.<sup>2</sup>*

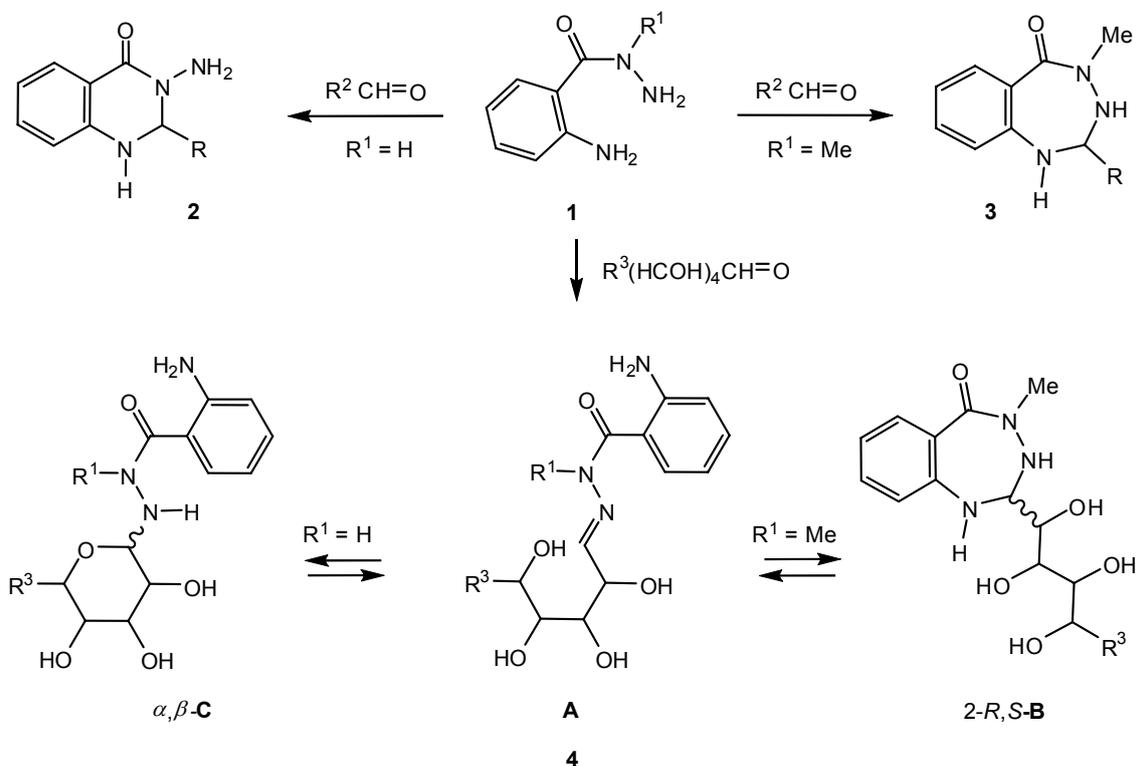
*1 - Государственный университет кино и телевидения*

*2 - Учреждение Российской академии наук Институт высокомолекулярных соединений РАН*

*3 - Научно-исследовательский испытательный центр (медико-биологической защиты)  
alta\_vist@mail.ru*

Методами спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  изучен изомерный переход продуктов конденсации алифатических альдегидов ( $\text{R}^2 = \text{Me, Et, Pr, Bu}$ ) с гидразидом 2-аминобензойной кислоты **1** ( $\text{R}^1 = \text{H}$ ) в растворе хлороформа- $d_1$  в циклическую 1,2-дигидрохиназолин-4-онную форму **2**.

Продукты конденсации алифатических альдегидов ( $\text{R}^2 = \text{Me, Et, Pr, Bu, CH}_2\text{Ph, CH}_2\text{CH}_2\text{Ph, } i\text{-Pr, } i\text{-Bu}$ ) с N-метилгидразидом 2-аминобензойной кислоты **1** ( $\text{R}^1 = \text{Me}$ ) существуют в кристаллическом состоянии и в растворе ДМСО- $d_6$  в циклической бензо-1,3,4-триазепиновой форме **3**.



Для продуктов конденсации гидразида 2-аминобензойной кислоты с серией альдоз **4** ( $\text{R}^3 = \text{H, CH}_2\text{OH}$ : L-арабиноза, D-рибоза, D-глюкоза, D-манноза) в растворах ДМСО- $d_6$  наблюдается таутомерное равновесие между  $\alpha, \beta$ -изомерными пиранозными формами **C** и открытой альдозогидразонной формой **A**, а для продуктов конденсации альдоз с N-метилгидразидом 2-аминобензойной кислоты – изомерный переход в семичленную бензо-1,3,4-триазепиновую форму **B**, представленную двумя 2R-, 2S-стереоизомерами.

## КОНСТРУИРОВАНИЕ УСТОЙЧИВЫХ ЦИКЛОАНАЛОГОВ ОКСИПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИНЕНАСЫЩЕННЫХ КИСЛОТ

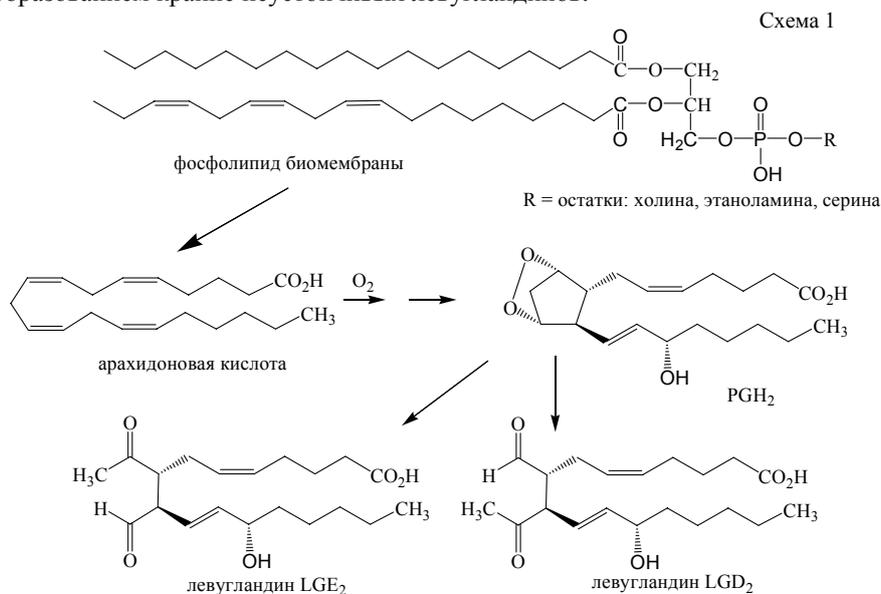
Егоров В.А.,<sup>1</sup> Халиков Р.М.<sup>2</sup>

1 - Учреждение РАН Институт органической химии УНЦ РАН, г.Уфа

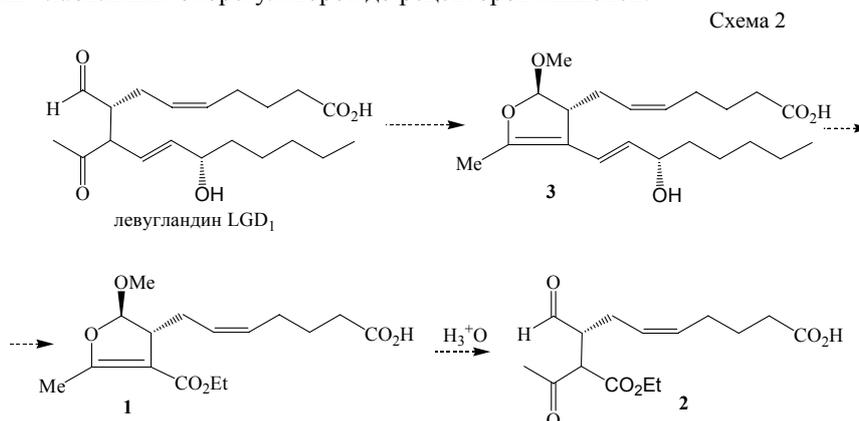
2 - Башкирский государственный педагогический университет им. М.Акумлы, г.Уфа  
AMONIKA@mail.ru

Окислительная трансформация полиненасыщенных жирных кислот в простаиноиды *in vivo* происходит в биомембранах эндоплазматического ретикула. Биосинтез простаиноидов начинается с гидролитического расщепления фосфолипидов под действием фосфолипаз с образованием свободной арахидоновой кислоты (AA). Окислительная циклизация полиненасыщенной AA протекает по радикальному механизму и осуществляется полиферментным комплексом через интермедиаты:  $PGG_2$  и  $PGH_2$ . (схема 1) Неконтролируемое окисление полиненасыщенных соединений с образованием изопростанов может существенно нарушить структурные и функциональные свойства биологических мембран.

Нестабильный простагландин-эндопероксид  $PGH_2$ , энзиматически (под действием редуктаз и изомераз) трансформируется в тканях и органах в простагландины, на стенках сосудов – в простациклины, на тромбоцитах крови – в тромбоксаны. Выделяют несколько путей окислительного метаболизма AA под названием «каскада арахидоновой кислоты». Неферментативный синтез простаиноидов из  $PGH_2$  сопровождается образованием крайне неустойчивых левугландинов.



Для выхода к относительно стабильным аналогам левугландинов  $LG$  мы синтезировали (схема 2) предшественник  $LGD_1$  – соединение (1) из ацетоуксусного эфира. Циклоаналог (1) более удобен для последующих реакций, чем  $\gamma$ -кетоальдегидный синтон (2), при построении нижней цепи  $LG$  с выходом к целевой структуре диена (3). Молекула дигидрофурана (3) рассматривается в качестве устойчивого биоизоостера  $LGD_1$  для «доставки» лабильных биорегуляторов до рецепторов-мишеней.



## 1,3-ДИПОЛЯРНОЕ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ НИТРИЛОКСИДОВ К ДИАЦЕТАТУ БЕТУЛИНА

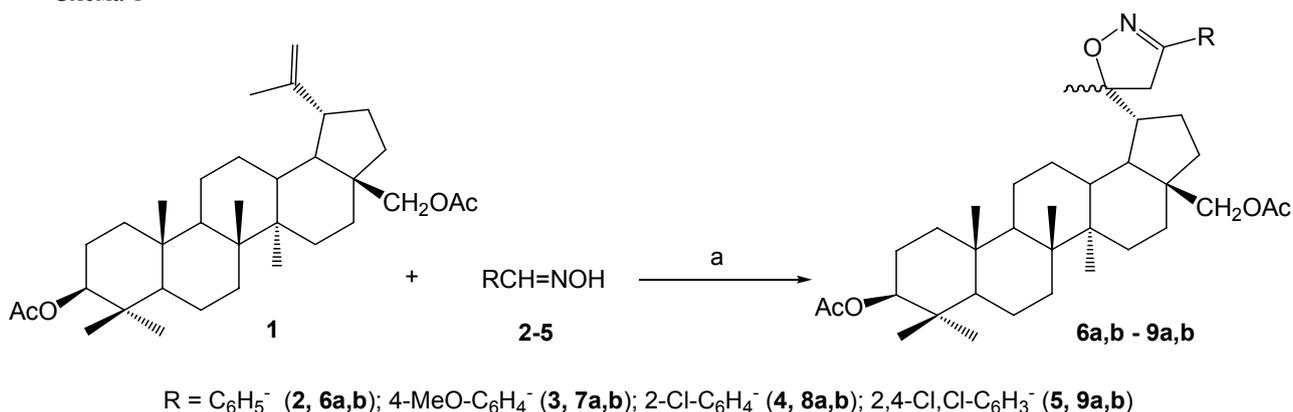
Ермолаева Н.А., Цыпышева И.П., Байкова И.П., Лобов А.Н., Юнусов М.С.  
ИОХ УНЦ РАН, Уфа, Россия  
tsipisheva@anrb.lru

Разработка методов структурных модификаций производных бетулина и бетулиновой кислоты, обладающих широким спектром биологической активности (противовирусной, противоопухолевой, антибактериальной, антималярийной и противовоспалительной) [1], актуальна с точки зрения получения их новых синтетических производных.

Так, 1,3-диполярное циклоприсоединение нитрилоксидов к ненасыщенным соединениям представляет собой удобный метод построения пятичленных гетероциклических систем в одну стадию [2, 3], но данный подход до настоящего времени не использовался для модификаций изопрופןильной группы бетулина.

Взаимодействием нитрилоксидов с диацетатом бетулина **1** получен ряд диастереомерных 4,5-дигидроизоксазолов **6a,b-9a,b**. Реакцию проводили в двухфазной системе «CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> – водный раствор NaOCl». Нитрилоксиды генерировали *in situ* по известной методике, используя метод медленного прибавления (SAM) соответствующих ароматических оксимов **2-5** к реакционной смеси, в условиях ультразвукового облучения [4] (схема 1).

Схема 1



**Реагенты и условия:** а. 0.8 М водный раствор NaOCl; диспергатор УЗДН-2Т (44 кГц, 400 Вт); CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; 5 °С.

Региоспецифичность протекания реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения к изопрופןильному фрагменту соединения **1** установлена на основании данных ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C. Диастереомерные пары дигидроизоксазолов **6a,b-9a,b** разделены методом КХ. Отнесения сигналов ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C для индивидуальных диастереомеров проведено с использованием корреляционной спектроскопии (<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H-COSY и <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-НЕТCOR) и спектров NOESY. Stereoхимические особенности соединений **6a,b-9a,b** изучены на основании анализа значений диастереомерной разницы Δδ<sup>SR</sup> в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H, а также анализа пространственных взаимоотношений с использованием ядерного эффекта Оверхаузера.

Работа выполнена при поддержке программы ОХНМ РАН «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов» № ОХНМ-01 на 2010 г.

1. Толстикова Г.А., Флехтер О.Б., Шульц Э.Э., Балтина Л.А., Толстикова А.Г. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. - № 13. – С. 1-30.
2. Ахрем А.А., Лахвич Ф.А., Хрипач В.А. // Химия гетероциклических соединений. – 1981. – № 9. – С. 1155-1173.
3. Котяткина А.И., Жабинский В.Н., Хрипач В.А. // Успехи химии. – 2001. – Т. 70. - № 8. – С. 730-743.
4. Bougrin K., Lamiri M., Soufiaoui M. // Tetrahedron Letters. – 1998. – № 39. – P. 4455-4458.

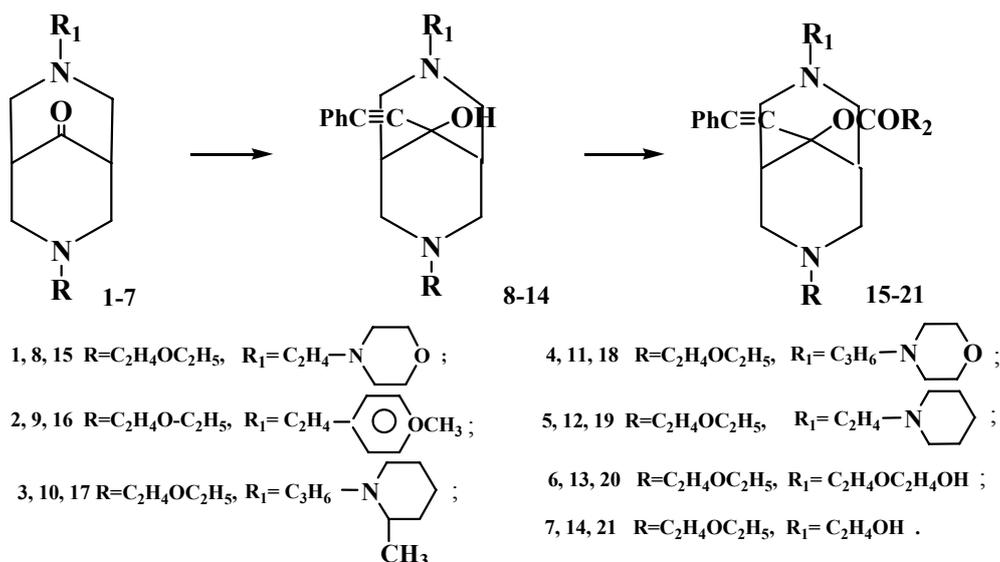
## ПОИСК ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РЯДУ ПРОИЗВОДНЫХ БИСПИДИНА

*Жаксипбаева Ж.М., Абдильданова А.А., Тогызбаева Н.А., Малмакова А.Е., Серикбаева К.Т.*  
Институт химических наук им. А.Б. Бектурова, Алматы, Казахстан  
nurila2009@mail.ru

Важнейшим направлением деятельности лаборатория химии синтетических и природных лекарственных веществ Института химических наук им. А.Б. Бектурова является разработка потенциальных лекарственных средств на основе созданной методологии. В последние годы получили развитие исследования по синтезу, изучению строения и фармакологических свойств производных 3,7-дизабицикло[3.3.1]нонана. Накопленный громадный фактический материал по синтезу аналогичных структур и их превращениям используется для решения задач практического характера - создания веществ, обладающих комплексом полезных свойств.

Введение фенильной группы в 9 положение биспидинового кольца привело к соединениям, обладающим анальгетическим действием, а тройная связь, как известно, способствует снижению токсичности веществ.

Для установления влияния введения тройной связи в структуру 3,7-дизабицикло[3.3.1]нонана на фармакологические свойства веществ была исследована реакция этилирования биспидинов (1-7). Однако осуществить эту реакцию оказалось не столь простой задачей, поскольку реакционная способность карбонильной группы в 3,7-дизабицикло[3.3.1]нонан-9-онах значительно снижена по сравнению с пиперидонами. Были разработаны оптимальные условия синтеза.



Взаимодействием биспидинов (1-7) с 5-7 кратным избытком фенилацетилена в присутствии порошкообразного технического КОН получены соответствующие фенилацетиленовые спирты (8-14). Введение тройной связи в молекулу биспидина открывает широкие перспективы для ее функционализации.

9-Ацилоксипроизводные синтезированы взаимодействием 9-фенилэтинилбиспидинов с хлорангидридами кислот. Разработаны фармакологически приемлемые формы сложных эфиров фенилацетиленовых спиртов в виде их комплексов с β-циклодекстрином.

Анализ данных фармакологических испытаний показал, что эти соединения перспективны в качестве анальгетиков и антибактериальных средств.

## ПАЛЛАДИЙ-КАТАЛИЗИРУЕМОЕ КРОСС-СОЧЕТАНИЕ CF<sub>3</sub>-СОДЕРЖАЩИХ АЛЬФА-АЛКИНИЛ-АЛЬФА- АМИНОФОСФОНАТОВ С АРИЛИОДИДАМИ

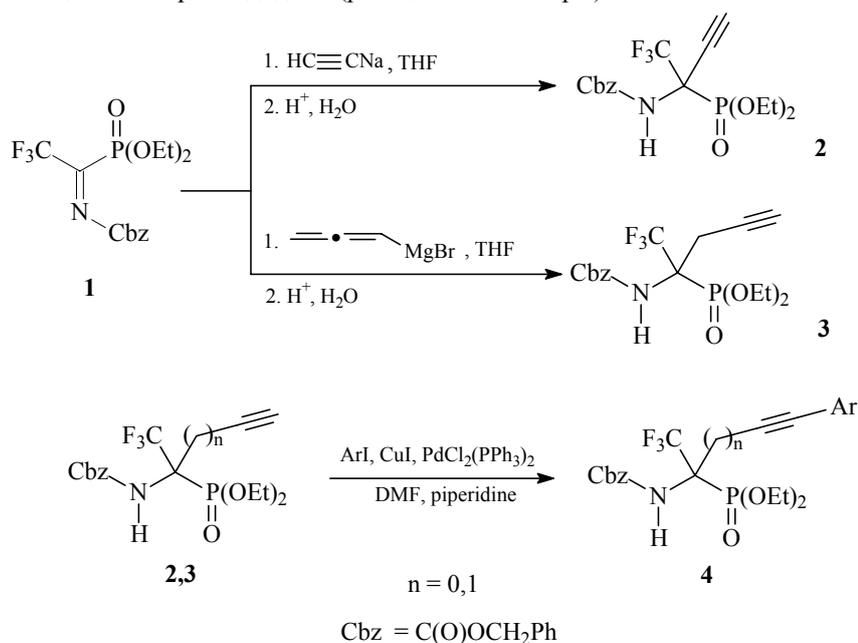
*Зотова М.А., Щетников Г.Т., Осипов С.Н.*

*Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений им.  
А.Н.Несмеянова РАН, ул.Вавилова, 28, 119991, Москва, Россия  
zotova-maria@yandex.ru*

Ключевые слова: фторсодержащие имины, аминокислоты, реакции кросс-сочетания, металлокатализ.

$\alpha$ -Аминофосфоновые кислоты, являясь структурными аналогами природных  $\alpha$ -аминокислот, способны проявлять широкий спектр биологических свойств, включая антибактериальную и противораковую виды активности. Кроме того, известно, что введение фторалкильных группировок в молекулы биоактивных соединений значительно улучшает их фармако-кинетические свойства, такие как липофильность, устойчивость по отношению к протеолитическим ферментам, а также конформационную стабильность.

Так, нами разработан эффективный подход к синтезу новых производных  $\alpha$ -трифторметилсодержащих  $\alpha$ -аминофосфоновых кислот, основанный на амидоалкилировании  $\alpha$ -нуклеофилов (ацетиленида натрия и алленилмагнийбромида) иминофосфонатом **1** с последующим палладий-катализируемым кросс-сочетанием с функционально замещенными арилиодидами (реакция Соногаширы).



Ar = Ph; 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; 2-OMeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; 4-OMeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; 2-NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; 4-NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; 2-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N

В результате получена серия новых  $\alpha$ -трифторметилзамещенных  $\alpha$ -аминофосфонатов с интернальной тройной связью в боковой цепи, представляющих интерес для дальнейших химических трансформаций, а также для исследования их биологической активности.

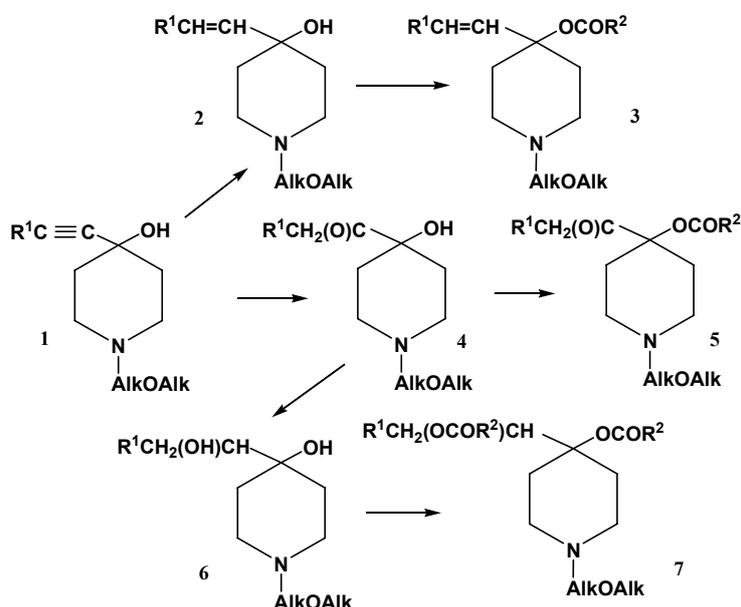
*Авторы выражают благодарность РФФИ за финансовую поддержку (грант № 07-03-92171).*

## ЭТИНИЛПИПЕРИДОЛЫ - СИНТОНЫ НОВЫХ ПОТЕНЦИАЛЬНО ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

*Ибраева С.С., Талипбай Д., Орынбекова З.О.*

*Институт химических наук им. А.Б. Бектурова, Алматы, Казахстан  
symba\_t@mail.ru*

Целенаправленный синтез лекарственных веществ подразумевает создание биологически активных веществ с заранее заданными фармакологическими свойствами. Как правило, такой синтез проводят в ряду химических соединений, в котором ранее были выявлены вещества, обладающие специфической активностью. Исследованиями, проводимыми в лаборатории химии синтетических и природных лекарственных веществ под руководством Пралиева К.Д., было показано, что ряд производных 1-(2-этоксиэтил)-4-алкинилпиперидола-4 обладает обезболивающим, спазмолитическим, иммуностимулирующим, антибактериальным противотуберкулезным действием. Синтез близких им по химической структуре производных пиперидина позволяет предположить наличие у новых синтезированных соединений подобной активности.



1-(2-Этоксиэтил)-4-алкинилпиперидолы-4 (1) благодаря наличию реакционноспособной тройной связи и гидроксигруппы оказались весьма удобными реагентами для синтеза новых потенциально фармакологически активных соединений. Избирательное восстановление тройной связи 1-(2-этоксиэтил)-4-(алкин-1-ил)пиперидолов-4 (1) в этиловом спирте с использованием Pd/CaCO<sub>3</sub> в качестве катализатора позволило с высоким выходом получить соответствующие 4-алкенилпиперидолы (2), ацилированием которых синтезированы их сложные эфиры (3).

Использованием реакции гидратации тройной связи по Кучерову удалось создать дополнительный реакционноспособный центр. Взаимодействие синтезированных таким образом 1-(2-этоксиэтил)-4-(алканон-1-ил)пиперидолов-4 (4) с различными ацилирующими агентами позволило получить 4-ацилпиперидины (5).

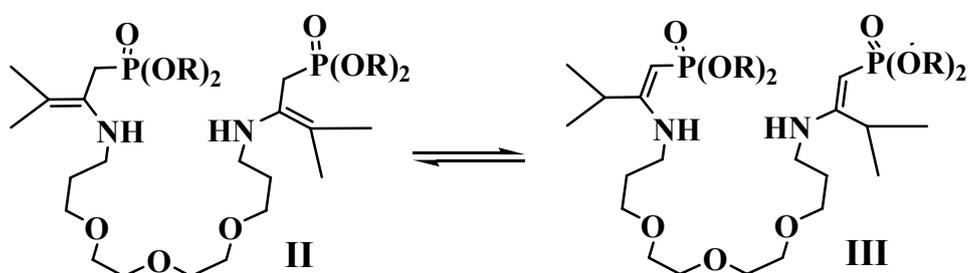
Восстановление кетоспиртов (4) с помощью алюмогидрида лития дало возможность перейти к гликолям (6). Для модификации гидроксигрупп проведено ацилирование последних и получены соответствующие диэфиры (7).

Фармакологический скрининг подтвердил применимость данного подхода к синтезу фармакологически активных соединений. Показано, что 4-алканон-4-ацилоксипиперидины обладают иммуностимулирующим и анальгетическим действием.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 3-МЕТИЛ-1,2-БУТАДИЕНИЛФОСФОНАТОВ С ДИАМИНАМИ

*Имматуллина А.Л., Хусаинова Н.Г., Рыбаков С.М., Бердников Е.А., Черкасов Р.А.*  
Химический институт им. А.М.Бутлерова Казанского государственного университета, Казань,  
Россия  
*narkis.khusainova@ksu.ru*

Интенсивное развитие химии аминоксфорильных соединений, отмечающееся в последние годы, связано с широкими возможностями их практического применения. В настоящей работе представлены результаты исследования реакций алленилфосфонатов с диаминами. При смешении двукратного избытка эфиров 3-метил-1,2-бутадиенилфосфоновой кислоты с 4,7,10-триокса-1,13-тридекандиамином (I), сопровождающимся небольшим разогреванием, получили густые маслообразные продукты присоединения.



Отсутствие сигналов протонов двух метильных групп при двойной связи и характерного сигнала протонов метиленовой группы, находящейся в альфа-положении к фосфорильному фрагменту, с  $^2J_{\text{PH}} \sim 22$  Гц в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  аддуктов позволило исключить из рассмотрения структуру (II). На основании анализа данных спектров ИК, ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  продуктам присоединения приписана структура енамина (III) – 1,15-бис[2-N-(1-диалкоксифосфорил-2-изопропил)этен]-4,7,10-три-окса-1,13-тридекандиамина (IIIa и IIIb).

Взаимодействие избытка 3-метил-1,2-бутадиенилфосфоната с 1,2-диаминопропаном также приводит к образованию бис-алкенилфосфонатов, симметрично связанных диаминоорганическим мостиком, спектральное (ИК, ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) исследование которых однозначно свидетельствует об их енаминовой структуре, аналогичной (III).

Нами проведено сравнительное изучение экстракционных свойств (в %) 4,7,10-триокса-1,13-тридекандиамина (I) и полученных открытоцепных дифосфонатов (IIIa, IIIb), содержащих в качестве мостикового фрагмента триоксатридекандиаминовую группу. Экстракционные свойства соединений изучались по отношению к четырем пикратам  $\text{MPric}$  ( $\text{M} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$ ) в среде  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  методом УФ спектроскопии по изменению абсорбции этих пикратов. Сопоставление экстракционной способности диамина (I) и открытоцепных дифосфонатов (III) свидетельствует о более селективном экстрагировании катиона аммония дифосфонатами.

## НЕТРИВИАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ДИГИДРОХИНОПИМАРОВОЙ КИСЛОТЫ ДИМЕТИЛДИОКСИРАНОМ

*Казакова О.Б.,<sup>1</sup> Назыров Т.И.<sup>2</sup>*

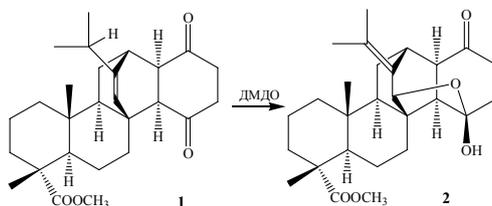
*1 - ИОХ УНЦ РАН*

*2 - ГОУ ВПО БашГУ*

*obf@anrb.ru*

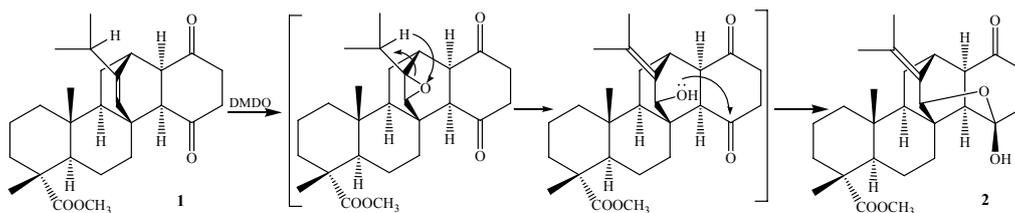
Одним из направлений модификации производных левопимаровой кислоты являются окислительные превращения. Как правило, взаимодействие диеновых аддуктов левопимаровой кислоты (малеопимаровой, фумаропимаровой кислот и др.) с озоном, перманганатом калия, перекисью водорода приводило к смеси продуктов с невысокими выходами. В работах последних лет показана высокая эффективность и селективность диметилдиоксирана (ДМДО) при окислении стероидов, терпеноидов, алкалоидов.

Окисление метилового эфира дигидрохинопимаровой кислоты **1** проводили действием четырех эквивалентов стандартизированного раствора ДМДО с образованием соединения нетривиальной структуры **2**. Процесс включал добавление аликвоты раствора диметилдиоксирана к раствору дитерпеноида в ацетоне при комнатной температуре, ход реакции контролировали ТСХ. Выделение осуществляли путем удаления растворителя в вакууме с последующей кристаллизацией в метаноле.



**Схема 1.** Окисление соединения **1** диметилдиоксираном

Предполагаемый механизм образования соединения **2** представлен на схеме 2. Он заключается в эпексидировании двойной связи C13(14), за которым следует раскрытие эпексидного кольца с образованием двух гидроксильных групп. Первая гидроксильная группа принимает участие в циклизации по C14(4) положению а вторая гидроксильная группа и Н15 участвуют в дегидратации и образовании двойной связи в положении C13(15).



**Схема 2.** Предполагаемый механизм окисления соединения **1** в нетривиальное производное **2**

Было установлено, что избыток окислителя не влияет на окисление двойной связи C13(15). Более того, эта изопрпенильная группа инертна к действию озона. Структура соединения **2** установлена методами ЯМР-спектроскопии и РСА. Обнаружено, что соединение **2** обладает выраженной противовирусной активностью в отношении вируса гриппа А (H1N1 и H3N2) ( $EC_{50}$  3.2;  $IC_{50}$  >100; SI >31 и  $EC_{50}$  2.6;  $IC_{50}$  >100; SI >38, соответственно) ([www.niaid-aacf.org](http://www.niaid-aacf.org)).

Таким образом, окисление абиетановых дитерпеноидов диметилдиоксираном является успешным подходом в синтезе новых оксифункционализированных производных, обладающих противовирусной активностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №09-03-00831). Авторы выражают благодарность National Institute of Allergy and Infectious Diseases (“NIAID”, США) за исследование противовирусной активности.

## СИНТЕЗ ТРИТЕРПЕНОИДОВ С ТЕРМИНАЛЬНОЙ ЭТИНИЛЬНОЙ ГРУППОЙ

Казакова О.Б.,<sup>1</sup> Ямансаров Э.Ю.<sup>2</sup>

1 - ИОХ УНЦ РАН

2 - ГОУ ВПО БашГУ

obf@anrb.ru

Исследования последних двух десятилетий показали, что ацетиленовые соединения являются достаточно представительной группой природных метаболитов с выраженной антираковой активностью [1]. В то же время производные тритерпеноидов с тройными связями, за исключением работ [2, 3], остаются неизвестными, поэтому разработка методов их синтеза является актуальной задачей. Кроме того, алкиновый фрагмент является одним из наиболее удобных в дизайне новых соединений благодаря высокой реакционной способности и легкости функционализации тройной связи [4].

Предлагаемый нами синтез ацетиленовых производных тритерпеноида бетулина **1** основан на известной реакции галогенидов фосфора с альдегидами или кетонами с образованием *gem*-дигалогенпроизводных, которые затем дегидрогалогенируют. Исходные тритерпеновые метилкетоны были легко получены с помощью озонлиза изопропенильных групп ацетатов бетулина **2**, **3** и его 2-циано-3,4-секопроизводных **4**, **5** (схема 1).

В результате реакции 3 $\beta$ ,28-диацетил-29-нор-20-кетобетулина **2** с хлорокисью фосфора при кипячении в пиридине получен 3 $\beta$ ,28-ди-*O*-ацетил-29-норлуп-20(30)-ин **8**, который выделили в индивидуальном виде методом колоночной хроматографии с выходом 73%. В спектрах ЯМР соединения **8** сигнал ацетиленового протона проявляется в виде характерного дублета при  $\delta$  2 м.д., сигналы тройной связи C20(30) обнаруживаются при  $\delta$  68 и 89 м.д.

Реакция 3 $\beta$ -*O*-ацетил-29-нор-20-кетобетулина **5** в аналогичных условиях привела к образованию соединения **9** с терминальной этинильной группой и фрагментом 22(17 $\rightarrow$ 28)*abeo*-лупана в кольце E как результат перегруппировки Вагнера-Мейервейна. На основе 2-циано-3,4-секо-4,28-диоксоаллобетулина **6** синтезировано производное **10**, содержащее в кольце A циано- и этинильную группы. Синтез бис-ацетиленового производного **11** проведен из 2-циано-3,4-секо-4,20-диоксоаллобетулина **7**.

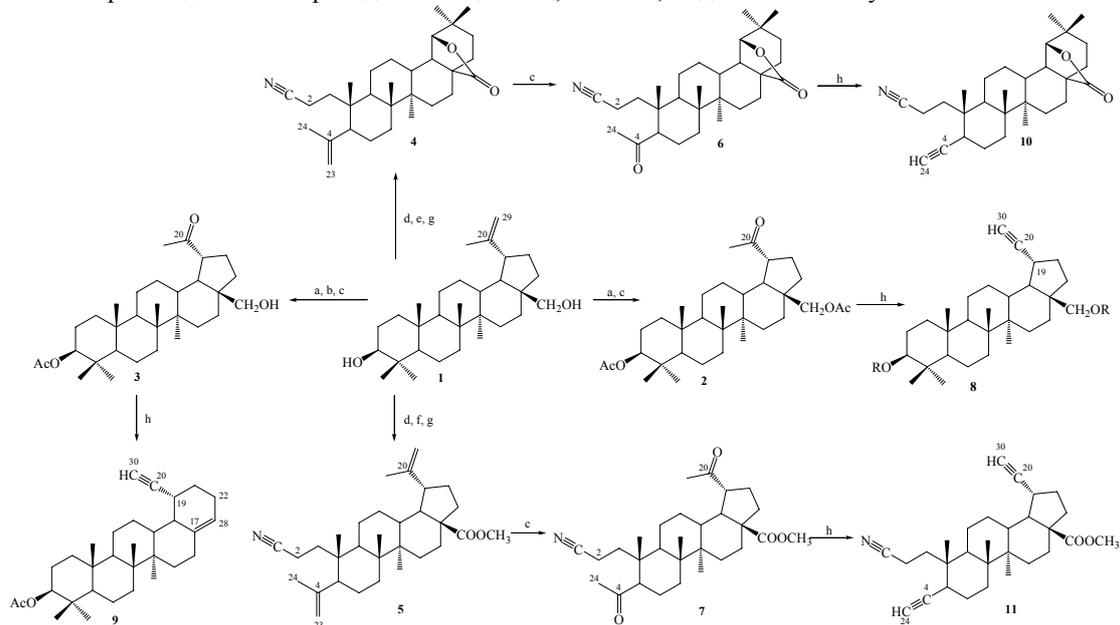


Схема 1: а. Ac<sub>2</sub>O; б. 0.1N NaOH/EtOH; в. O<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; г. Jones' oxidation; д. HCOOH; е. CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O; ж. NH<sub>2</sub>OH HCl/EtOH, *p*-TsCl/C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N; з. POCl<sub>3</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>N.

1. V. M. Dembitsky, D. O. Levitsky, *Nat. Prod. Commun.*, 2006, **1**, 405.

2. G. A. Tolstikov, M. I. Goryaev, L. F. Tolstikova, *Doklady Akademii Nauk*, 1967, **5**, 1110.

3. S. F. Vasilevsky, A. I. Govdi, E. E. Shults, M. M. Shakirov, I. V. Sorokina, T. G. Tolstikova, D. S. Baev, G. A. Tolstikov, I. V. Alabugin, *Bioorg. Med. Chem.*, 2009, **17**, 5164.

4. B. A. Trofimov, N. K. Gusarova, *Russ. Chem. Rev.*, 2007, **76**, 507.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Фундаментальных исследований Президиума РАН "Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов".

## СИНТЕЗ БРОМПРОИЗВОДНЫХ БИОФЛАВОНОИДА КВЕРЦЕТИНА

*Каримова Э.Р.,<sup>1</sup> Куковинец О.С.,<sup>1</sup> Балтина Л.А.,<sup>2</sup> Абдуллин М.И.<sup>1</sup>*

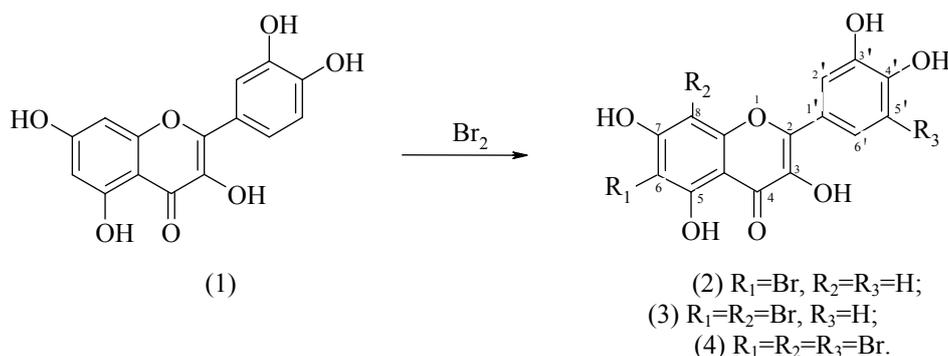
*1 - Башкирский государственный университет*

*2 - Институт органической химии Уфимского научного центра РАН*

*elza-karimova@mail.ru*

Флавоноиды – одна из наиболее многочисленных и широко распространенных в природе групп природных полифенольных соединений. Отечественная промышленность выпускает ряд биофлавоноидных препаратов с Р-витаминной активностью, основными из которых являются рутин и кверцетин (КВ) (1), которые наряду с другими флавоноидными препаратами используются для профилактики и лечения различных заболеваний, связанных с нарушением проницаемости и ломкостью стенок капилляров, а также в качестве антиоксидантов, гепатопротекторов, противовоспалительных и противоязвенных средств. Известны также противоопухолевые, противомикробные, антиканцерогенные, противогрибковые, противовирусные и антитромботические свойства флавоноидов. Наличие нескольких гидроксильных групп, двух ароматических колец и пиранового цикла в молекуле КВ позволяет проводить его химические модификации с получением библиотек новых биологически активных производных, представляющих интерес для медицины.

Настоящая работа посвящена синтезу бромпроизводных КВ, которые представляют интерес в качестве биологически активных веществ, а также как исходные соединения для введения новых функциональных групп в ароматическое ядро.



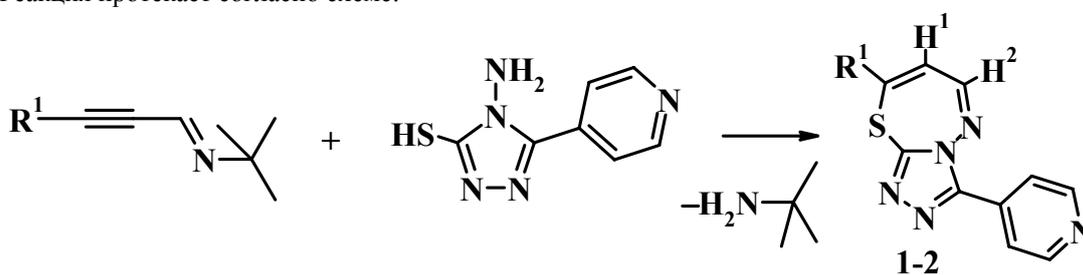
Как и ожидалось, при бромировании КВ эквимольным количеством  $\text{Br}_2$  в диоксане при 20-22 °С образуется 6-бром-КВ (2) с выходом 69% после перекристаллизации из MeOH. При проведении реакции в ледяной уксусной кислоте с эквимольным количеством  $\text{Br}_2$ , была получена смесь продуктов, основным из которых оказался 6-бром-КВ (выход 61%). В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  6-бром-КВ (2) исчезает сигнал протона Н6 при 6,5 м.д. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  данного соединения содержит сигналы 15-ти атомов С, причем наблюдается небольшое смещение сигнала атома С6 в слабое поле. В маточнике после перекристаллизации продукта реакции был обнаружен КВ по ТСХ с меткой. При бромировании КВ в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при 35-40 °С с использованием двух эквивалентов  $\text{Br}_2$  образуется 6,8-дибром-КВ (3), элементный анализ которого совпал с расчетным. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  данного соединения содержит только сигналы протонов Н2', Н5' и Н6'. В среде абсолютного EtOH, независимо от соотношения реагентов, реакция протекала региоселективно с образованием 5',6,8-трибром-КВ (4) с выходом до 70%. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  данного соединения содержит сигналы двух протонов (Н2' и Н6'), элементный анализ соответствует содержанию трех атомов Br. В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  наблюдается смещение сигнала С6 ~на 2 м.д. в слабое поле, а сигналы атомов С8 и С5' смещаются в более сильное поле, причем для последнего атома наблюдается существенный сдвиг (~ 5 м.д.). Кроме того, происходит сильное смещение сигнала С4 в более слабое поле (19 м.д.), а сигналы атомов С5 и С7 смещаются, наоборот, в более сильное поле на ~2 и 4 м.д., соответственно, что связано с влиянием введенных атомов Br на сопряженную  $\pi$ -систему ароматических колец. Выход 5',6,8-трибромпроизводного КВ (4) повышается при использовании 5 моль  $\text{Br}_2$  на моль КВ. Бромирование КВ в 75% серной кислоте 3 моль  $\text{Br}_2$  дает смесь продуктов бромирования, в которой преобладает 5',6,8-трибром-КВ (выход 54%). Таким образом, строение и состав продуктов бромирования КВ зависят от растворителя, в котором проводится реакция, а выход продуктов - от времени реакции и от температурного режима.

*Работа выполнена при финансовой поддержке НШ – 1725.2008.3.*

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1-АЗА-1,3-ЕНИНОВ С 5-(4-ПИРИДИЛ)-4-АМИНО-3-МЕРКАПТО[1,2,4]ТРИАЗОЛОМ

*Карпов М.В., Ерёмин А.В., Фишер А.И., Беляев А.Н., Стадничук М.Д.*  
 Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)  
 mihkarpov@gmail.com

Известно, что 1-аза-1,3-енины используются для получения аналогов природных антибиотиков ряда тиеномицина и некоторых других фармакологических препаратов. Это создает предпосылки к тому, что 1-аза-1,3-енины в последнее время рассматриваются как важные синтоны для направленного конструирования полифункциональных молекулярных материалов [1]. В настоящей работе приводятся результаты взаимодействия 1-аза-1,3-енинов с 5-(пиридил-4-ил)-4-амино-3-меркапто[1,2,4]триазолом, а также молекулярная и кристаллическая структура одного из продуктов реакции – замещенного [1,2,4]триазоло[3,4-*b*][1,3,4]тиадиазепина. Реакция протекает согласно схеме:



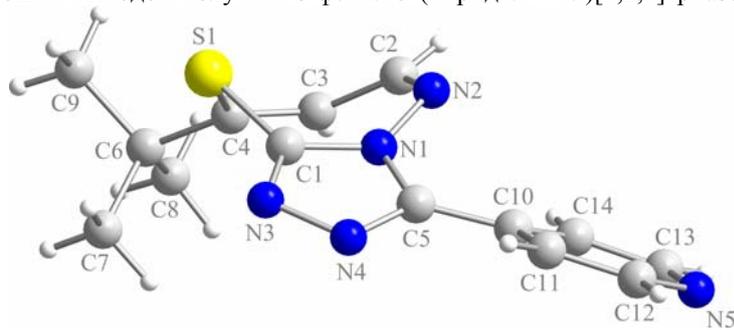
1: R<sup>1</sup> = *t*-Bu

2: R<sup>1</sup> = Ph

Гетероциклизация протекает при комнатной температуре в метаноле с выходом ~ 65 % в течении 30 минут. Выделенные тиадиазепины (1-2) представляют собой бесцветные кристаллические вещества, а их строение установлено на основании исследования ЯМР <sup>1</sup>H спектров: все соединения (1-2) в спектрах имеют два характеристических дублета H<sup>1</sup> и H<sup>2</sup> тиадиазепинового ядра в интервалах 6.34-6.89 м.д. (H<sup>1</sup>) и 8.17-8.28 м.д. (H<sup>2</sup>).

Направление реакции и строение образующихся при этом веществ не зависит от природы группы R<sup>1</sup> около тройной связи исследованных 1-аза-1,3-енинов.

Следует особо отметить, что взаимодействие изоэлектронных аналогов 1-аза-1,3-енинов - ацетиленовых альдегидов с 5-(пиридил-4-ил)-4-амино-3-меркапто[1,2,4]триазолом, по данным авторов [2], приводит к трудноразделимой смеси продуктов. Используемый нами синтетический подход, позволил просто и с хорошим выходом получить 8-фенил-3-(пиридил-4-ил)[1,2,4]триазоло[3,4-*b*][1,3,4]тиадиазепин.



Молекулярная структура соединения (1)

По данным РСА соединение (1) кристаллизуется в орторомбической сингонии с пространственной группой *Pna*2<sub>1</sub>.

Параметры элементарной ячейки, Å: *a* = 22.2612(11), *b* = 6.7378(3), *c* = 9.2686(5), *Z* = 4; *R* = 3,63 %. РСА позволил получить информацию о конформации семичленного цикла, находящегося в форме «ванны», с отклонением атомов S(1) и N(2), C(2) от плоскости C(1),C(4), C(3), N(1) на 0.865, 0.688 и 0.676 Å соответственно.

Двугранный угол между среднеквадратичными плоскостями триазольного C(5)N(1)C(1)N(3)N(4) и пиридинового C(10)C(11)C(12)N(5)C(13)C(14) циклов составляет 32.68°. Примечателен тот факт, что двойные связи между атомами C(3)—C(4) и C(2)—N(2) тиадиазепинового ядра, судя по их расположению в пространстве, не сопряжены, хотя и находятся в непосредственной близости.

1. Shimizu M., Hachiya I, Mizota I. // Chem. Commun. 2009. Vol. 1. P. 874.
2. Heidel N. D., Reid J. R. // J. Heterocyclic Chem. 1980. № 17. P. 1087.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ N-АЛКИЛ- 1-АЗА-1,3-ЕНИНОВ С 8-МЕРКАПТОАДЕНИНОМ

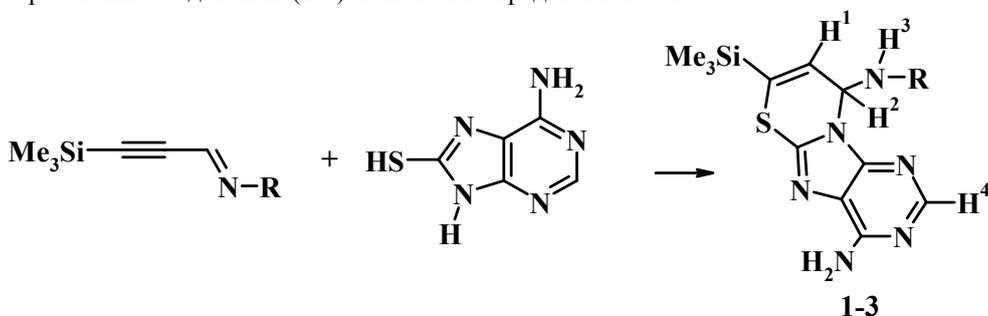
*Карпов М.В., Панина Н.С., Ерёмин А.В., Стадничук М.Д., Твердомед С.Н.*

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)  
mihkarpov@gmail.com*

В настоящее время химия 1-аза-1,3-енинов ( $\alpha,\beta$ -ацетиленовых альдиминов) является одной из интенсивно развивающихся областей органической химии, так как на их основе возможно целенаправленное формирование различных классов органических соединений [1].

Ранее было показано, что взаимодействие 1-аза-1,3-енинов с 2-меркаптобензимидазолом приводит к образованию полиядерных серусодержащих гетероциклических соединений - бензо[4,5]имидазол[2,1-b][1,3]тиазин-4-олов [2]. Реакция *трет*-бутилмина 3-триметилсилил-2-пропиналя с 2-меркаптобензимидазолом протекает в метаноле и сопровождается десилилированием [2]. В настоящей работе приведены результаты исследования взаимодействия алкилиминов 3-триметилсилил-2-пропиналя с аналогом 2-меркаптобензимидазола - 8-меркаптоаденином - в абсолютном диметилформамиде.

Реакция образования соединений (**1-3**) может быть представлена схемой:



R = *t*-Bu (**1**); R = cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> (**2**); R = CH<sub>2</sub>Ph (**3**)

Взаимодействие указанных на схеме альдиминов с 8-меркаптоаденином происходит в абсолютном ДМФА при комнатной температуре с легким разогревом и заканчивается за ~ 30 минут. Полученные соединения (**1-3**) являются кристаллическими веществами с высокими температурами плавления (выше 200°C). Индивидуальность соединений (**1-3**) подтверждается спектрами ЯМР <sup>1</sup>H: сигналы протонов тиазинового ядра H<sup>1</sup> 6.10-6.25 м.д. и H<sup>2</sup> 6.24-6.43 м.д. Протон вторичноаминовой группы H<sup>3</sup> 2.28-3.56 м.д. Сигнал ароматического протона остатка аденина проявляется в области H<sup>4</sup> 8.03-8.06 м.д. Необходимо подчеркнуть, что во всех спектрах ЯМР <sup>1</sup>H соединений (**1-3**) присутствуют синглеты девяти протонов при 0.29 м.д., которые являются характерными для триметилсилильной группы.

Направление реакции и строение образующихся при этом веществ не зависит от природы группы R около атома азота исходных альдиминов.

Каждое из соединений (**1-3**) принципиально может существовать в виде одного из двух возможных изомеров. На основании данных квантово-химических расчетов, полученных методом DFT B3LYP в 6-31G\*\* базе по программе Jaguar 7.5 для соединения (**1**), полных энергий систем, E<sub>полн.</sub>, можно сделать вывод о том, что для двух возможных изомеров меньшее значение E<sub>полн.</sub> на величину -38,9 кДж/моль достигается в изомере представленном на схеме реакции. Это позволяет сделать вывод о его большей устойчивости, а также предположить, что и для соединений (**2**) и (**3**) наиболее энергетически выгодными будут изомеры, имеющие расположение NH<sub>2</sub>-группы аналогичное соединению (**1**).

1. Shimizu M., Hachiya I, Mizota I. // Chem. Commun. 2009. Vol. 1. P. 874.

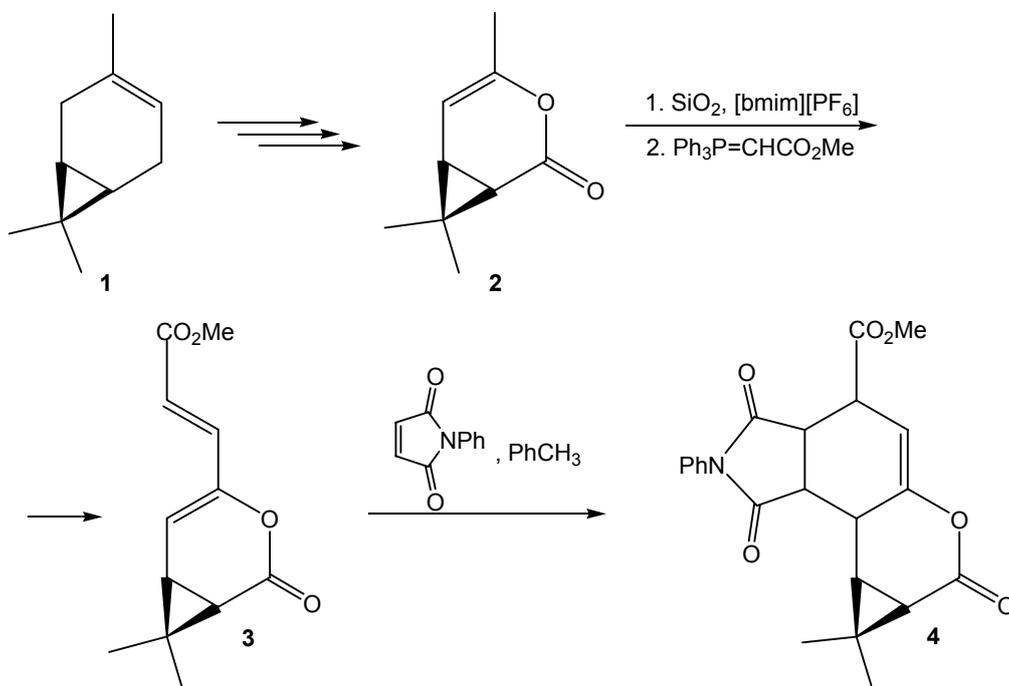
2. Карпов М.В., Храмыхин А.В., Стадничук М.Д. // ЖОХ. 2005. Т. 75. Вып. 9. С. 1579.

**(+)-3-КАРЕН В СИНТЕЗЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Касрадзе В.Г., Салимова Е.В., Цыпышева И.П., Минилбаева А.В., Лобов А.Н.  
ИОХ УНЦ РАН, Уфа, Россия  
tsipisheva@anrb.lru

(+)-3-Карен, благодаря доступности в энантимерно чистом виде, широко используется в синтезе низкомолекулярных биорегуляторов, содержащих в своей структуре хиральный 1,3-дизамещенный 2,2-диметилциклопропановый фрагмент [1]. Кроме того, гетероциклические соединения, полученные на основе (+)-3-карена, применяются в качестве хиральных лигандов для асимметрического металлокомплексного катализа [1].

В продолжение исследований по разработке путей синтеза новых гетероциклических соединений, содержащих в структуре хиральный монотерпеновый фрагмент, диеноат (**3**), полученный на основе продукта последовательных окислительных трансформаций (+)-3-карена (**1**) [2, 3] – еноллактона кетокароновой кислоты, вовлекали в реакцию [4+2] циклоприсоединения с избытком N-фенилмалеинида. Реакцию проводили в кипящем толуоле. Выход целевого аддукта (**4**) после очистки колоночной хроматографией составил 87%.



Структура соединения **4** установлена на основании данных ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ . Отнесение сигналов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  проведено с использованием корреляционной спектроскопии ( $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY и  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -HETCOR).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта президента РФ для ведущих научных школ НШ-3756.2010.3 и программы Фундаментальных исследований президиума РАН №18.

1. F. Z. Macaev, A. V. Malkov. Use of monoterpenes, 3-carene and 2-carene, as synthons in the stereoselective synthesis of 2,2-dimethyl-1,3-disubstituted cyclopropanes. // Tetrahedron.– 2006.– Vol. 62.– No. 1.– P. 9.
2. Галин Ф.З., Куковинец О.С., Шерешовец В.В., Сафиуллин Р.Л., Куковинец А.Г., Кабальнова Н.Н., Касрадзе В.Г., Зарипов Р.Н., Каргапольцева Т.А., Кашина Ю.А., Толстикова Г.А. // ЖОрХ. – 1996. - Т. 32. – Вып. 10. - С. 1482.
3. Касрадзе В.Г., Куковинец О.С., Салимова Е.В., Гилязетдинова И.И., Ханова М.Д., Лобов А.Н., Галин Ф.З. // ЖОрХ. – 2009. – Т. 45. – Вып. 7. - С. 1016.

## О ПРОДУКТАХ АЗИДОГАЛОГЕНИРОВАНИЯ, АЗИДОМЕРКУРИРОВАНИЯ И СУЛЬФОАМИДОГАЛОГЕНИРОВАНИЯ 1-ФЕНИЛТРИЦИКЛО[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]ГЕПТАНА

*Коровин Д.Ю.,<sup>1</sup> Васин В.А.,<sup>1</sup> Разин В.В.<sup>2</sup>*

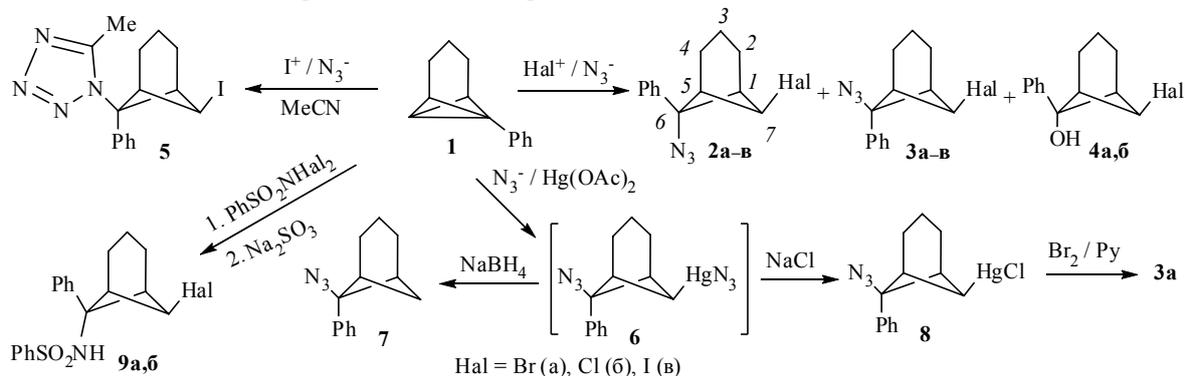
*1 - Мордовский государственный университет имени Н.П. Огарёва, г. Саранск, Россия;*

*2 - Санкт-Петербургский государственный университет;*

*orgchem@mrsu.ru*

В работах [1–5] было показано, что 1-фенилтрицикло[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]гептан **1**, являющийся благодаря сходству в строении центральной бициклобутановой связи C<sup>1</sup>–C<sup>7</sup> и π-связи C=C своеобразным аналогом стирола, легко вступает в реакции присоединения по мостиковой связи, инициируемые солями ртути или носителями электрофильного галогена. Нуклеофильная составляющая реагента может быть азотсодержащей функцией, и тогда открывается путь к синтезу 6-аминонорпинанов с фенильным заместителем в α-положении, а через них к норпинановым α-аминокислотам и другим бициклическим соединениям с фармакофорными группами.

Мы изучили возможность введения в норпинаны таким способом азидной и сульфонамидной функций. С этой целью было осуществлено азидогалогенирование углеводорода **1** с использованием *N*-галогенсукцинимидов в качестве источника Hal<sup>+</sup> и избытка NaN<sub>3</sub> как внешней нуклеофильной добавки, ср. [3, 4]. При проведении реакции с *N*-бромсукцинимидом в водном диоксане получены норпинановые моноаддукты **2а**, **3а** в соотношении 2.2 : 1 с примесью (40 %) известного [1] бромгидрина **4а**. В аналогичной реакции с *N*-хлорсукцинимидом образуются аддукты **2б**, **3б** в соотношении 2.7 : 1 с примесью (15 %) хлоргидрина **4б** [5]. Единственным продуктом взаимодействия соединения **1** с *N*-иодсукцинимидом в сухом ацетонитриле оказался тетразол **5**, очевидно, получившийся в процессе, одной из ключевых стадий которого является реакция Риттера, ср. [2]. Присоединение же к трициклогептану **1** IN<sub>3</sub>, генерированного при действии монохлорида иода на суспензию NaN<sub>3</sub> в ацетонитриле, дало смесь норпинанов **2в** и **3в** в соотношении 1 : 2.9.



Азидомеркурирование углеводорода **1** в водном ТГФ с использованием ацетата ртути (II) и добавки трехкратного избытка NaN<sub>3</sub> с последующим демеркурированием промежуточного соединения **6** борогидридом натрия *in situ* привело к норпинану **7**. Действием на меркуразид **6** насыщенного раствора NaCl был получен норпинан **8**, который при бромировании элементарным бромом в сухом пиридине превращён в бромазид **3а**.

Взаимодействие трициклогептана **1** с *N,N*-дигалогенбензолсульфонамидами в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> при 0 °C и последующая обработка реакционной смеси 5%-ным раствором Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> привели к норпинанам **9а,б**, происхождение которых согласуется с ионным (электрофильным по галогену) механизмом присоединения.

Все продукты выделены в индивидуальном виде. Их строение подтверждается данными ИК, ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C спектроскопии. Отнесение конфигурации при C<sup>6</sup> произведено по спектрам ЯМР <sup>1</sup>H с учётом экранирующего влияния на атом N<sup>3</sup> 6-*эндо*-ориентированного фенильного кольца и отсутствия такого влияния при его 6-*экзо*-ориентации. Конфигурация при C<sup>7</sup> следует из анализа мультиплетности сигнала атома *анти*-H<sup>7</sup>, основанного на известных спектрально-структурных корреляциях в ряду 6,7-замещённых бицикло[3.1.1]гептанов.

Таким образом, осуществленные нами превращения по своей регио- и стереоселективности полностью соответствуют другим реакциям электрофильного галогенирования и сольвомеркурирования углеводорода **1** и служат удобным способом получения неизвестных ранее норпинанов с азотсодержащими функциями.

1. Разин В. В., Задонская Н. Ю., Шамурзаев Х. Т., *ЖОрХ*, **1991**, 27, 1253.
2. Gerstner E., Kemmer R., Christl M., *Chem. Ber.* **1994**, 127, 381.
3. Васин В. А., Семёнов А. В., Разин В. В., *ЖОрХ*. **2004**, 40, 1647.
4. Разин В.В., Макарычев Ю.А., Золотарёв Р.Н., Васин В.А., Hennig L., Baldamus J. *ЖОрХ*. **2007**, 43, 822.
5. Васин В.А., Семёнов А.В., Разин В.В. *Известия РАН. Серия химическая*. **2005**, 54, 457.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОСНОВАНИЙ ШИФФА С ЕНАМИНАМИ РЯДА 3,3-ДИМЕТИЛ-3,4-ДИГИДРОИЗОХИНОЛИНА

Крайнова Г.Ф.,<sup>1</sup> Каракулова В.Л.,<sup>2</sup> Глушков В.А.<sup>1</sup>

1 - ИТХ УрОРАН

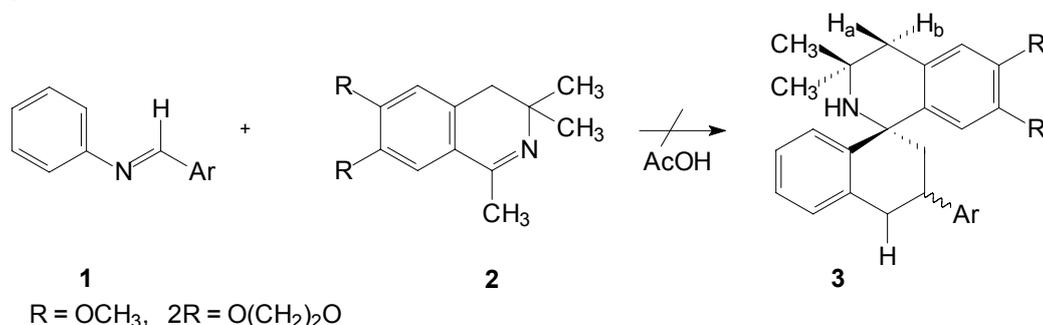
2 - ПГУ

Gulja.perm@mail.ru

Реакция оснований Шиффа с электроно-обогащенными олефинами (реакция Поварова) является универсальным инструментом в создании конденсированных гетероциклических систем, имеющих в своей основе хинолиновое ядро. Особый интерес представляют реакции оснований Шиффа с енаминами, поскольку приводят к физиологически активным алкалоидам ряда мартинеллина. Структура продуктов, образующихся при этом, зависит от типа енамина (вторичный, третичный) и от условий проведения реакций, причем возможно как отщепление остатка енамина, так и его сохранение в молекуле с образованием своеобразных спиро-продуктов.

Целью работы было получить из оснований Шиффа **1** и енаминов ряда 3,4-дигидроизохинолина **2** спиросоединения **3** по схеме 1. Известно, что 1-метил-3,4-дигидроизохинолины, хотя и существуют в таутомерной форме имина, реагируют исключительно как ярко выраженные енамины.

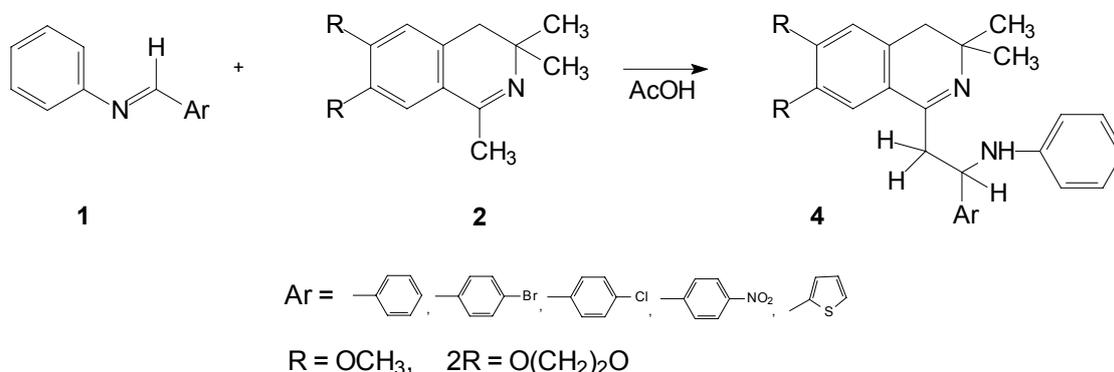
Схема 1:



Реакцию проводили в ледяной уксусной кислоте при комнатной температуре в течение 12 часов.

К сожалению, реакция не доходит до стадии циклизации, а останавливается на стадии присоединения оснований Шиффа к енамину (схема 2). С спектре ЯМР <sup>1</sup>H отсутствует расщепление сигналов протонов H<sub>a</sub> и H<sub>b</sub> CH<sub>2</sub> группы изохинолинового кольца, а также отсутствует расщепление двух метильных групп, которое наблюдалось бы в структуре **3**, имеющей асимметрический спиро-атом углерода. В качестве катализатора конденсации испытывали также InCl<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>COOH и BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>, однако это не привело к образованию спиросоединений **3**.

Схема 2:



Полученные соединения **4** были очищены методом колоночной хроматографии на силикагеле. Они представляют собой густые маслянистые жидкости либо аморфные вещества бледно-желтого цвета. Их ИК спектры содержат полосы колебаний групп NH 3320-3370, C-O-C<sub>as</sub> 1270 и C-O-C<sub>s</sub> 1050-1070 см<sup>-1</sup>. В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H имеются характеристические дублеты дублетов диастереотопных протонов α CH<sub>2</sub> группы в области δ 2,7 и 3,2 м.д. Протонные группы CHN проявляются как мультиплет в области δ 4,4 – 4,5 м.д.; N-H – в области 5,2 – 5,4 м.д. в виде уширенного синглета.

## НЕЭМПИРИЧЕСКОЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ КЛАССИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ АЦЕТИЛЕНА В СРЕДЕ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА. ЭТИНИЛИРОВАНИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА АЦЕТИЛЕНОМ

*Кэмпф Н.В., Ларионова Е.Ю.*

*Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия  
nvs-84@mail.ru*

Для газовой фазы (MP2/6-311++G\*\*//V3LYP/6-31+G\*), а также с учетом влияния растворителя диметилсульфоксида (ДМСО) в рамках континуальной модели исследован механизм реакции этинилирования формальдегида.



Рассмотрены процессы образования аниона пропаргилового спирта  $[\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}]^-$  при взаимодействии формальдегида со свободным этинид-ионом, этинидом калия, а также в системе, содержащей одновременно формальдегид, ацетилен и недиссоциированный KOH.

Тепловой эффект  $\Delta H$  реакции этинилирования формальдегида полученные для газовой фазы и раствора ДМСО близки по значению и составляют  $-13,8$  и  $-11,8$  ккал/моль, соответственно. При протекании реакции по анионному механизму ее ключевой стадией является присоединение этинид-иона к молекуле формальдегида. Для газовой фазы тепловой эффект этой стадии реакции составляет  $\Delta H = -21,1$  ккал/моль и мало меняется при переходе к раствору ДМСО ( $\Delta H = -20,0$  ккал/моль). На первой стадии реакции образуется устойчивый комплекс этинид-иона с молекулой формальдегида  $[\text{H}_2\text{CO}\cdot\text{HCC}]^-$ . Энергия образования  $\text{H}_2\text{CO}\cdot[\text{HCC}]^-$   $-9,8$  ккал/моль в газовой фазе, а для раствора ДМСО близка к энергии сольватированных  $[\text{HCC}]^-$  и  $\text{H}_2\text{CO}$ . Дальнейшее присоединение этинид-иона к молекуле формальдегида в газовой фазе и растворе ДМСО происходит с малыми активационными барьерами в  $2,6$  и  $1,3$  ккал/моль соответственно.

В газовой фазе и растворе ДМСО рассмотрено взаимодействие молекулы формальдегида с ацетиленидом калия. Метод RHF/6-31+G\* предсказывает на первом этапе реакции образование устойчивого ( $12,5$  ккал/моль) комплекса  $\text{H}_2\text{CO}\cdot\text{HCC}$ . Далее молекула формальдегида без активационного барьера присоединяется к молекуле ацетиленид калия с образованием калиевой соли пропаргилового спирта  $\text{HCC}-\text{CH}_2\text{OK}$ , обеспечивая понижение энергии  $\Delta H = -29,4$  ккал/моль. В приближении V3LYP/6-31+G\* как в газовой фазе, так и с учетом влияния растворителя конечной калиевой соли пропаргилового спирта соответствует единственный минимум на потенциальной поверхности, тепловой эффект в растворе (MP2/6-311++G\*\*//V3LYP/6-31+G\*)  $\Delta H = -18,6$  ккал/моль. Таким образом, взаимодействие молекулы формальдегида с недиссоциированным ацетиленидом калия в ДМСО приводит к образованию  $\text{HCC}-\text{CH}_2\text{OK}$  без активационного барьера и сопровождается значительным тепловым эффектом.

Взаимодействие молекулы ацетилена с недиссоциированной молекулой KOH приводит к образованию устойчивого в газовой фазе и растворе комплекса ацетиленид калия с молекулой воды, которое сопровождается понижением энергии системы относительно исходных  $\text{C}_2\text{H}_2$  и KOH на  $10,7$  ккал/моль в случае газовой фазы и  $5,0$  ккал/моль с учетом эффектов растворителя. Взаимодействие комплекса  $\text{HCC}\cdot\text{H}_2\text{O}$  с молекулой  $\text{H}_2\text{CO}$  приводит к дальнейшему понижению энергии системы. В приближении RHF/6-31+G\* для газовой фазы на ППЭ зафиксирован минимум, соответствующий предреакционному комплексу  $\text{HCC}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{H}_2\text{CO}$ , который с барьером не превосходящим  $1,0$  ккал/моль перегруппировывается в комплекс проп-2-ин-1-олята калия с молекулой воды для газовой фазы и раствора ДМСО. В растворе ДМСО образование данного комплекса сопровождается существенным понижением энергии  $\Delta H = -25,3$  ккал/моль относительно исходных KOH,  $\text{C}_2\text{H}_2$  и  $\text{H}_2\text{CO}$ .

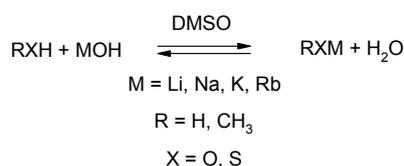
В качестве протонирующего агента может выступать присутствующая в координационной сфере катиона калия молекула воды, и в результате переноса протона регенерируется молекула гидроксида калия. Другим донором протона может служить очередная молекула ацетилена, кислотность которого в ДМСО сравнима с кислотностью воды. Таким образом, весь реакционный цикл этинилирования формальдегида может осуществляться в координационной сфере щелочного металла, представляя собой особую разновидность металлокомплексного катализа.

Работа выполнена под руководством профессора, д.х.н., Н.М. Витковской, профессора, д.х.н. В.Б. Кобычева, академика, д.х.н. Б.А. Трофимова, поддержке РФФИ (№ 09-03-00618-а) и поддержке Иркутского государственного университета (индивидуальный исследовательский грант № 111-09-003/А5).

## НЕЭМПИРИЧЕСКОЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ АНИОННЫХ НУКЛЕОФИЛОВ В КООРДИНАЦИОННОЙ СФЕРЕ ГИДРОКСИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ MOH (M = Li, Na, K, Rb) В СРЕДЕ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА

*Ларионова Е.Ю., Скитневская А.Д., Кэмпф Н.В., Пивоварова С.А.*  
ФГОУ ВПО Иркутский государственный университет, г. Иркутск, Россия  
lari555@mail.ru

Для газовой фазы в рамках (MP2/6-311++G\*\*//RHF/6-31+G\*, MP2/6-311++G\*\*//B3LYP/6-31+G\*, MP2/6-31+G\*\*//B3LYP/Lan12dz) и с учетом растворителя в рамках континуальной модели исследовано образование нуклеофильных анионных частиц с участием недиссоциированной молекулы гидроксида щелочного металла MOH (M = Li, Na, K, Rb).

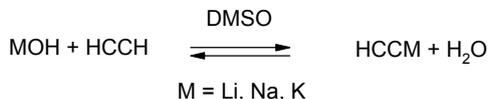


Сравнительный анализ сечений поверхностей потенциальной энергии взаимодействия молекулы щелочи с молекулами воды и сероводорода в системе KOH/DMCO показывает, что перенос протона от обоих нуклеофилов к гидроксильному кислороду щелочи осуществляется без активационного барьера. В случае H<sub>2</sub>O это соответствует двум эквивалентным комплексам KOH·H<sub>2</sub>O, легко обменивающимся протоном. В случае H<sub>2</sub>S единственной устойчивой структурой и в газовой фазе, и в растворе DMCO является образующийся комплекс KSH·H<sub>2</sub>O.

Взаимодействие CH<sub>3</sub>OH и MOH в газовой фазе (M = Li, Na, K, Rb) и растворе DMCO (M = Li, Na, K) приводит к образованию устойчивых комплексов CH<sub>3</sub>OH·MOH и CH<sub>3</sub>OM·H<sub>2</sub>O, между которыми наблюдается подвижное равновесие, незначительно смещенное в сторону образования комплекса щелочи с молекулой метанола. Наибольшую устойчивость по отношению к диссоциации проявляют комплексы рубидия и калия. Перенос протона от молекулы спирта к гидроксиду щелочного металла в системе MOH/DMCO/CH<sub>3</sub>OH, для всех катионов щелочных металлов (M = Li, Na, K, Rb) осуществляется без активационного барьера.

Для системы с метилтиолом MOH/CH<sub>3</sub>SH в газовой фазе (M = Li, Na, K, Rb) и растворе диметилсульфоксида (M = Li, Na, K) минимума, соответствующего комплексу метилтиола с гидроксидом щелочного металла CH<sub>3</sub>SH·MOH, не обнаружено. На поверхности потенциальной энергии найден только минимум, соответствующий комплексу метилсульфида щелочного металла с молекулой воды CH<sub>3</sub>SM·H<sub>2</sub>O, (M = Li, Na, K, Rb).

Исследование образования этинидов щелочных металлов показывает, что в растворе DMCO из всех рассмотренных комплексов ацетилена с гидроксидами щелочных металлов C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>·MOH (M = Li, Na, K) термодинамически стабильным является только комплекс с KOH.



Из всего рассмотренного ряда гидроксидов металлов образование этинида щелочного металла в растворе термодинамически выгодно только в системе с гидроксидом калия. Дальнейшие взаимодействия этинид-иона могут осуществляться в системах HССК·НОН.

Исследованные превращения указывают на существование канала образования активных нуклеофильных частиц при непосредственном взаимодействии реагентов с недиссоциированными молекулами щелочи, альтернативного традиционно рассматриваемому механизму формирования анионных нуклеофилов при взаимодействии с сольватированными в DMCO гидроксид-ионами. Учитывая слабую растворимость и малую степень диссоциации щелочей в DMCO, рассматриваемый канал превращения представляется более предпочтительным, поскольку способен обеспечить более высокие концентрации активных нуклеофильных частиц. Это дает основания для исследования процессов винилирования и этилирования непосредственно в координационной сфере недиссоциированных MOH.

*Работа выполнена под руководством профессора, д.х.н., Н.М. Витковской, профессора, д.х.н. В.Б. Кобычева, академика, д.х.н. Б.А. Трофимова и поддержке РФФИ (проект № 06-03-32397а и № 09-03-00618а).*

## НЕЭМПИРИЧЕСКОЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ БЛИЖНИХ СОЛЬВАТНЫХ ОБОЛОЧЕК В СИСТЕМЕ МОН·NDMSO (N = 1, 5; M = Na, K, Rb)

*Ларионова Е.Ю., Кэмпф Н.В., Пивоварова С.А.*

*ФГОУ ВПО Иркутский государственный университет, г. Иркутск, Россия  
lari555@mail.ru*

В рамках подхода B3LYP с использованием модельного потенциала Los Alamos и базиса LANL2dz для атомов щелочных металлов и полноэлектронного базиса 6-31G\* на остальных атомах проведена оптимизация геометрических параметров и оценка колебательных поправок для систем МОН·DMSO (M = Na, K, Rb). Далее полная энергия уточнялась в рамках метода MP2 для того же базиса, а также с использованием поляризованного валентно-трехэкспонентного базиса SandlejVTZ.

Показано, что комплексы МОН·DMSO могут существовать в двух конформациях **1** и **2**, в которых катион щелочного металла координируется по кислородному атому ДМСО, а гидроксид-ион может взаимодействовать с протоном одной или двух метильных групп молекулы растворителя. Второй тип координации термодинамически предпочтительнее первого (таблица 1).

Таблица 1

Энтальпии образования ΔH, ккал/моль в комплексах МОН·DMSO (M=Na, K, Rb)

Метод, базис Тип координации	ΔE					
	Na		K		Rb	
	1	2	1	2	1	2
MP2/6-31+G**/B3LYP/Lanl2dz	-31,1	-35,6	-26,9	-32,4	-26,4	-31,8
MP2/SandleypVTZ//B3LYP/Lanl2dz	-30,7	-34,8	-26,4	-29,7	-24,0	-27,0

Наиболее устойчивый комплекс с молекулой ДМСО образует NaOH, а наименее устойчив комплекс RbOH. Координация даже одной молекулы ДМСО приводит к увеличению длины связи M–O. В комплексе **2** RbOH это увеличение максимально и достигает 0,135 Å; менее всего этот эффект выражен в случае NaOH (0,081 Å).

С использованием тех же подходов были исследованы комплексы МОН·5DMSO (M = K, Rb). Средние энергии связывания, приходящиеся на одну молекулу растворителя в комплексах МОН·5DMSO, близки для калия и рубидия (-22,6 и -21,8 ккал/моль, соответственно). Расстояние M–O по сравнению с изолированной молекулой щелочи увеличилась на 0,215 Å для KOH и на 0,214 Å для RbOH. Интересной особенностью комплексов МОН·5DMSO является предпочтительная ориентация одной из молекул растворителя, координированной атомом серы к атому щелочного металла. Такая координация обычно характерна для комплексов ДМСО с переходными металлами. Расстояния S–K и S–Rb составляют при этом 3,454 Å и 3,733 Å, соответственно. Стабилизация такой системы достигается за счет взаимодействия «перевернутой» молекулы растворителя с двумя ближайшими соседями по окружению.

Ранее в рамках подходов MP2/6-31++G\*\*//B3LYP/6-31G\* для газовой фазы были найдены оптимальные структуры и изучено геометрическое строение комплексов МОН·nDMSO (n = 1–5, M = Li, Na, K). Показано, что наращивание числа молекул ДМСО в комплексе с гидроксидными щелочными металлами приводит к уменьшению энергии связывания с каждой следующей молекулой ДМСО, из-за отталкивания молекул ДМСО друг от друга. Этот эффект проявляется уже для трех молекул растворителя. В системе RbOH·5DMSO в рамках метода MP2/6-31+G\*\*/B3LYP/Lanl2dz энергия отталкивания трех экваториальных лигандов составляет 5,2 ккал/моль, тогда как энергия системы из трех молекул ДМСО, включающая молекулу, координированную к атому рубидия атомом серы, и двух ее ближайших соседей при сохранении такого же, как в комплексе, взаимного расположения на -17,4 ккал/моль ниже суммарной энергии трех изолированных молекул диметилсульфоксида. Образование такой устойчивой структуры энергетически существенно предпочтительнее формирования комплекса, в котором все молекулы ДМСО координированы к атому металла своими кислородными атомами. Так, в случае KOH·5DMSO эта предпочтительность оценена в 9,4 ккал/моль.

Для всех исследованных комплексов гидроксидов щелочных металлов характерна концентрация молекул растворителя вблизи катиона металла, тогда как гидроксильная группа, связь которой с катионным центром ослабевает по мере накопления молекул растворителя, остается доступной для атаки. При этом свойства молекул гидроксидов калия и рубидия в окружении диметилсульфоксида сходны: энергия образования комплексов МОН·DMSO увеличивается в ряду Rb = K < Na, увеличение расстояния M–O при комплексообразовании изменяется в порядке: Rb = K > Na, а скорость реакции винилирования падает в том же ряду.

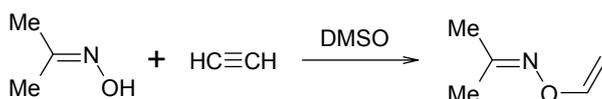
*Работа выполнена под руководством профессора, д.х.н., Н.М. Витковской, профессора, д.х.н. В.Б. Кобычева, академика, д.х.н. Б.А. Трофимова и поддержке РФФИ (проект № 06-03-32397а и № 09-03-00618а).*

## НЕЭМПИРИЧЕСКОЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ВИНИЛИРОВАНИЯ АЦЕТОКСИМА АЦЕТИЛЕНОМ

*Ларионова Е.Ю., Орел В.Б., Миряшкина З.Н.*

*ФГОУ ВПО Иркутский государственный университет, г. Иркутск, Россия  
lari555@mail.ru*

Для газовой фазы (MP2/6-311++G\*\*//B3LYP/6-31+G\*), а также с учетом влияния растворителя диметилсульфоксида (ДМСО) в рамках континуальной модели исследованы геометрическое строение ацетоксима, *O*-винилацетоксима, их анионов, а также термодинамические и кинетические характеристики реакции винилирования ацетоксима ацетиленом.



Получено, что молекуле ацетоксима соответствует две устойчивые конформации по отношению к вращению вокруг связи N—O: синперипланарная (*SP*) и антиперипланарная (*AP*). Последняя термодинамически более устойчива на 6,7 ккал/моль в газовой фазе, в растворе ДМСО различие в энергиях *SP* и *AP* форм уменьшается до 1,7 ккал/моль.

Рассчитанная энергия отрыва протона от оксимной группы *AP* конформера, составляет 365,9 ккал/моль, что хорошо согласуется с экспериментальными данными (366,0±2,2 ккал/моль). Полученное в этом же приближении, значение  $pK_a = 24,5$  в растворе ДМСО также близко к экспериментальному ( $pK_a = 25,6$ ).

Атака молекулы ацетилена анионами ацетоксима приводит к образованию изомерных анионов винилацетоксимов *E*- и *Z*-строения. В газовой фазе анионы *Z*-строения имеют две устойчивые конформации, относительно образующейся связи O—C: *AP* и *AC*. С учетом эффектов сольватации устойчивым оказывается только *AP* конформер. В случае аниона *E*-винилацетоксима термодинамически наиболее стабильным является конформер *AP* строения и в газовой фазе, и растворе ДМСО.

На первой стадии реакции присоединения ацетоксима к ацетилену образуется устойчивый относительно диссоциации на исходные реагенты предреакционный комплекс  $[(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{N}-\text{O}\cdots\text{HCCH}]^-$ , с энергией образования -13,5 ккал/моль для газовой фазы и -4,1 ккал/моль в растворе ДМСО. В предреакционном комплексе молекула ацетилена координирована одним из атомов водорода по атому кислорода оксимной группы. Превращение предреакционного комплекса в анионы *E*- и *Z*-винилацетоксимов связано с прохождением реакционной системы через переходные состояния *E*- и *Z*-строения. Образование *E*-анионов связано с более низким активационным барьером  $\Delta E^\ddagger$ , как в газовой фазе (20,4 ккал/моль для *AP* конформера и 21,2 ккал/моль для *SP* конформера) так и в растворе ДМСО (14,4 и 16,2 ккал/моль, соответственно). Образование *Z*-аниона сопряжено с более высоким активационным барьером, который в газовой фазе составляет 27,1 ккал/моль для *AP* конформера и 27,6 ккал/моль для *AC* конформера. Образование единственного присутствующего в растворе ДМСО *Z*-аниона винилацетоксима *AP* строения требует активационного барьера в 22,5 ккал/моль.

Образующиеся в результате реакции *E*-анионы термодинамически и кинетически неустойчивы, барьер их распада на исходные кетоксимат-анион и молекулу ацетилена составляет лишь 1 ккал/моль в газовой фазе и 1,38 ккал/моль в растворе. Значительно более устойчивыми по отношению к такому распаду оказываются анионы *Z*-винилацетоксимов. Для них активационный барьер обратной реакции в газе оценен в 7,13 ккал/моль для *AP* конформера, 6,54 ккал/моль для *AC* конформера. В растворе ДМСО для *AP* конформации этот барьер составляет 8,75 ккал/моль.

Протонирование изомерных анионов *E*- и *Z*-винилацетоксимов приводит к образованию винилацетоксима, существующего относительно связи O—C в виде двух устойчивых конформеров: *SP* и *AP*, относительные энергии образования которых близки между собой. *AP* конформер термодинамически устойчивее *SP* структуры на 0,3 ккал/моль в газе и 0,1 ккал/моль в растворе ДМСО.

В целом реакция винилирования ацетоксима экзотермична, рассчитанный общий тепловой эффект реакции  $\Delta H$  в газовой фазе и растворе ДМСО составляет -26,14 и -24,21 ккал/моль, соответственно.

Работа выполнена под руководством профессора, д.х.н., Н.М. Витковской, профессора, д.х.н. В.Б. Кобычева, академика, д.х.н. Б.А. Трофимова и поддержке РФФИ (проект № 09-03-00618а).

## КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ПАЛЛАДИЕМ СОЧЕТАНИЕ ТЕТРААЛКИНИЛИДОВ ОЛОВА С АРИЛИОДИДАМИ

*Левашов А.С., Андреев А.А., Коншин В.В.*

*ГОУ ВПО Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия  
organotin@mail.ru*

Кросс-сочетание оловоорганических соединений с арил(алкенил) галогенидами, катализируемое палладием, является одним из наиболее универсальных методов создания углерод-углеродной связи, характеризующийся высокой селективностью [1].

Открытая Джоном Стилле в 80-х годах XX века реакция алкинилирования органических субстратов под действием алкинилидов триалкилолова, в последующие годы широко использовалась в синтезе большого ряда природных соединений, биологически активных веществ, модельных соединений для решения задач супрамолекулярной химии. Одним из основных преимуществ данного метода алкинилирования является высокая толерантность процесса к большому числу функциональных групп, как субстрата, так и реагента [2]. Однако у синтетического использования данной реакции есть и серьезные препятствия, присущие использованию алкинилидов триалкилолова, прежде всего – их высокая токсичность, в ряде случаев превышающая токсичность цианидов. Неудобством при использовании в синтезе является и большая молекулярная масса реагента относительно массы фрагмента, вносимого этим реагентом. Этих недостатков лишены оловоорганические реагенты, содержащие более одного алкинильного фрагмента в молекуле. Наиболее привлекательными в синтетическом плане здесь, безусловно, являются тетраалкинилиды олова.

Ранее нами был предложен удобный метод синтеза тетраалкинилидов олова, заключающийся во взаимодействии тетрагалогенидов олова с 1-алкинами в присутствии галогенидов цинка и органического основания – алифатического амина. Во всех случаях было отмечено образование продуктов исчерпывающего алкинилирования [3]. Реакция протекает в среде ароматических углеводов при комнатной температуре с выходами до 85 %.

Нами исследовано взаимодействие тетраалкинилидов олова с иодаренами в присутствии палладиевого катализатора. Установлено, что алкинилирование протекает по схеме:



X = NO<sub>2</sub>, Me; kat = Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Pd(bbn)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

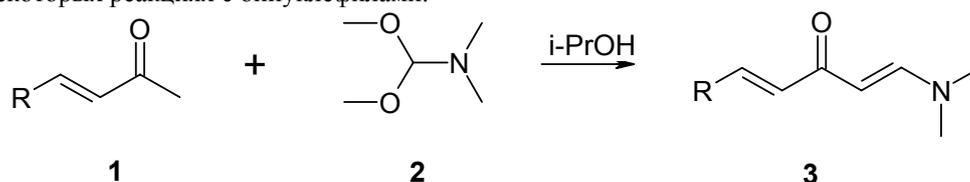
Выход продукта сочетания зависит от ряда факторов. Реакция практически не протекает в среде эфиров и ароматических углеводов. Количественные выходы продукта достигаются при использовании в качестве растворителя третичного амина. В среде вторичных аминов выход диарилацетиленов снижается до 40%. Взаимодействие протекает при катализе соединениями Pd<sup>2+</sup>, причем дихлорид бис(трифенилфосфин)палладия обладает большей активностью по сравнению с дихлоридом бис(бензонитрил)палладия и ряда аналогичных соединений. Присутствие в реакционной смеси избыточного количества фосфорфорсодержащего лиганда препятствует протеканию процесса алкинилирования.

1. Shirakawa E., Niyama T.. J. Organomet. Chem.-1999.-Vol. 576.-p.169.
2. Scrivanti A., Matteoli U., Beghetto V., Antonaroli S., Crociani B. Tetrahedron.-2002.-Vol.58.-p.6881.
3. Патент РФ № 2317993.

## НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ АЗАГЕТЕРОЦИКЛОВ С ЭКЗОЦИКЛИЧЕСКИМИ КРАТНЫМИ СВЯЗЯМИ

*Левина А.М., Романов П.С., Чувашилев А.С., Перепонова А.Б., Шихалиев Х.С.*  
 Воронежский Государственный Университет, Воронеж, Россия  
 levina\_anna\_vrn@mail.ru

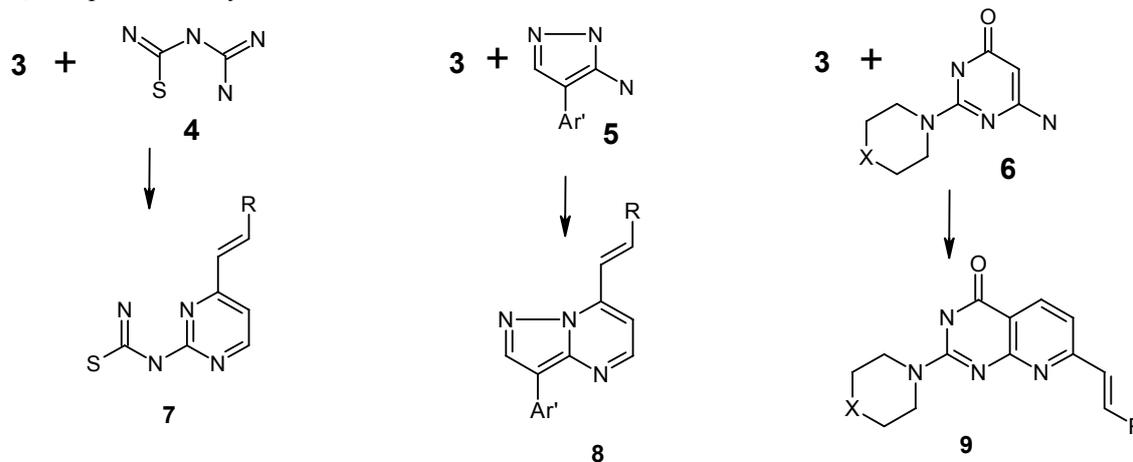
Ранее описаны возможности построения азагетероциклов на основе взаимодействия непредельных карбонильных соединений с бинуклеофильными реагентами. С другой стороны, в работах [1-3] показана возможность использования диметиламинотметиленовых производных кетонов в синтезе гетероциклов. В настоящей работе исследована возможность получения полиэлектрофильных соединений и изучены их свойства в некоторых реакциях с бинуклефилами.



R=Ar, PhCH=CH

При взаимодействии непредельных кетонов **1** с ДМАДМФ **2** нами были получены несимметричные  $\alpha,\beta$ -непрядельные карбонильные соединения **3** в которых содержится две пары электрофильных центров.

Нами исследовано взаимодействие **3** с различными диэлектрофилами (гуанилтиомочевина **4**, 3(5)-аминопирозол **5**, 6-аминопиримидиноны **6**). Показано, что в результате образуются азагетероциклы различного строения, содержащие одну или несколько экзоциклических двойных связей.



R=Ar, PhCH=CH

X=O, CH<sub>2</sub>

Строение всех полученных соединений доказано методом ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии, масс-спектрометрии и данными элементного анализа.

1. Граник В.Г. Ацетали амидов и лактамов (монография) / В.Г.Граник. - М.: Вузовская книга, 2008. - 584 с..
2. Abdulla R.F., Brinkmeyer R.S. The chemistry of formamide acetals. Tetrahedron. 1979. Vol. 35. p.1675-1735
3. Abu-Shanab F.A., Sherif S.M., Mousa S.A.S. Dimethylformamide Dimethyl Acetal as a Building Block in Heterocyclic Synthesis. Journal of Heterocyclic Chemistry. 2009. Vol. 46. p.801-827

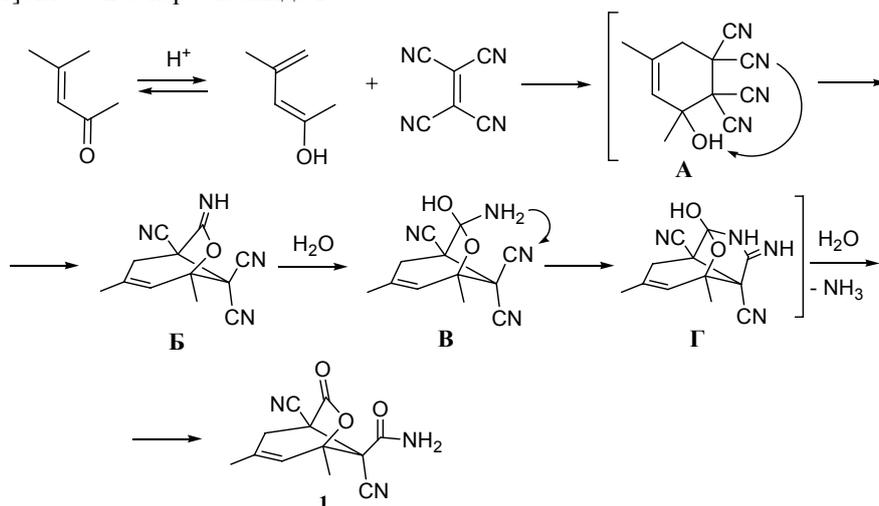
## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЕТРАЦИАНОЭТИЛЕНА С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ КЕТОНАМИ В ИЗБЫТКЕ ГАЛОГЕНОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ НА ПРИМЕРЕ ОКИСИ МЕЗИТИЛА

*Липин К.В., Липовская И.В., Еремкин А.В., Ершов О.В.*

*Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, Чебоксары, Россия  
lipinkost@mail.ru*

Из ранее опубликованных работ известно, что тетрацианоэтилен реагирует с кетонами, в том числе и с окисью мезитила, в условиях кислотного катализа с образованием 4-оксоалкан-1,1,2,2-тетракарбонитрилов [1,2]. В свою очередь,  $\alpha,\beta$ -непредельные карбонильные соединения енолизируются в кислых средах, образуя диены, способные вступать в реакции 4+2 циклоприсоединения, а тетрацианоэтилен является одним из самых реакционноспособных диенофилов, что указывает на возможность осуществления диенового синтеза. Стоит отметить, что ранее удалось вовлечь тетрацианоэтилен в реакцию Дильса-Альдера, проведением синтеза с использованием  $\alpha,\beta$ -непредельных альдегидов [3].

Как уже было сказано выше, тетрацианоэтилен при взаимодействии с окисью мезитила в условиях катализа соляной кислотой образует 6-метил-4-оксогепт-5-ен-1,1,2,2-тетракарбонитрил [1,2] и, поэтому мы решили провести данное взаимодействие не с каталитическим количеством хлороводородной кислоты, а с ее избытком. Обнаружено, что в данном случае реакция заканчивается на образовании 3,5-диметил-7-оксо-1,8-дициано-6-оксабицикло[3.2.1]окт-3-ен-8-карбоксамид **1**.



Промежуточно образовавшийся циклогексен **A** после серии внутримолекулярных циклизаций превращается в конечный оксабицикл **1**. Стоит отметить, что при взаимодействии тетрацианоэтилена с  $\alpha,\beta$ -непредельными альдегидами реакция заканчивается на образовании оксабициклов, являющихся структурными аналогами предполагаемого нами интермедиата **B** [3]. По-видимому, дальнейшему протеканию реакции в данном случае способствует избыток галогеноводородной кислоты.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 10-03-97013-р\_поволжье\_a)

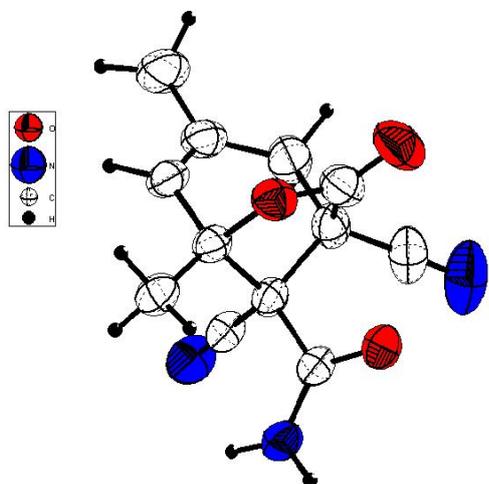


Рис. 1. Молекулярная структура соединения **1**

1. Ершов О.В., Швердов В.П., Насакин О.Е., Селюнина Е.В., Тихонова И.Г., Григорьев Д.В., Тафеенко В.А. Взаимодействие тетрацианоэтилена с  $\alpha,\beta$ -непредельными кетонами // ЖОрХ. 2000. Т. 36. Вып. 4. С. 617-618.
2. Sheverdov V.P., Ershov O.V., Nasakin O.E., Chernushkin A.N., Tafencko V.A., Firsang S.I. Reaction of  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketones with tetracyanoethylene // Tetrahedron. 2001. Vol.57. P.5815-5824.
3. Ershov O.V., Eremkin A.V., Kajukov Ya.S., Nasakin O.E., Tafencko V.A., Nurieva E.V. Interaction of tetracyanoethylene with  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes. Synthesis of 2,4-dialkyl-7-imino-6-oxabicyclo-[3.2.1]oct-3-ene-1,8,8-tricar-bonitriles // Tetrahedron Letters. 2007. Vol. 48. Issue 15. P. 2803-2806.

## [2,3]-СИГМАТРОПНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ CF<sub>3</sub>-СОДЕРЖАЩИХ ИЛИДОВ В СИНТЕЗЕ АЛЬФА-АМИНОКИСЛОТ И ИХ АНАЛОГОВ

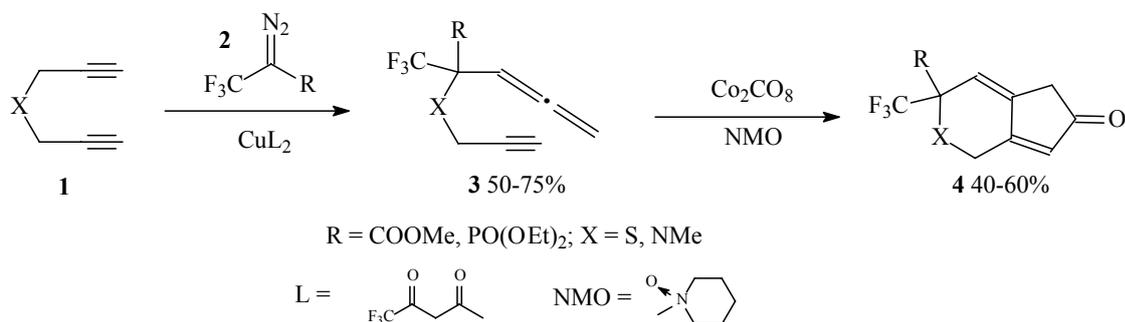
*Маилян А.К., Воробьева Д.В., Осипов С.Н.*

*Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, ул.Вавилова, 28, 119991, Москва, Россия  
dgan1986@mail.ru*

ключевые слова: диазосоединения, сигматропные перегруппировки, металлокатализ

Диазокарбонильные соединения являются уникальными синтонами в органическом синтезе. Их мягкое разложение под действием солей переходных металлов приводит к образованию высокореакционноспособных металлокарбеноидов, которые способны превращаться в соответствующие илиды в присутствии оснований Льюиса, таких как третичные амины, сульфиды и т.п. Образованные таким образом илиды легко подвергаются дальнейшим трансформациям в зависимости от природы заместителя у гетероатома, давая стабильные продукты.

Нами исследованы [2,3]-сигматропные перегруппировки пропаргилсодержащих илидов, образующихся из 3,3,3-трифтор-2-диазопропионата **2a** и 1-диазо-2,2,2-трифторэтилфосфоната **2b** при катализе комплексами меди (II) в присутствии дипропаргилметиламина или дипропаргилсульфида. В результате найдены оптимальные условия и катализаторы для эффективного протекания процесса и получен ряд новых функциональнозамещенных алленинов **3**.



Последние оказались эффективными объектами для дальнейших внутримолекулярных превращений. Так, нами исследована кобальт-катализируемая реакция Паусона-Кханда, что позволило получить недоступные ранее циклические производные аминокарбоновых и аминофосфоновых кислот, а также их тиоаналоги **4**.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 08-03-92504).*

## ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ОКИСЕЙ АЛКИЛЦИКЛОПЕНТЕНОВ НАД КАТАЛИЗАТОРОМ $Al_2O_3$

*Мамедов Ф.М., Алиева С.А., Мамедова Э.С., Дашдамирова А.А.  
Институт химических проблем им. акад. М.Ф.Нагиева НАН Азербайджана  
shamotapdiqov@mail.ru*

Циклические кетоны являются ценными мономерами малой химии. В развитых странах мира этот класс органических соединений используется в промышленном масштабе для производстве синтетических душистых соединений гидрожасминового ряда.

В ходе исследований с целью получения такого ценного мономера нами было установлено, что окиси четырех замещенных алкилциклоолефинов в присутствии гетерогенных катализаторов кислотной природы перегруппируясь, в основном могут привести к получению соответствующих циклических кетонов.

С этой целью нами исследованы реакции перегруппировки окисей 1-метил-, 1-этил- и 1-пропилциклопентенов над катализатором  $Al_2O_3$  марки АИ- $\gamma$ -формы. Перегруппировка изучалась в проточной системе, стационарном слое используемого катализатора.

Перед началом реакции гранулы  $Al_2O_3$  наполнялись в реактор и помещались в трубчатую электропечь. Реактором служила кварцовая трубка с внутренним диаметром 20-22 мм. Оксиды циклоолефинов подавались в реактор дозатором с заданной объемной скоростью, равной 0,5 час<sup>-1</sup>. Реакцию проводили в интервале температур 100-250<sup>0</sup>С. Продукты реакции после сушки анализировали на хроматографе «Цвет-100» пламенноионизационным детектором, используя в качестве неподвижной фазы дипонилфталат, нанесенный на хроматон-N-AW (с зернением 0,2-0,25 мм) в количестве 12% от массы носителя.

Результаты анализа реакции исходных окисей алкилциклопентенов над катализатором  $Al_2O_3$  при температуре 100-250<sup>0</sup>С показали, что основными продуктами перегруппировки являются соответствующие 2-алкилциклопентаноны со смесью алкилциклопентенолов, количество которых при 200<sup>0</sup>С составляло 72-73% и 27-28% соответственно при 100% конверсии.

Образование 2-алкилциклопентанонов из исходных окисей над катализатором  $Al_2O_3$  на примере оксида 1-метилциклопентена можно объяснить следующим образом: получая от катализатора протон, кислородный атом окисного кольца 1-метилциклопентена образует промежуточный активный оксониевый комплекс с раскрытием окисного кольца и образованием карбокатиона. Последний отдавая из  $\alpha$ -положения протон, перегруппировывается в промежуточный неустойчивый спирт, который изомеризуется в 2-метилциклопентанон.

## ПОЛУЧЕНИЕ МЕТИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА 3-МЕТИЛЦИКЛОПЕНТЕНА

*Мамедов Ф.М., Алиева С.А., Ахмедова Л.И., Надири М.И.*  
*Институт химических проблем им. акад. М.Ф.Нагиева НАН Азербайджана*  
*shamotapdiqov@mail.ru*

В последние годы на основе насыщенных полициклических углеводородов получены высокоэффективные и высококачественные плотные топлива для летательных аппаратов с гиперзвуковой скоростью.

Исходным сырьем для получения этих углеводородов являются циклодиены. Следовательно, исследования в области получения циклических диеновых углеводородов представляют большой теоретический и практический интерес. Проводимые десятилетние исследования нами показали, что исходным сырьем для получения циклодиенов являются соответствующие циклические эпоксиды. Имеются лишь незначительные литературные источники, освещающие эти вопросы.

В результате наших исследований было доказано, что оксиды циклоолефинов над гетерогенными катализаторами в зависимости от природы катализатора и строения оксидов при температуре 100-300<sup>0</sup>С изомеризуются либо в соответствующие насыщенные карбонильные соединения или в непредельные гидроксильные соединения. Последние с повышением температуры реакции от 250<sup>0</sup>С до 400<sup>0</sup>С дегидратируются в диеновые углеводороды.

Установлено, что для получения циклических диеновых углеводородов из соответствующих эпоксидов более благоприятно считается использование катализатора щелочной природы, а в качестве исходных оксидов, те у которых эпоксидное кольцо более удалено от радикала цикла. Для подтверждения этих выводов в настоящей работе представлены результаты исследований процесса превращения оксида 3-метилциклопентена в соответствующие диеновые углеводороды, в присутствии щелочного катализатора Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> с содержанием 0,5-1,0% LiOH, насыщенным на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> α-формы.

Было выявлено, что основными продуктами реакции превращения оксида 3-метил-циклопентена над катализатором Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> при температуре 150-300<sup>0</sup>С являются соответствующие непредельные спирты.

Найдено, что с повышением температуры реакции от 300 до 400<sup>0</sup>С и выше образующиеся при изомеризации окиси 3-метилциклопентена-метилциклопентенолы в условиях реакции полностью дегидратируются с образованием метилциклопентадиенов-1,3.

При оптимальных условиях реакции количество диена составило – 76-78,6%, при 100% конверсии.

## КАТИОННАЯ И РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛАРИЛПИРРОЛОВ

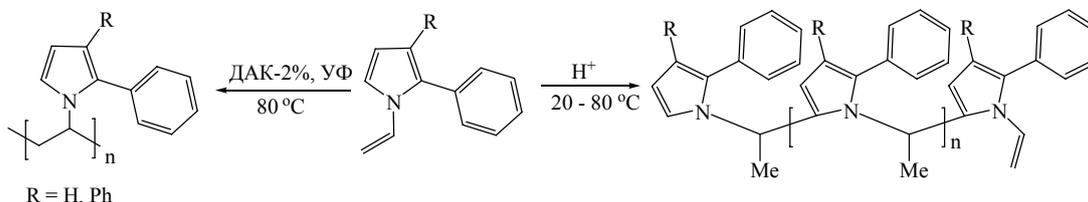
Маркова М.В., Морозова Л.В., Татарина И.В., Михалева А.И., Трофимов Б.А.  
Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук,  
Иркутск, Российская Федерация  
morozova@irioch.irk.ru

Полимеры N-винилпирролов и N-винилиндолов в последние десятилетия привлекают все большее внимание, так как обладают высоким оптическим поглощением и люминисценцией в видимой области [1] и некоторые из них запатентованы как перспективные проводящие электрохромные слои электрооптических устройств (тонкопленочных дисплеев, флуоресцентных сенсоров) [2].

Разработка эффективного одnoreакторного синтеза N-винилфенилпирролов из оксимов ациларенов и ацетилена (реакция Трофимова [3]) поставила N-винил-2-фенил- и N-винил-2,3-дифенилпирролы в ряд наиболее доступных мономеров.



С целью сравнительного изучения катионной и радикальной полимеризации N-винил-2-фенил- и N-винил-2,3-дифенилпирролов, исследования структуры и свойств полученных полимеров, включая электропроводность, парамагнетизм, оптические свойства и термическую стабильность, нами проведена полимеризация указанных мономеров. Установлено, что радикальная полимеризация (динитрил азобисизомасляной кислоты (ДАК), 0.5-2 мас%, 60-80°C, 1-40 ч) приводит к линейным растворимым в органических растворителях (бензол, ацетон, хлороформ) олигомерам с полиэтиленовыми звеньями в основной цепи и боковыми 2-фенил- и 2,3-дифенилпиррольными группами (выход до 92%, молекулярная масса 2500-4000).



В отличие от радикальных процессов, протекающих селективно по N-винильным группам, при катионной полимеризации ( $\text{Me}_3\text{SiCl}$ ,  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{WCl}_6$ ,  $\text{FeCl}_3$ , комплекс  $\text{LiBF}_4$ -диметоксиэтан, 1-2 мас%, 20-80°C, 24-72 ч) в формирование макромолекул вовлекаются и пиррольные кольца. В итоге образуются макромолекулы с чередующимися пиррольными и этилиденными звеньями в основной цепи с выходом до 63% (молекулярная масса 1400-1700), растворимые в органических растворителях (бензол, ацетон, хлороформ), строение подтверждено данными ИК-, ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопии.

При дифференциальном термическом анализе установлено, что олигомеры, полученные при катионной полимеризации более термостабильны, распад макромолекулы наблюдается в интервале 350 - 650°C, для олигомеров полученных с ДАК, распад макромолекулы происходит в интервале 310 - 530°C.

Олигомеры обоих типов парамагнитны, в спектрах ЭПР имеются интенсивные симметричные или слегка асимметричные синглеты, соответствующие достаточно высоким концентрациям неспаренных электронов порядка  $3.6 \cdot 10^{17}$  -  $8.7 \cdot 10^{17}$  сп/г. Они являются высокоомными органическими полупроводниками, обладающими электропроводностью  $10^{-13}$  -  $10^{-14}$  См/см, при допировании йодом -  $10^{-6}$  См/см.

УФ-спектры олигомеров в области  $\lambda > 210$  нм (ацетонитрил) состоят из двух полос поглощения в диапазонах 220 - 240 ( $\lambda_{\text{abs1}}$ ) и 260 - 290 нм ( $\lambda_{\text{abs2}}$ ). Исследованные олигомеры флуоресцируют в ближней УФ области спектра ( $\lambda$  355-363 нм, ацетонитрил), что делает их перспективными материалами для оптоэлектроники.

1. W. Wang, D. Yu, F. Tian, *Synthetic Metals* 158 (2008) 717.
2. Park J.-J., Choi B.-K., Noh T.-Y., Kwon O.-H., Kim M.-S., Kim Y.-J., Hyun S.-H. US Patent Application № 0185294. 2007.
3. Wang Z. In: *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*. Wiley: London. 2009. Pt 3. Paragraph 626.

**РАДИКАЛЬНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ФУЛЛЕРЕНА C<sub>60</sub>**

Медведева Н.А.,<sup>1</sup> Юмагулова Р.Х.,<sup>2</sup> Колесов С.В.<sup>2</sup>

1 - Башкирский Государственный Университет, г. Уфа, Россия

2 - ИОХ УНЦ РАН, г. Уфа, Россия

*jmagulova@anrb.ru*

Фуллерен C<sub>60</sub> как алкен с высоким электронным дефицитом способен вступать в различные реакции, характерные для ненасыщенных систем. Важным аспектом химии фуллеренов являются их радикальные реакции. При многократном присоединении свободных радикалов образуются стабильные фуллеренильные радикалы, строение которых зависит от природы атакующих частиц [1]. Реакция C<sub>60</sub> с бензильными, метильными, *трет*-бутильными и др. углеродцентрированными радикалами характеризуется высоким значением константы скорости ( $k \approx 10^8$ - $10^9$  л×моль<sup>-1</sup>×сек<sup>-1</sup>) [2]. Однако имеются сведения о незначительном выходе продуктов взаимодействия фуллерена с кислородцентрированными радикалами [3], а также о пассивности C<sub>60</sub> по отношению к RO<sub>2</sub> радикалам [4].

В полимеризационных системах фуллерен C<sub>60</sub> проявляет ингибирующее действие вследствие конкуренции с мономером за взаимодействие с первичными радикалами. В качестве инициаторов наиболее широко применяемыми в радикальной полимеризации являются пероксид бензоила (ПБ), дициклогексилпероксидкарбонат (ЦПК) и азодиизобутиронитрил (АИБН). Исследование особенностей реакции иницирующих радикалов с C<sub>60</sub> создает возможность оценить участие фуллерена в элементарных стадиях полимеризационного процесса. В работе [5] выделены и охарактеризованы продукты реакции с АИБН в *о*-ДХБ при 75°C.

Изучено взаимодействие C<sub>60</sub> с ПБ, ЦПК и АИБН в насыщенном толуольном растворе при мольном соотношении инициатор/фуллерен 5:1 соответственно при 60°C. Контроль реакции осуществлялся методом ВЭЖХ. Максимальный выход продукта достигается в течение 3 часов. Дальнейшее увеличение времени синтеза приводит к сложной смеси изомеров.

1. Туманский Б.Л. // *Изв. АН. Сер. хим.* 1996. №.10. С. 2396.
2. Morton J.R., Preston K.F., Krusic P.J., Hill S.A., Wasserman E. // *J. Phys. Chem.* 1992. V. 9. P. 3576.
3. Gan L., Huang S., Zhang X. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 2002. V. 124. P. 13385.
4. Булгаков Р.Г., Пономарева Ю.Г., Масленникова С.И., Невядовский Е.Ю., Антипина С.В. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2005. №.8. С.1808.
5. Ford W., Nishioka N. // *J. Org. Chem.* 1999. V. 64. P. 6257.

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ ФЕРРОЦЕНИЛФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА

*Морозова Л.В., Татарина И.В., Маркова М.В., Михалева А.И., Тарасова О.А., Трофимов Б.А.  
Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук,  
Иркутск, Российская Федерация  
inna@irioch.irk.ru*

Ферроценсодержащие полимеры являются объектами активного интереса исследователей в связи с поиском новых полупроводников, магнитных материалов для применения в устройствах записи и хранения информации, создания магнитных сенсоров, материалов для магнитной керамики [1, 2].

Полимеры ферроценилфенилацетилена до настоящего времени не были известны.

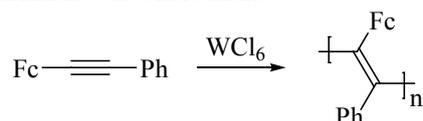
Ферроценилфенилацетилен нами синтезирован из ферроцена и фенилацетилена:



Ферроценилфенилацетилен при радикальном иницировании (динитрил азобисизомаляной кислоты, УФ-облучение) практически не полимеризуется, выход полимеров не превышает 5%, при этом они полностью сшиты.

В условиях катионной полимеризации ( $\text{WCl}_6$ ,  $\text{WCl}_6\text{-Ph}_4\text{Sn}$   $80\text{-}130^\circ\text{C}$ , 24 ч) ферроценилфенилацетилен образует линейные, растворимые (хлорбензол, нитробензол, хлороформ, тетрагидрофуран, бензол при нагревании) полимеры с молекулярной массой 11400-11700 и выходом до 15%.

По данным ИК и ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии синтезированные полимеры имеют полиеновую основную цепь с боковыми ферроценильными и фенильными заместителями.



Полиферроценилфенилацетилен – термостойкий неплавящийся темно-коричневый порошок. По данным дифференциального термического анализа разложение полиферроценилфенилацетилена начинается при температурах выше  $250^\circ\text{C}$  (потеря веса 10%). При дальнейшем нагревании до  $400^\circ\text{C}$  потеря веса полимера происходит плавно и составляет 50%, полное его разложение наблюдается при  $540^\circ\text{C}$ .

Полиферроценилфенилацетилен является органическим полупроводником (электропроводность -  $1 \times 10^{-9}$  См/см, при допировании йодом -  $9 \times 10^{-7}$  См/см). Полимер парамагнитен ( $6.7 \times 10^{17}$  спин/г;  $\Delta\text{H} = 9.2$  Э;  $g = 2.0029$ ).

1. Cheng Zh., Ren B., Gao M., Liu X., Tong Zh. // *Macromolecules*, **2007**, 40, 7638-7643.
2. Abd-El-Aziz, A. S., Todd, E. K. Okasha, R. M., Shipman, P. O., Wood, T. E. // *Macromolecules*, **2005**, 38, 9411-9419.
3. Stephens R.D., Castro C.E. // *J. Org. Chem.*, **1963**, 28, 3313.
4. Fisch R.W., Rosenblum M. // *J. Org. Chem.*, **1965**, 30, No. 4, 1253.
5. Несмеянов А.Н., Перевалова Э.Г., Несмеянова О.А. // *ДАН*, **1955**, 100, № 6, 1099.
6. Rausch M.D., Siegel A., Klemann L.P. // *J. Org. Chem.*, **1966**, 31, No. 8, 2703-2704.
7. Трофимов Б.А., Морозова Л.В., Татарина И.В., Михалева А.И., Петрова О.В., Маркова М.В., Вакульская Т.И. // *Изв АН. Сер. хим.*, **2005**, № 3, 774-776.

## ПЕРФТОРАЛЛИЛФТОРСУЛЬФАТ – ПРЕКУРСОР ДЛЯ СИНТЕЗА СОМОНОМЕРОВ ФТОРКАУЧУКОВ

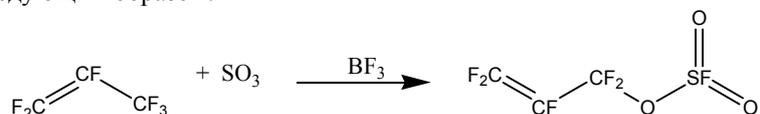
*Найден С.В.,<sup>1</sup> Родин В.М.,<sup>2</sup> Емельянов Г.А.<sup>2</sup>*

*1 - Санкт-Петербургский Государственный Университет, Университетская наб. д. 7-9, Санкт-Петербург, 199034*

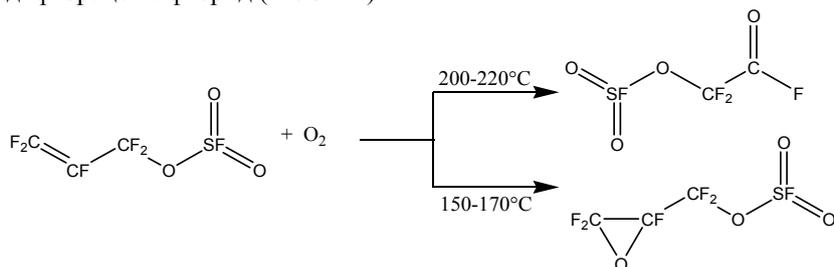
*2 - ФГУП Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. акад. Лебедева С.В., ул. Гапсальская д. 1, Санкт-Петербург, 198035  
sv.nayden@gmail.com*

Перфтораллилфторсульфат  $\text{FSO}_2\text{OCF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$  (АФС) является достаточно новым и недорогим реагентом. Наличие двух функциональных групп – фторсульфатной и перфторолефиновой – делает его перспективным соединением с точки зрения дальнейших химических превращений. Представляет большой интерес возможность последовательного вовлечения данных групп в различные реакции и прежде всего в те, которые протекают с высоким выходом и имеют практическое значение для синтеза новых мономеров и синтонов.

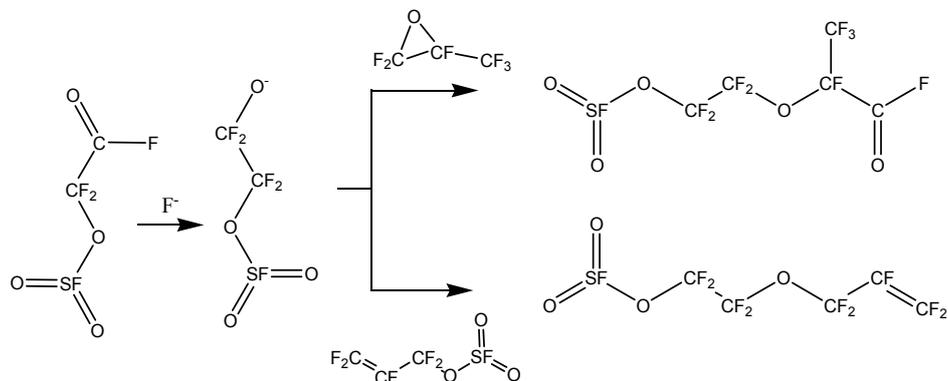
АФС получают следующим образом:



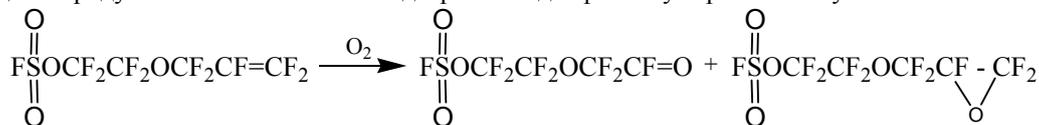
Мы считаем, что жидкофазное термическое окисление (ЖТО) молекулярным кислородом является одним из наиболее перспективных в препаративном отношении путей превращений АФС. Варьируя условия ЖТО, можно селективно получить один из двух продуктов: окись АФС (АФСО) или фторсульфонилоксиацетилфторид (ФСОАФ):



АФСО и его превращения были описаны ранее. ФСОАФ же выделен и охарактеризован по комплексу физико-химических свойств впервые; также изучены реакции, которые имеют большой потенциал для получения мономеров фторкаучуков. Так, фторангидридная группа была превращена в алколятную, и далее, при взаимодействии с окисью гексафторпропилена или АФС, алколят был переведен в соответствующие аддукты:



Последний продукт может быть также подвержен жидкофазному термическому окислению:



Полученные соединения являются ценным исходным сырьём для синтеза сомономеров термоагрессивостойких каучуков.

## МУЛЬТИКОМПОНЕНТНЫЙ СИНТЕЗ ЭЛЕМЕНТЗАМЕЩЕННЫХ ИМИНОТРИАЗОЛОВ

Нгуен Т.Л.Х.,<sup>1</sup> Конькова Т.В.,<sup>1</sup> Демина М.М.,<sup>1</sup> Шаглаева Н.С.,<sup>2</sup> Медведева А.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> - Иркутский институт химии им. Е.А. Фаворского СО РАН, Иркутск, Россия

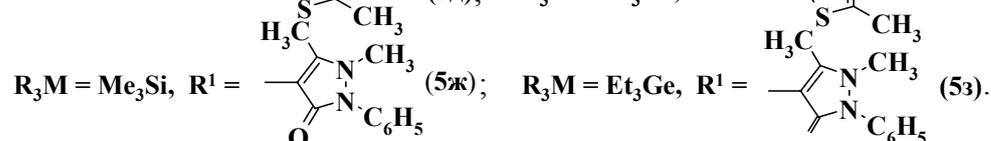
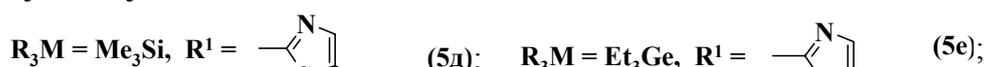
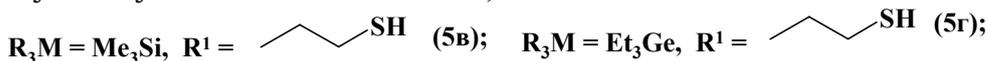
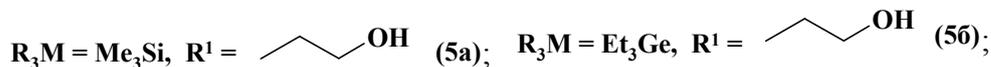
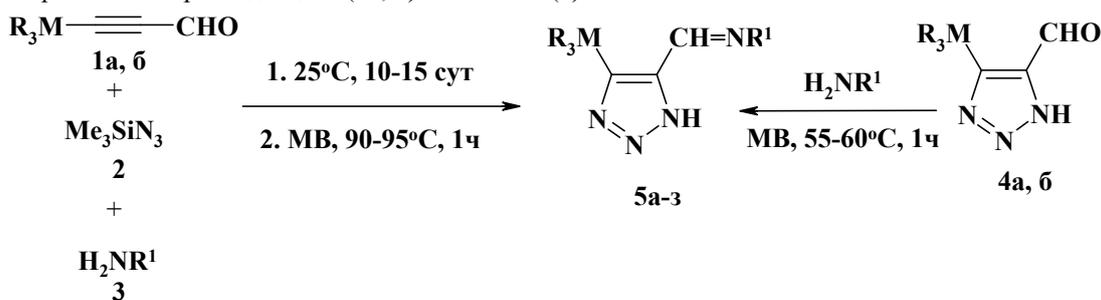
<sup>2</sup> - Иркутский государственный технический университет, Иркутск, Россия

demina@iriioch.irk.ru

Мультикомпонентные реакции (МКР) – важнейшая химическая технология нового тысячелетия, открывающая доступ к разнообразным продуктам с минимумом необходимых усилий для их получения. В противоположность классическому пути синтеза сложных молекул методом последовательных реакций МКР позволяют осуществлять сборку целевых соединений в одну стадию. Благодаря этим преимуществам перед традиционными подходами МКР представляют особый интерес в синтезе лекарств.

Нами впервые реализованы трехкомпонентные реакции триметилсилил(гермил)пропиналей (**1а, б**) с триметилсилилазидом (**2**) и первичными аминами (**3**) с образованием неизвестных ранее функционализированных 1*H*-1,2,3-триазолов (**5а-з**). Реакция протекает региоселективно и стереоспецифично с образованием *E* – изомеров иминотриазолов. Взаимодействие осуществлялось как в обычных условиях (без растворителя, 25°C, 10 – 15 сут), так и при микроволновом содействии (без растворителя или в ацетонитриле, 90–95°C, 1 ч) с выходом целевых продуктов 70–98 % или 76–95% соответственно.

Иминотриазолы (**5а-з**) получены также встречным синтезом взаимодействием 4-триалкилсилил(гермил)-1*H*-1,2,3 – триазол-5-карбальдегидов (**4а, б**) с аминами (**3**).



Величина КССВ  $^1J_{\text{CH}}$  (161 – 168 Гц) свидетельствует о том, что соединения (**5а-з**) являются *E*-изомерами.

Можно предполагать, что образованию целевых бис-гетероциклических иминов (**5д-з**) в *E*-конфигурации способствуют стерические эффекты и возможное наличие внутримолекулярных водородных связей (рис. 1).

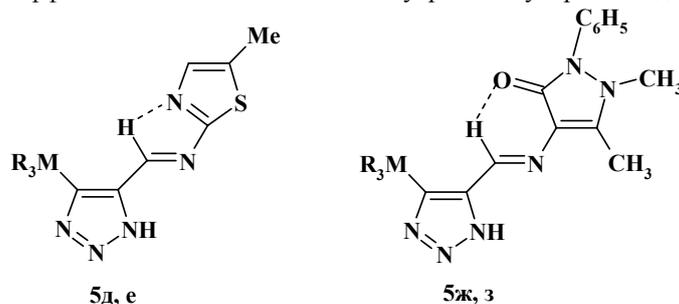


Рис. 1. Предполагаемые внутримолекулярные взаимодействия в бис-гетероциклических имидах **5д-з**.

## ВЛИЯНИЕ ГАЛОГЕНОВ ПРИ АТОМЕ ФОСФОРА НА РЕГИОХИМИЮ РЕАКЦИИ БЕНЗО-1,3,2-ДИОКСАФОСФОЛОВ С ТЕРМИНАЛЬНЫМИ АЛКИЛАЦЕТИЛЕНАМИ

*Немтарев А.В., Миронов В.Ф., Вараксина Е.Н.*

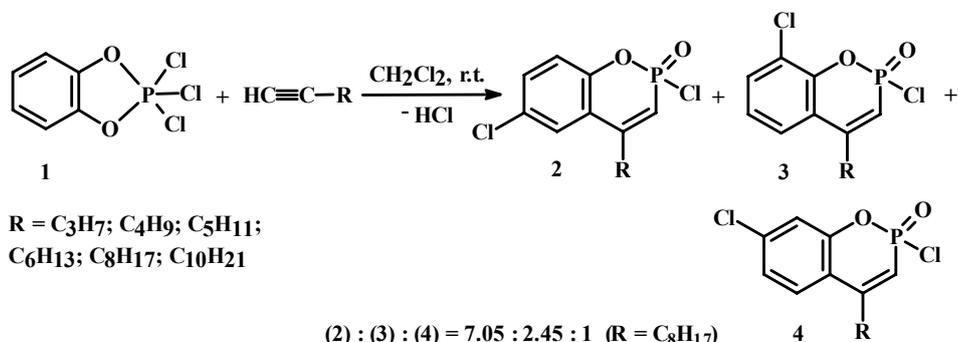
*Учреждение Российской академии наук Институт органической и физической химии им.*

*А.Е.Арбузова КазНЦ РАН, Казань, Россия*

*a.nemtarev@mail.ru*

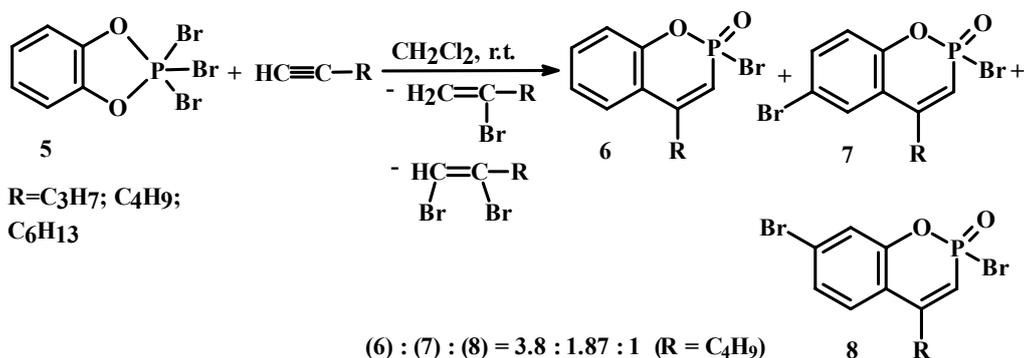
Исключительное многообразие свойств ацетилена и его гомологов позволили превратить его в продукт многотоннажного синтеза и использовать в тонком органическом синтезе. В литературе описаны эффективные методы получения открытоцепных и циклических структур, в том числе – гетероатомных, основанных на реакциях ацетиленовых соединений.

Реакция 2,2,2-тригалогенбензо-1,3,2-диоксафосфолов с терминальными ацетиленами может служить одним из наиболее удобных методов синтеза производных бензо[*e*]-1,2-оксафосфорина [1]. Реакция трихлорфосфол 1 с алкилацетиленами уже при комнатной температуре проходит за несколько минут с сильным экзотермическим эффектом. В ходе реакции происходит интенсивное выделение HCl, который частично улавливается избытком ацетилена.



Преобладающим является образование 4-алкил-2,6-дихлорбензо[*e*]-1,2-оксафосфорин 2 – продукта галогенирования аренового фрагмента в *para*-положение к эндоциклическому атому кислорода. При переходе от пентина-1 к додецину-1 образуются одинаковые по строению продукты (2-4) с близкими соотношениями, поэтому можно предположить, что длина цепи алкильного заместителя в исходном ацетилене не оказывает существенного влияния на протекание реакции, в т.ч. на региохимию галогенирования бензофрагмента.

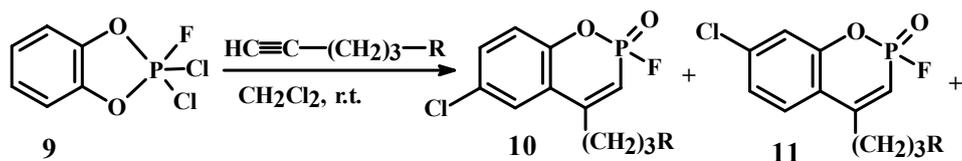
Трибромфосфол 5 также способен взаимодействовать с алкилацетиленами с образованием трех бромфосфорининов: преимущественного, не галогенированного в фениленовый фрагмент, (соединение 6) и двух бромированных в шестое (соединение 7) и седьмое (соединение 8) положения [2].



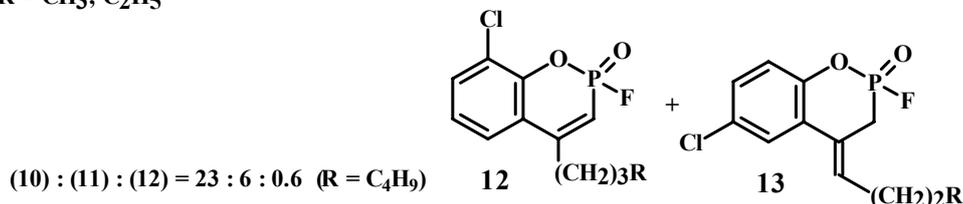
Преимущественное образование не галогенированного продукта можно объяснить меньшей склонностью брома к миграции в фениленовый фрагмент. Образование *ortho*-бромзамещенного продукта не происходит, возможно, из-за пространственных затруднений при атаке брома в восьмое положение. Строение образующихся изомеров в реакционной смеси было установлено на основании спектров ЯМР <sup>13</sup>C и <sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H} и подтверждено методом масс-спектрометрии.

Оказалось, что введение атома фтора к фосфору (соединение 9) не изменяет направления реакции, которая также приводит исключительно к образованию фосфорининов. Образуются три изомера 10-12, в которых атом хлора находится в шестом, седьмом и восьмом положениях соответственно. В отличие от аналогичной реакции

трихлорфосфола с алкилацетиленами, преобладающим минорным направлением становится образование 7-хлорзамещенных продуктов [3].

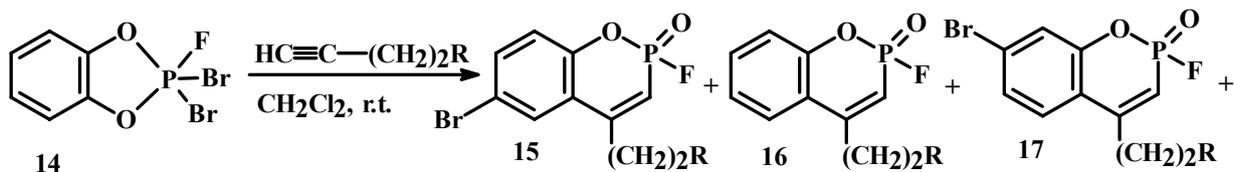


$R = \text{CH}_3; \text{C}_2\text{H}_5$

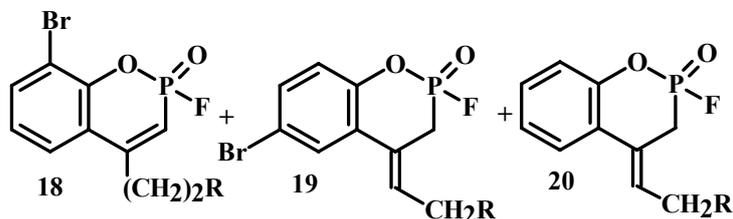


(10) : (11) : (12) = 23 : 6 : 0.6 ( $R = \text{C}_4\text{H}_9$ )

Во взаимодействие с алкилацетиленами может вступать и фтордибромфосфол 14. При этом также происходит образование исключительно соединений бензооксафосфорининовой природы. В отличие от предыдущих реакций здесь наблюдается снижение региоселективности бромирования фенолинового фрагмента, и наряду с бромсодержащими продуктами 15, 17 и 18 образуется негалогенированный продукт 16. Следует отметить, что в реакциях фторсодержащих фосфолов с алкилацетиленами не образуются продукты миграции фтора в ароматическое кольцо. Преимущественное образование бромированного продукта можно объяснить повышением активности ароматического кольца к нуклеофильной атаке за счет введения высокоэлектроотрицательного атома фтора.



$R = \text{CH}_3; \text{C}_2\text{H}_5;$   
 $\text{C}_3\text{H}_7$



(15) : (16) : (17) : (18) = 6 : 4 : 1 : 0.2 ( $R = \text{C}_4\text{H}_9$ )

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 07-03-00180)

[1] Миронов В.Ф., Петров Р.Р., Бурнаева Л.М., Коновалова И.В. // ЖОХ. 1997. Т. 67. Вып. 8. С. 1400.

[2] А.В.Немтарев, Е.Н.Вараксина, В.Ф.Миронов, А.И.Коновалов. // ЖОрХ. 2006. Т. 41. Вып. 2. С. 311.

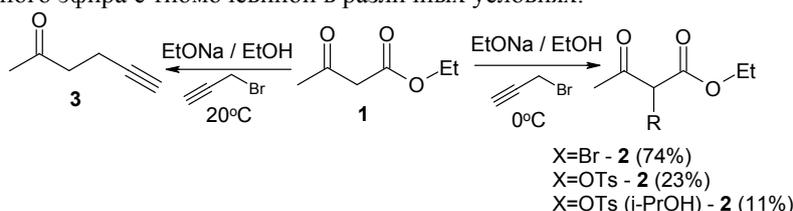
[3] E.N.Varaksina, V.F.Mironov, A.V.Nemtarev, R.Z.Musin, A.A.Balandina, Sh.K.Latypov, A.I.Konovalev. // Mendeleev Commun. 2006. Vol. 16. N 3. P. 172.

## ПРЕВРАЩЕНИЯ АЦЕТИЛЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АЦЕТОУКСУСНОГО ЭФИРА

*Николаев А.Е., Семенов В.Э., Шарфутдинова Д.Р., Резник В.С.*

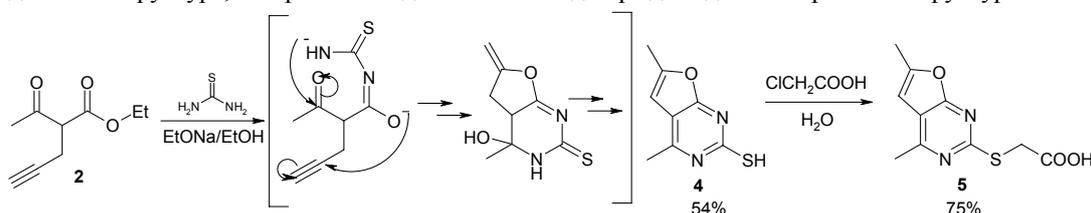
*Учреждение Российской академии наук Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань, Россия  
nikolaev-anton@yandex.ru*

Взаимодействие С-замещенных ацетоуксусных эфиров с тиомочевинной является удобным методом синтеза разнообразных 5-замещенных производных урацила. В данной работе проведено исследование взаимодействия пропаргилацетоуксусного эфира с тиомочевинной в различных условиях.

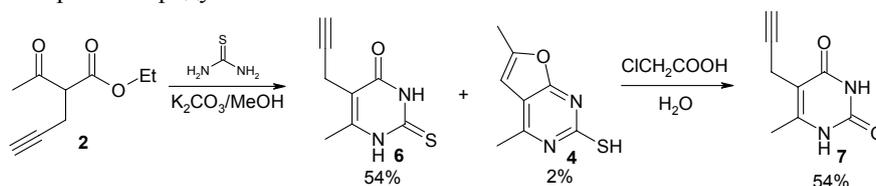


Установлено, что направление протекания реакции сильно зависит от условий ее проведения. Хороший выход целевого продукта **2** достигается лишь при алкилировании ацетоуксусного эфира пропаргилбромидом в этаноле при 0°C. Замена бромидов на тозилаты приводит к драматическому снижению выхода, замена этанола на изопропанол также снижает выход целевого продукта, а при повышении температуры реакции до 20°C пропаргилацетоуксусный эфир не был выделен вовсе.

Неожиданные результаты были получены при конденсации пропаргилацетоуксусного эфира с тиомочевинной. В результате взаимодействия пропаргилацетоуксусного эфира **2** с тиомочевинной в этаноле в присутствии EtONa было получено устойчивое к гидролизу кристаллическое вещество **4**, не соответствующее 5-пропаргил-6-метил-2-тиоурацилу **6**. На основании комплекса физико-химических методов исследования полученному соединению была приписана определенная структура, которая впоследствии была подтверждена данными рентгеноструктурного анализа.

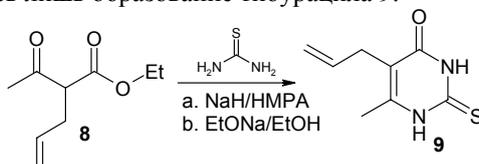


При проведении реакции конденсации в мягких условиях в метаноле в присутствии K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> был получен 5-пропаргил-6-метил-2-тиоурацил **6**, гидролиз которого в стандартных условиях привел к целевому 5-пропаргил-6-метилурацилу **7**. Тщательный анализ реакционной смеси показал, что помимо урацила **6** даже в мягких условиях образуется примесь продукта **4**.



Мы провели модельные реакции 5-пропаргил-6-метил-2-тиоурацила **6** с избытком основания в различных растворителях - в этаноле в присутствии EtONa, а также в ДМФА в присутствии NaNH. В ДМФА произошло незначительное разложение исходного урацила, при этом новых продуктов зафиксировано не было. Однако, при проведении реакции в этаноле образовалась серия новых продуктов, а исходный урацил практически полностью израсходовался. Следует отметить, что ожидаемый продукт **4** в реакционных смесях обнаружен не был. Этот факт позволяет предположить, что образование фуранового цикла в ходе реакции конденсации пропаргилацетоуксусного эфира **2** с тиомочевинной происходит до образования пиримидинового кольца.

Для сравнения мы также провели конденсацию аллилацетоуксусного эфира **8** с тиомочевинной, при этом независимо от условий наблюдалось лишь образование тиюрацила **9**.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект #10-03-00365-а).

## ПОЛУЧЕНИЕ И ОКИСЛЕНИЕ N-ЭТОКСИКАРБОНИЛ-1,3а,4,8b-ТЕТРАГИДРОЦИКЛОПЕНТА[b]ИНДОЛА ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

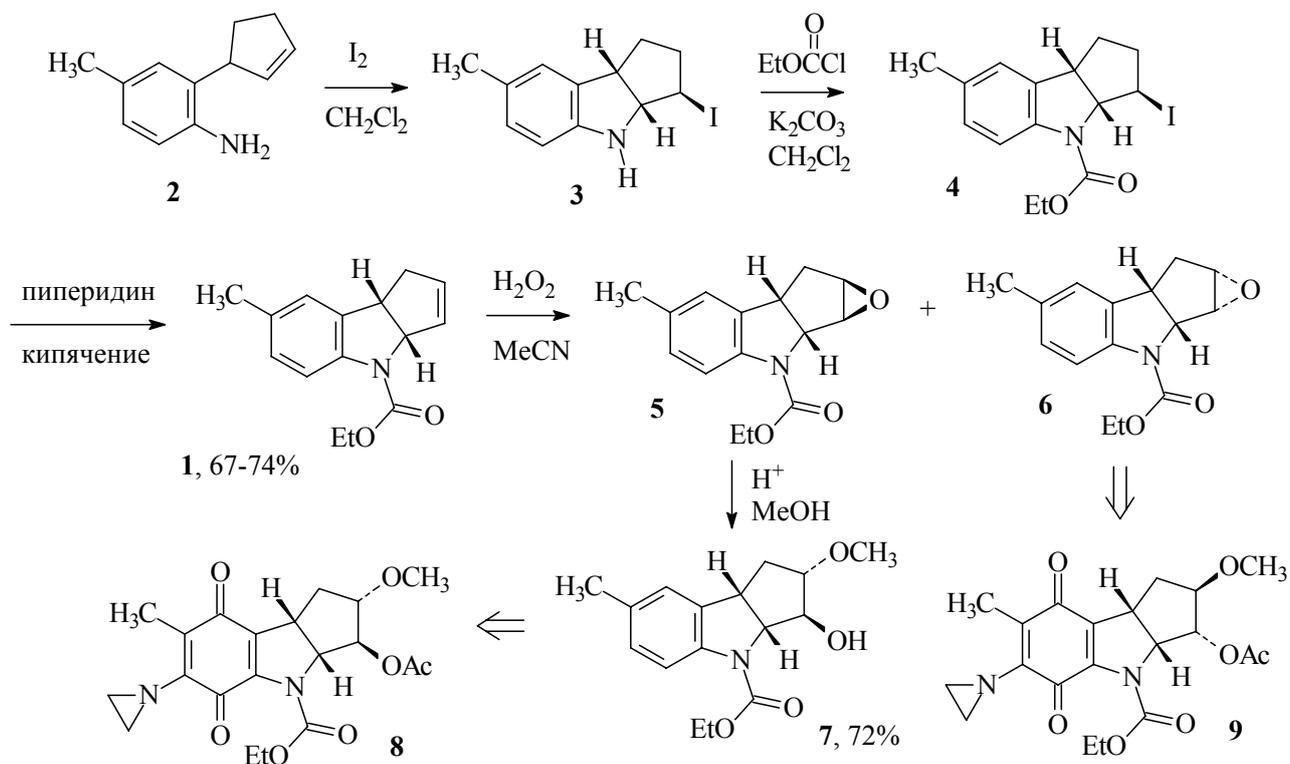
Николаев В.П.,<sup>1</sup> Гатауллин Р.Р.<sup>2</sup>

1 - Башкирский государственный университет, г. Уфа

2 - Институт органической химии Уфимского научного центра РАН. г. Уфа

[gataullin@anrb.ru](mailto:gataullin@anrb.ru)

Некоторые представители соединений циклопента[b]индолохинонового ряда с азиридиновым фрагментом при ароматическом кольце обладают цитотоксической активностью. Благодаря чему привлекают внимание широкого круга исследователей. С целью выхода к аналогам этих соединений нами проводятся исследования по синтезу различных функционализированных циклопента[b]индолов, в том числе и эпоксидов на их основе. Нами разработана технология получения N-этоксикарбонил-1,3а,4,8b-тетрагидроциклопента[b]индола 1 из соответствующего анилина 2 с выходом 67-74% на 3 стадии. При окислении индолина 1 пероксидом водорода в ацетонитриле в присутствии муравьиной кислоты образуются изомерные эпоксиды 5 и 6 в соотношении 5:4. Перемешиванием соединения 5 в метаноле с катионитом КУ-2-8 при 45°C получен монометильный эфир 7. Синтезированные вещества планируется использовать для выхода к циклопента[b]индолохинонам 8 и 9.



1. Chengguo Xingo, Ping Wu, Edward B. Skibo. // *J. Med. Chem.* **2000**, 43, 457-466.

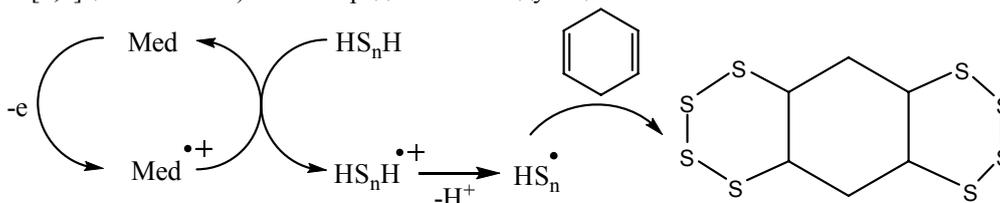
2. Chengguo Xingo, Ping Wu, Edward B. Skibo. // *J. Med. Chem.* **2001**, 44, 3545-3562.

## РЕАКЦИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ НЕНАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ С ПОЛИСУЛЬФАНАМИ В ПРИСУТСТВИИ ЭЛЕКТРОМЕДИАТОРОВ

*Охлобыстин А.О., Шинкарь Е.В., Охлобыстина А.В., Берберова Н.Т.*  
 ФГОУ ВПО "Астраханский государственный технический университет", Астрахань, Россия  
 ionradical@gmail.com

В работе изучены реакции циклических ненасыщенных углеводородов (циклогексена и циклогексадиена) с полисульфанами  $HS_nH$ , где  $n \sim 5-8$ . Полисульфаны окисляются при потенциале 1,4 В до нестабильных катион-радикалов, фрагментация которых приводит к образованию сероводорода и активной серы, способной к взаимодействию с органическими субстратами. Для снижения потенциала окисления полисульфанов в качестве медиаторов рассмотрены замещенные триариламины (три-*n*-толиламин, три-*n*-бромфениламин), которые позволили снизить потенциал на величину от 0,20 до 0,56 В. В результате взаимодействия активной серы с циклогексадиеном (циклогексеном) был получен тиепины: дитетратиепино[1,2,4,5-]циклогексан (тетратиепино[1,2]циклогексан). Образование продуктов доказано методами ИК - спектрометрии и хроматомасс-спектрометрии. Рентгенофлуоресцентный анализ показал, что при использовании циклогексадиена в продукте реакции содержится 8 атомов серы, а в случае циклогексена – 4. По результатам квантово-химических расчетов более выгодной структурой полисульфидной цепи в продукте является циклическая (на 447 кДж/моль), по сравнению с разветвленной. Качественной реакцией с перхлоратом нитрозония подтверждено отсутствие в продуктах реакции меркаптогруппы.

Следовательно, механизм реакции образования дитетратиепино[1,2,4,5-]циклогексана (аналогично для тетратиепино[1,2]циклогексана) можно представить следующей схемой:



Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ №09-03-12122-офи-М, №09-03-00677-а и гранта Президента РФ МК-3044.2009.3

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭФИРОВ АЦИЛПИРОВИНОГРАДНЫХ КИСЛОТ С ГИДРАЗИДАМИ

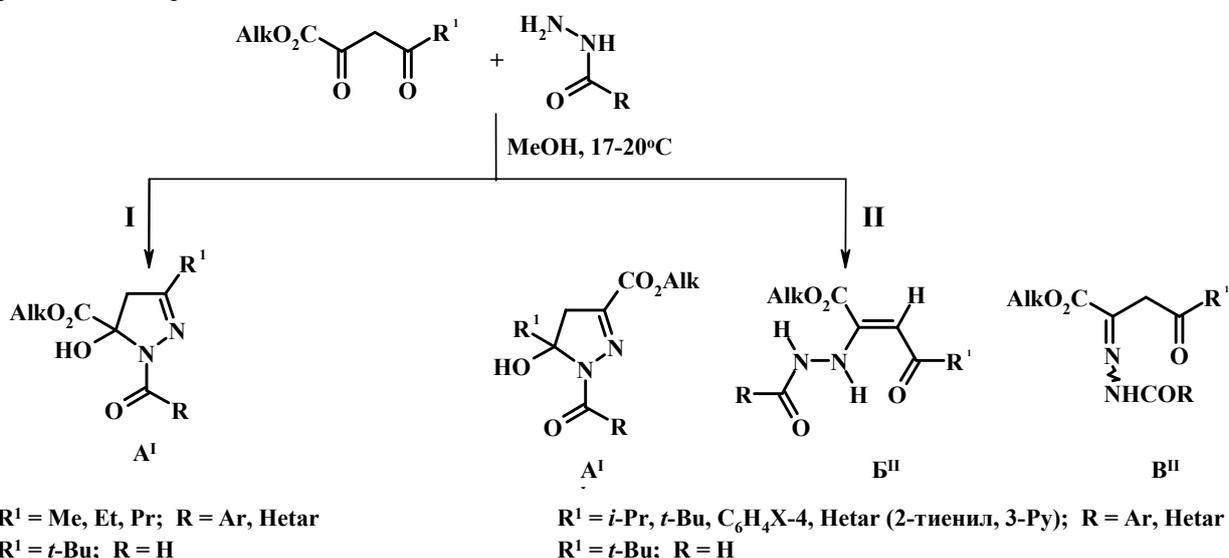
*Пакальнис В.В.,<sup>1</sup> Плясунова А.И.,<sup>1</sup> Якимович С.И.,<sup>1</sup> Зерова И.В.,<sup>1</sup> Алексеев В.В.<sup>2</sup>*

*1 - СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия*

*2 - Военно-медицинская академия, Санкт-Петербург, Россия*

*viktoriapakalnis@mail.ru*

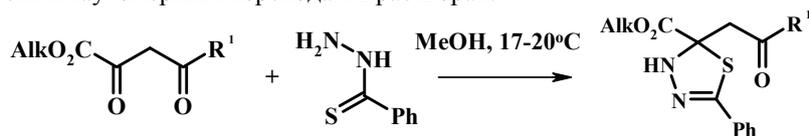
Регионаправленность реакции эфиров ацилпировиноградных кислот  $\text{AlkO}_2\text{C}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})\text{R}^1$ , обладающими двумя различными кетонными карбонильными группами, с гидразидами определяется прежде всего природой терминального заместителя  $\text{R}^1$  субстрата. Если  $\text{R}^1$  – алкильная группа нормального строения (Me, Et, Pr), образуются продукты конденсации по карбонильной группе, соседней с заместителем  $\text{R}^1$  (направление I). Продукты реакции имеют в кристаллическом состоянии и в растворах  $\text{CDCl}_3$  и  $\text{DMCO-d}_6$  5-гидрокси-2-пиразолиновое строение  $\text{A}^1$ .



Образование производных по связи  $\text{C}=\text{O}$ , соседней со сложноэфирным фрагментом (направление II), происходит при  $\text{R}^1 = i\text{-Pr, } sec\text{-Bu, } t\text{-Bu, C}_6\text{H}_4\text{X-4, Hetar}$ . Результатом реакции являются соединения, обладающие как линейным строением **B<sup>II</sup>** или **B<sup>II</sup>**, так и циклическим строением **A<sup>II</sup>**. В растворах для них наблюдаются кольчато-цепные равновесия между гидразонной и 5-гидрокси-2-пиразолиновой формами или тройное равновесие с участием помимо названных выше энгидразинного таутомера. В некоторых случаях таутомерное равновесие осложняется конфигурационной изомерией гидразонной формы.

Уменьшение объема нуклеофила благоприятствует реакции по направлению I. Например, при взаимодействии формилгидразина ( $\text{R} = \text{H}$ ) с этиловым эфиром 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты ( $\text{R}^1 = t\text{-Bu}$ ) наблюдается образование смеси региоизомеров в соотношении 2:3.

В реакциях тиобензоилгидразина с выбранным рядом ацилпироватов наблюдается 100%-ная региоселективность независимо от природы терминального заместителя  $\text{R}^1$ . Во всех случаях конденсация осуществляется по направлению II. Полученные соединения обладают 1,3,4-тиадиазолиновым строением и не показывают склонности к таутомерным переходам в растворах.



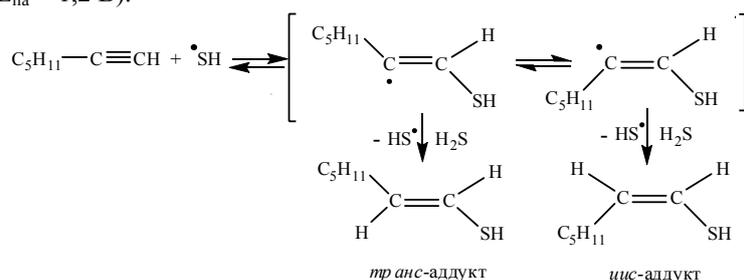
$\text{R}^1 = \text{Me, } i\text{-Pr, } sec\text{-Bu, } t\text{-Bu, Hetar (2-тиенил, 3-Пy)}$

## ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ИНИЦИИРОВАНИЕ РЕАКЦИЙ СЕРОВОДОРОДА С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ

*Полякова Н.В., Смолянинов И.В., Берберова Н.Т.*

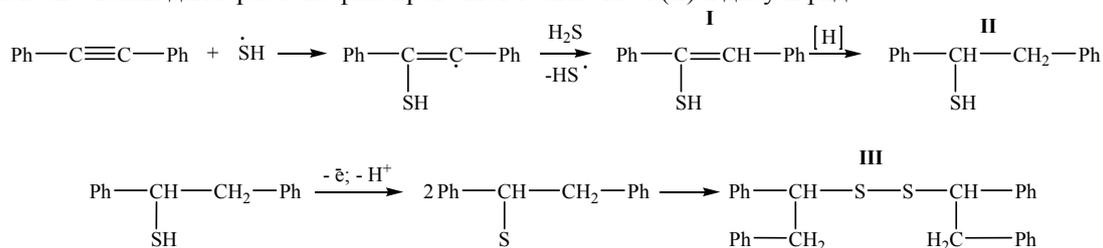
ФГОУ ВПО «Астраханский государственный технический университет», Астрахань, Россия  
paul-envier@mail.ru

В работе исследованы реакции электрохимически генерированных тиольных радикалов с гептином-1, дифенилацетиленом и циклогексеном в органических средах. Электролиз смеси (гептин-1+H<sub>2</sub>S) в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> при потенциале окисления реагента (+1,8 В), первоначально приводит к накоплению в реакционной среде смеси изомерных ен-тиолов (E<sub>па</sub> = 1,2 В).



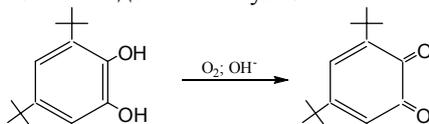
Реакции радикального присоединения сероцентрированных радикалов ведут к образованию β-алкилвинилтиольных радикалов, подвергающихся дальнейшему гидрированию. Образующиеся ен-тиолы в условиях электролиза окисляются. Склонные к димеризации органилтиольные радикалы легко образуют дисульфиды, которые участвуют в дальнейшем в процессах насыщения кратных связей. Конечными продуктами реакции являются дисульфид – (C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>S)<sub>2</sub>.

Электрохимическое иницирование взаимодействия сероводорода с дифенилацетиленом показало, что при использовании ацетонитрила образуется смесь продуктов реакции I – III в соотношении 2:1:1 с преобладанием тиола, а также незначительное количество полимерных продуктов, образующихся на поверхности анода. В случае использования дихлорметана фиксировались только тиол (II) и дисульфид.



Реакция циклогексена с H<sub>2</sub>S в условиях анодной активации реагента приводит к образованию циклогексантиола (E<sub>па</sub> = 1,65 В) и дисульфида (E<sub>па</sub> = 1,25 В) в соотношении 1:3.

Ранее было установлено, что реакция гексина-1 с сероводородом в присутствии пространственно-затрудненных *o*-бензохинонов протекает с образованием алифатического дисульфида и следовых количеств гексантиола. Скорость реакции в гомогенных условиях на порядок меньше, чем при взаимодействии с гексеном-1, где при комнатной температуре преобладает выход гексантиола. Использование в качестве одноэлектронного окислителя 3,5-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона в гомогенной реакции сероводорода с гептином-1 при комнатной температуре приводит к образованию смеси серосодержащих продуктов: C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>SH, (C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>S)<sub>2</sub> и (C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>)<sub>2</sub>S, с также преобладанием выхода тиола. Выход органических соединений серы прямо пропорционален количеству взятого окислителя. Обнаружено, что время реакции сопоставимо со временем взаимодействия сероводорода с гексеном-1 в идентичных условиях.



Количество образующихся серосодержащих продуктов может увеличиваться за счет повторного использования регенерированного *o*-хинона. Введение в реакционную среду каталитических количеств спиртового раствора NaOH, при постоянной подаче воздуха способствует значительному снижению времени реокисления катехола с образованием активной формы окислителя.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-03-00677, 09-03-12122)

## ГЕНЕРИРУЕМЫЕ ИЗ N-АРИЛАМИДОВ 3-ФЕНИЛПРОПИНОВОЙ КИСЛОТЫ КАТИОНЫ ВИНИЛЬНОГО ТИПА: КОНКУРЕНЦИЯ ВНУТРИ- И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ

*Рябухин Д.С., Васильев А.В.*

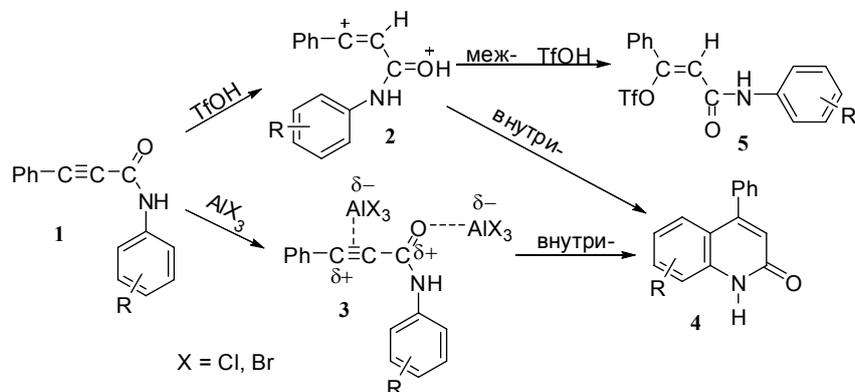
*Санкт-Петербургская государственная лесотехническая академия им. С.М. Кирова.*

*194021, Санкт-Петербург, Институтский пер. 5*

*rdms@bk.ru*

Суперкислоты Бренстеда (TfOH) и сильные кислоты Льюиса (AlCl<sub>3</sub>, AlBr<sub>3</sub>) вызывают электрофильную активацию N-ариламидами 3-фенилпропиновой кислоты (1), приводя к соответствующим катионным интермедиатам (2) и (3), которые могут реагировать по внутри- и межмолекулярным направлениям [1].

В зависимости от характера заместителя R в амидах (1) в TfOH образуются 4-фенилхинолиноны-2 (4), как продукты внутримолекулярной циклизации, и трифлаты (5) в результате межмолекулярного присоединения TfOH к ацетиленовой связи (оп. № 1, 4, 6, 8-12, 14, табл.). В таких же реакциях под действием галогенидов алюминия (AlCl<sub>3</sub>, AlBr<sub>3</sub>) межмолекулярное направление подавлено и основными продуктами реакций являются хинолиноны (4) (оп. № 2, 3, 5, 7, 13, 15, табл.).



**Таблица.** Получение хинолинонов (4) и трифлатов (5) из N-ариламидами 3-фенилпропиновой кислоты (1).

№ опыта	Амид (1) R	Условия реакции	Продукты реакции		
			Хинолинон (4)		Трифлат (5) <sup>a</sup> Выход, % <sup>b</sup>
			R	Выход, %	
1	H	TfOH, 20°C, 90 ч	H	86	8
2	H	AlCl <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 20°C, 10 ч	H	76	—
3	H	AlBr <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 20°C, 10 ч	H	90	—
4	2-Me	TfOH, 20°C, 92 ч	8-Me	87	21
			5-Me	18	
5	2-Me	AlCl <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 20°C, 10 ч	8-Me	90	—
			7-Me	80	
6	3-Me	TfOH, 20°C, 90 ч	5-Me	18	6
			7-Me	80	
7	3-Me	AlCl <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 20°C, 10 ч	5-Me	26	—
			7-Me	64	
8	4-Me	TfOH, 20°C, 90 ч	6-Me	94	6
9	2-MeO	TfOH, 20°C, 92 ч	8-MeO	20	—
10	3-MeO	TfOH, 20°C, 95 ч	7-MeO	40	—
11	1-нафтил	TfOH, 20°C, 23 ч	7,8-C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	40	—
12	4-Cl	TfOH, 20°C, 92 ч	6-Cl	27	66
13	4-Cl	AlCl <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 20°C, 24 ч	6-Cl	96	—
14	3-F	TfOH, 20°C, 92 ч	5-F	6	40
			7-F	61	
15	3-F	AlCl <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 20°C, 24 ч	5-F	16	—
			7-F	78	

<sup>a</sup>В трифлатах (5) заместители R такие же как в амидах (1). <sup>b</sup>В уравнение реакции входит TfOH.

[1] Рябухин Д.С., Васильев А.В. *ЖОРХ*, 2008, 44, 1875.

## НАПРАВЛЕННЫЙ ПОИСК ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ПРОТИВОИНФЕКЦИОННЫХ СРЕДСТВ В РЯДУ АЦЕТИЛЕНСОДЕРЖАЩИХ АМИДОКСИМОВ

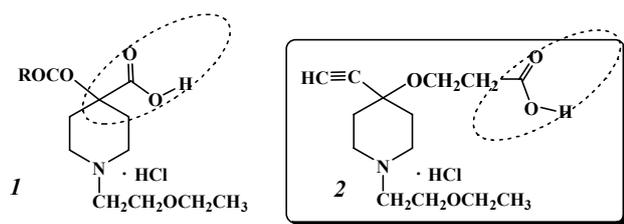
Сагатбекова И.Б.,<sup>1</sup> Номеровский Б.<sup>2</sup>

1 - АО "Институт химических наук им.А.Б.Бектурова"

2 - Казахский национальный университет им.аль-Фараби

ind-1983@mail.ru

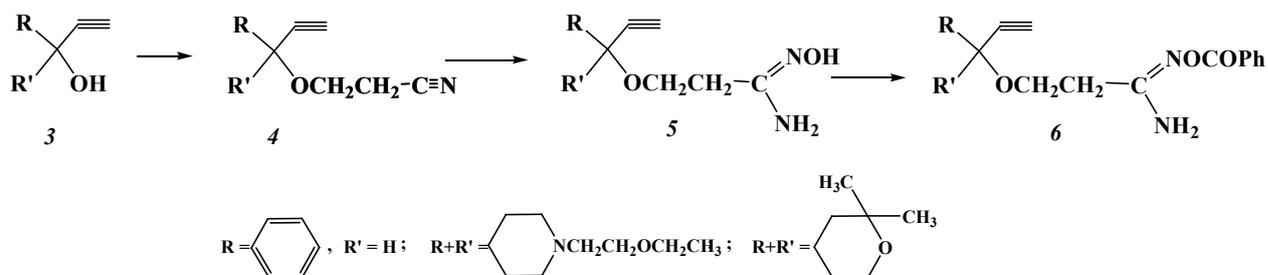
В лаборатории химии синтетических и природных лекарственных веществ на основе промышленно доступного 1-(2-этоксиэтил)-4-оксопиперидина - полупродукта синтеза применяемого в медицине анальгетика



Просидола, получено большое количество новых производных с выраженной фармакологической активностью широкого спектра действия, превышающую таковую применяемых лекарственных препаратов. Найдено, что 1-(2-этоксиэтил)пиперидинсодержащие карбоновые кислоты являются нетоксичными веществами, из которых сложные эфиры  $\alpha$ -оксикислот (1) вызывают более продолжительную анальгезию у крыс, чем

трамал, и проявляют отчетливую антибактериальную активность. «Перенос» карбоксильной группы в боковую цепь (соединение 2) приводит к увеличению антибактериальных свойств. Для «введения» карбоксильной группы использованы реакции циангидринового синтеза по кетогруппе и цианэтилирования спиртов с последующим кислотным гидролизом цианогруппы.

По данным Министерства здравоохранения Казахстана в стране наблюдается рост инфекционной заболеваемости, вызываемой различными возбудителями. Недостаток лекарственных препаратов и их малый ассортимент требуют «прорывного» развития инфраструктуры по созданию высокоэффективных антибактериальных препаратов. Настоящее сообщение посвящено направленному поиску новых соединений с потенциальной противоиной активностью. В качестве объектов исследования нами выбраны три этинилкарбинола: фенилэтинилкарбинол, 2,2-диметил-4-этинил-4-гидрокситетрагидропиран и 1-(2-этоксиэтил)-4-этинил-4-гидроксипиперидин.



В классических условиях цианэтилирование (реакция Михаэля) этинилкарбинолов (3) протекает при комнатной температуре при перемешивании в течение 10-15 ч и целевые нитрилы (4) образуются с почти количественными выходами. На примере 1-(2-этоксиэтил)-4-этинил-4-гидроксипиперидина показано, что промотирование процесса микроволновым излучением ускоряет реакцию, но одновременно наблюдается значительное осмоление смеси, что значительно усложняет выделение цианэтилового эфира и в конечном итоге приводит к потере целевого продукта. Применение ионной жидкости не привело к уменьшению осмоления.

Одной из структурных группировок, придающих молекуле свойство подавлять болезнетворные организмы – бактерии и микобактерии, является амидоксимный фрагмент, который препаративно просто получают действием на нитрил гидросиламином. С целью получения потенциальных противоиной средств взаимодействием цианэтиловых эфиров (4) с гидроксидом гидросиламина в этаноле, с применением этилата натрия в качестве акцептора HCl, получают соответствующие амидоксими (5). Ацилирование легко протекает при действии хлористого бензоила на амидоксим (5) с образованием бензоилпропиоамидоксима (6).

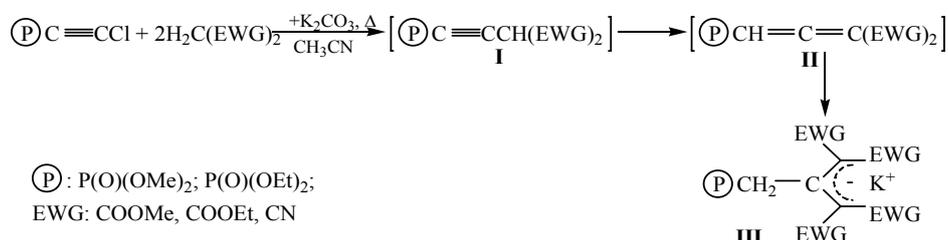
## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ АЦЕТИЛЕНФОСФОНАТОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ МАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ

*Свинцицкая Н.И., Догадина А.В., Ионин Б.И.*

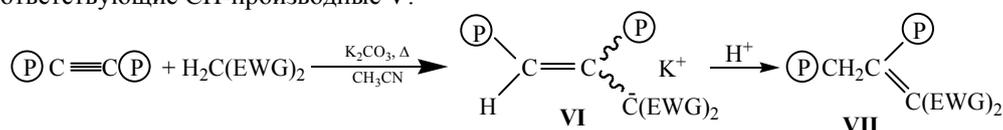
*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)  
nsvincickaya@mail.ru*

Изучение хемонаправленности взаимодействия замещенных ацетиленфосфонатов с классическими СН-кислотами является предметом наших исследований в последние годы [1–3]. В данной работе приводятся обобщенные данные по реакциям хлорацетиленфосфонатов, аминоацетиленфосфонатов и ацетилендифосфонатов с производными малоновой кислоты.

Взаимодействие производных малоновой кислоты с эфирами хлорацетиленфосфоновой кислоты [1] включает нуклеофильное замещение атома хлора **I**, изомеризацию образующегося алкоксифосфорилэтинилмалоната до соответствующего аллена **II** и нуклеофильное присоединение к последнему второй молекулы малоната. Конечным продуктом являются монокальевые производные этанфосфоновой кислоты **III**:

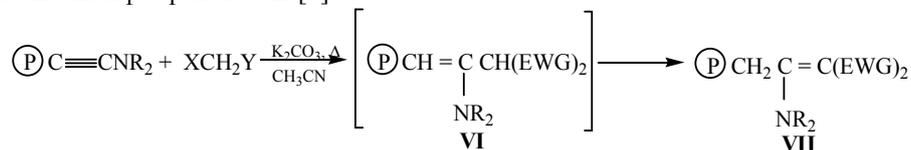


Реакции ацетилендифосфонатов [2] с эфирами и нитрилами малоновой кислоты протекает как нуклеофильное присоединение по тройной связи и приводит к образованию карбанионов – С-кальевых производных 3,4-бис(диалкоксифосфорил)бут-3-еновой кислоты **IV**, которые при действии протодоноров обменивают атом калия на водород и через прототропную изомеризацию со смещением двойной связи образуют соответствующие СН-производные **V**:

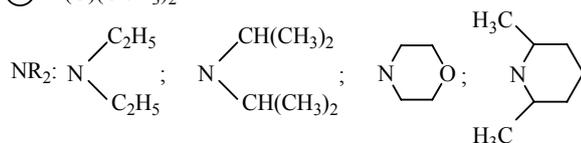


$\textcircled{\text{P}}$ : P(O)(OMe)<sub>2</sub>; P(O)(OEt)<sub>2</sub>; EWG: COOMe, COOEt, CN

В отличие от хлорацетиленфосфонатов и ацетилендифосфонатов, в случае аминоацетиленфосфонатов при взаимодействии с производными малоновой кислоты образования К-производных нами не наблюдалось. Реакция протекает через региоселективное присоединение СН-кислоты по тройной связи с последующей прототропной изомеризацией первоначально образующегося 1-алкенфосфоната **VI** и образованием соответствующего 2-алкенфосфоната **VII** [3]:



$\textcircled{\text{P}}$ : P(O)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>



EWG: CN; COOEt; SO<sub>2</sub>Ph

Структура полученных соединений доказана методами спектроскопии ЯМР на ядрах <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P.

[1] Дидковский Н.Г. // Автореф... канд. хим. наук. СПбГТИ. СПб, 2007. 20 с.

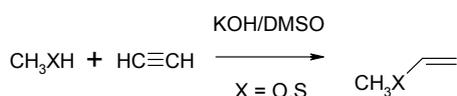
[2] Шехаде А., Дидковский Н.Г., Догадина А.В., Ионин И.Б. // ЖОХ. 2005. Т. 75. Вып. 1. С. 11-20.

[3] Свинцицкая Н.И., Догадина А.В., Ионин И.Б. // ЖОХ. 2008. Т. 78. Вып. 11. С. 1795-1807.

## СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ВИНИЛИРОВАНИЯ МЕТАНОЛА И МЕТИЛТИОЛА В СРЕДЕ KOH/DMCO НЕЭМПИРИЧЕСКИМИ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

*Скитневская А.Д., Кэмпф Н.В., Ларионова Е.Ю.*  
*Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия*  
*sktn@mail.ru*

В рамках методов MP2/6-311++G\*\*//MP2/6-31+G\*, MP2/6-311++G\*\*//B3LYP/6-31+G\*, MP2/6-311++G\*\*//RHF/6-31+G\* для газовой фазы, а также с учетом влияния растворителя (DMCO) в рамках континуальной модели проведено неэмпирическое квантово-химическое исследование механизма реакции винилирования метанола и метилтиола в системе C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>XH (X = O, S) в среде KOH/DMCO.



Показано, что, образующийся на первой стадии реакции метоксид- или метилсульфид-ион, присоединяется к молекуле ацетилену, через предреакционный комплекс [CH<sub>3</sub>X]<sup>-</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (**1**). Образование **1**, как в газовой фазе, так и в растворе DMCO, сопровождается общим понижением энергии системы и термодинамически более выгодно в присутствии метоксид-иона (таблица 1).

Таблица 1. Относительные энтальпии (ΔH, ккал/моль) профилей реакций нуклеофильного присоединения метанола и метилтиола к ацетилену

Структура	Газовая фаза		DMCO	
	X=O	X=S	X=O	X=S
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + [CH <sub>3</sub> X] <sup>-</sup> +CH <sub>3</sub> XH	0,0	0,0	0,0	0,0
[CH <sub>3</sub> X] <sup>-</sup> -C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ( <b>1</b> )+CH <sub>3</sub> XH	-19,7	-11,1	-5,8	-2,3
TS ( <b>2</b> )+CH <sub>3</sub> XH	-1,6	5,3	10,6	13,4
[CH <sub>3</sub> XCHCH] <sup>-</sup> ( <b>3</b> )+CH <sub>3</sub> XH	-8,7	4,1	1,6	9,7
CH <sub>3</sub> XCH=CH <sub>2</sub> + [CH <sub>3</sub> X] <sup>-</sup>	-26,5	-31,4	-22,1	-28,7

Структура **1** через переходное состояние **2** перегруппировывается в соответствующий *E*-карбанион метилтио- или метоксизтена **3**. Активационный барьер ΔH<sup>‡</sup> присоединения метоксид-иона к ацетилену в газовой фазе составляет 18,1 ккал/моль. Присоединение метилсульфид-иона связано с энергетическими затратами ΔH<sup>‡</sup> в 16,4 ккал/моль. С учетом поправки на свободную энергию Гиббса величины ΔG<sup>‡</sup> этих барьеров составляют 19,0 и 18,0 ккал/моль, соответственно. В растворе DMCO величины активационных барьеров ΔH<sup>‡</sup> присоединения анионов к ацетилену ниже и составляют 16,5 для кислородсодержащей и 15,7 ккал/моль для серосодержащей системы, соответственно.

В переходном состоянии **2** молекула ацетилену подвержена *транс*-искажению и полностью утрачивает линейную структуру, как для кислородсодержащего, так и для серосодержащего аналога. Образование *Z*-изомерной формы карбанионов проходит через соответствующее переходное состояние *Z*-строения. Однако его энергия выше энергии *E*-формы переходного состояния на 6,7 для X=O и на 6,0 ккал/моль для X=S. Такое различие энергий переходных состояний может обеспечивать наблюдаемое в эксперименте стереоспецифичное *транс*-присоединение нуклеофилов к ацетилену.

Протонирование образовавшихся карбанионов, приводящее к образованию продуктов реакции и регенерации активного аниона, осуществляется с барьером, не превышающим 1 ккал/моль. Таким образом, лимитирующей стадией реакции является стадия присоединения аниона к ацетилену.

Термодинамически образование карбаниона метоксизтена значительно более выгодно, чем аниона метилтиоэтена. Однако безбарьерное протонирование последнего приводит к существенно большему понижению общей энергии системы: тепловой эффект реакции образования метилтиоэтена в растворе DMCO составляет 28,7 ккал/моль, для кислородсодержащего аналога он оценен в 22,1 ккал/моль.

Работа выполнена под руководством профессора, д.х.н., Н.М. Витковской, профессора, д.х.н. В.Б. Кобычева, академика, д.х.н. Б.А. Трофимова и поддержке РФФИ (проект № 06-03-32397а и № 09-03-00618а).

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТИЛ-2-АЦЕТИЛАМИНОАКРИЛАТА С АЛИФАТИЧЕСКИМИ ДИЕНАМИ

Слободчакова Е.К.,<sup>1</sup> Анисимова Н.А.<sup>2</sup>

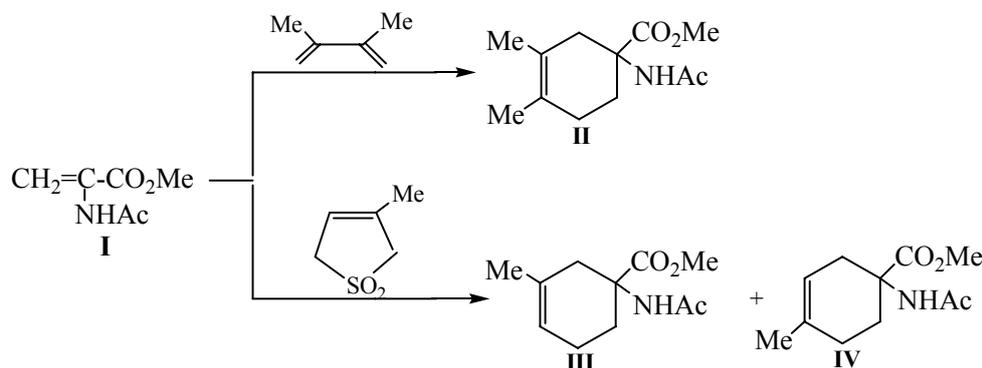
<sup>1</sup> - Горно-Алтайский государственный университет, Россия, Горно-Алтайск

<sup>2</sup> - Санкт-Петербургский государственный технический университет растительных полимеров,  
Россия, Санкт-Петербург  
nadia-an@mail.ru

Известно, что реакция Дильса-Альдера является удобным методом синтеза функционализированных циклических систем [1]. До наших работ исследуемый диенофил – метил-1-ацетиламиноакрилат в диеновую конденсацию вовлекался только с цикlopentадиеном [2]. Интерес к функционализированным циклическим системам обусловлен возможностью их использования в качестве предшественников циклических  $\alpha$ -аминокарбоновых кислот, являющихся многообещающими с точки зрения их структурных и биологических свойств [3].

Нами впервые осуществлено взаимодействие диенофила (I) с представителями алифатических диенов – 2,3-диметилбутадиеном и изопреном. Показано, что исходный алкен (I) с 2,3-диметилбутадиеном реагировал при кипячении реакционной смеси в толуоле в течение 10 ч. Реакция завершалась образованием метил-3,4-диметил-1-ацетиламиноциклогексен-1-илкарбоксилата (II) с выходом 62%.

Для получения изопрена непосредственно в условиях реакции *in situ* мы использовали синтетический предшественник 3-метил-тиолен-1,1-диоксид. В этом случае необходимы более жесткие условия реакции, что связано с процессом десульфонилирования последнего. Взаимодействие диенофила (I) с 3-метил-тиолен-1,1-диоксидом осуществляли при кипячении в *n*-ксилоле в течение 24 ч. Процесс завершался образованием региоизомерных 3(4)-метилциклогексенов (III, IV) в соотношении 1:3.



Выделение продуктов реакции осуществляли с использованием колоночной хроматографии на силикагеле. Строение полученных циклогексенов (II-IV) доказано методами ИК и ЯМР<sup>1</sup>H спектроскопии, а их состав подтвержден данными элементного анализа.

1. Анисимова Н.А., Кужаева А.А., Берестовицкая В.М., Дейко Л.И. Сопряженные нитроалкены в реакциях Дильса-Альдера // Известия РГПУ им. А.И. Герцена. Научный журнал. 2005. №5(13). С.155.
2. Horikawa H., Nishitani T. A synthesis of 2-aminonorbornen-2-carboxylic acid derivatives by Diels-Alder reaction using  $\alpha,\beta$ -dehydroalaninates as a dienophile // Tetrahedron Lett. 1980. №21(42), P. 439-450.
3. Caputo F., Clerini F., Gelmi M., Nowa D. // Tetrahedron 2006. V. 62. P. 1288-1294.

## ОЛИГОДИЕНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРОЦЕССАХ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

*Сметанников О.В., Мушина Е.А., Чинова М.С., Подольский Ю.Я.*

*Учреждение Российской академии наук Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН)*

*smetannikov@ips.ac.ru*

Олигодиефильные комплексы переходных металлов (Ni, Zr, Ti, Cr) были синтезированы и исследованы в ряде каталитических процессов. Комплексы получали взаимодействием хлорида соответствующего металла с триизобутилалюминием в присутствии сопряженных диенов (бутадиена и изопрена) и кумуленов (аллена, 1,1-диметилаллена). Структура и состав комплексов исследовались с использованием ИК-спектроскопии, хроматографии и масс-спектрометрии продуктов их разложения. Показано, что олигодиефильные соединения металлов образуют с  $(i-C_4H_9)_2AlCl$  мостиковые структуры между хлоридом металла и хлоридом алюминия. Согласно результатам хроматомасс-спектрального анализа, олигодиефильные комплексы представляют собой смесь индивидуальных металлоорганических соединений, содержащих олигомерные лиганды с различной молекулярной массой: ди-, три- и тетрамеры 1,3- и 1,2- диенов.

Установлено, что синтезированные олигодиефильные комплексы переходных металлов активны в олигомеризации олефинов и полимеризации диенов.

Так, этилен и пропилен под влиянием Ni-олигодиефильного комплекса в присутствии электроноакцепторного соединения (например, аренового комплекса хлорида алюминия) олигомеризуются в димеры и тримеры, в то время как бутадиен полимеризуется в этих же условиях.

Zr-олигодиефильный комплекс может быть использован для олигомеризации этилена и пропилена. В случае олигомеризации этилена образуются высшие альфа-олефины ( $C_4-C_{16}$ ), в случае пропилена – тетрамеры и пентамеры.

Ti-олигодиефильный комплекс в присутствии электроноакцепторных соединений проявляет высокую активность в приготовлении синтетических масел из пропилена. При полимеризации бутадиена наблюдается аналогия в механизме действия Ti-олигодиефильного комплекса и  $SrTiCl_3$  в сочетании с метилалюмоксаном. В обоих случаях образующийся полибутадиен характеризуется преимущественным содержанием цис-1,4-звеньев в цепи полимера (до 80%). В случае стирола оба катализатора продуцируют образование синдиотактического полистирола.

Синтезированные олигодиефильные комплексы никеля и циркония авторы использовали как олигомеризующий компонент в биядерных каталитических системах на основе титан-магниевого и хромсодержащих катализаторах. Эти каталитические системы получали путем последовательного осаждения титан-магниевого (или хромсодержащего) катализатора и олигодиефильного комплекса никеля или циркония на поверхность неорганического носителя. Бинарные каталитические системы оказались высокоэффективными и универсальными катализаторами в процессах полимеризации олефинов и диенов, а также для получения их смесей и сополимеров.

Промышленная реализация процессов ионно-координационной полимеризации требует использование мономеров высокой степени чистоты. Основными примесями, ингибирующими процессы ионно-координационной полимеризации олефинов и 1,3-диенов, являются алленовые и ацетиленовые примеси, обладающие высокой реакционной способностью в реакциях с металлокомплексами. В настоящее время очистка мономеров от этих примесей осуществляется путем их гидрогенизации с последующей дистилляцией, что требует колоссальных энергетических затрат.

Исследованиями авторов выявлена специфическая особенность олигодиефильных комплексов никеля и циркония осуществлять олигомеризацию и полимеризацию алленов и ацетиленов, что обеспечивает практически полную очистку олефинов и диенов от этих примесей.

Полимеры алленов и ацетиленов, образующиеся в результате очистки олефинов и диенов, представляют существенный интерес для реализации разнообразных полимераналогичных превращений. Введение металлсодержащих фрагментов в цепь полимера является особым методом создания новых полимерных материалов, которые могут быть использованы в самых различных областях органического и металлоорганического синтеза, в качестве каталитических систем и др.

В работе приводятся примеры реакций полиаллена с металлоорганическими соединениями: реакции присоединения бутиллития и ферроцениллития, а также стабилизация металлоорганического соединения (бис-пи-аллилникеля) полиалленом (макромолекулярные реакции полиаллена изучены совместно с к.х.н. О.Н. Суворовой (ИМХ им. Г.А. Разуваева РАН), за что авторы выражают ей искреннюю благодарность).

Таким образом, разработанные и исследованные нами олигодиефильные комплексы переходных металлов могут найти широкое применение в ряде процессов нефтехимического производства и химии высокомолекулярных соединений.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 09-03-00231-а, 08-03-12064-офи), а также Совета по грантам Президента РФ (проект МК-1290.2009.3).

## ТЕХНОЛОГИЯ «MW-PROMOTION» В НАПРАВЛЕННОМ СИНТЕЗЕ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПИПЕРИДИНСОДЕРЖАЩИХ ПРОПАРГИЛАМИНОВ

*Сундетова Ф.Б.,<sup>1</sup> Канитар К.,<sup>2</sup> Кабдраисова А.Ж.<sup>2</sup>*

*1 - Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби*

*2 - АО «Институт химических наук им. А.Б.Бектурова»*

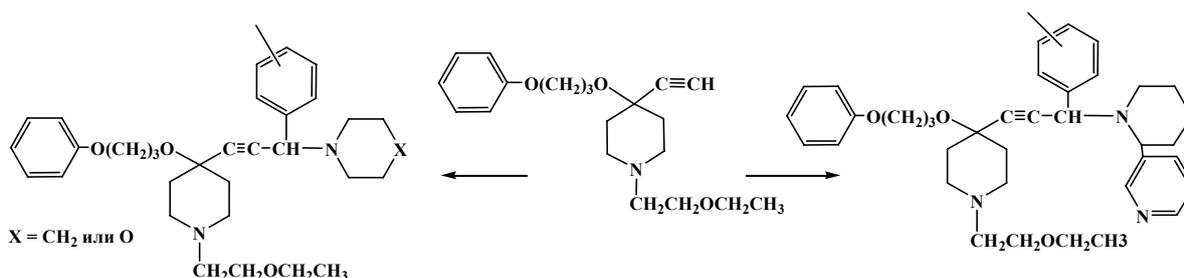
*florik\_90@mail.ru*

Приоритеты развития науки в Казахстане определяются огромной потребностью в новых веществах, необходимых для обеспечения здоровья людей. Большая часть этих исследований приходится на синтез новых высокоэффективных биологически активных веществ для медицины. В последние годы в мире популярен новый подход к производству химических веществ – «зеленая» химия». Развитие и расширение областей применения принципов «зеленой» химии является перспективной задачей, поскольку очевиден экономический и экологический выигрыш, кроме того, интенсивное развитие применяемой техники, в частности, микроволновой для научных исследований и промышленности, повышает вдвойне их перспективность.

Основным научным направлением лаборатории химии синтетических и природных лекарственных веществ является разработка путей направленной модификации моно- и бициклических пиперидинов и получение их новых производных, обладающих биологической активностью. При этом широко используются классические методы тонкого органического синтеза, а в последнее время набирают темпы исследования, где применяются подходы «зеленой» химии (микроволновое излучение и межфазный катализ).

Среди ранее синтезированных производных пропаргиламинов были обнаружены ненаркотические анальгетики, спазмолитики, антиаритмики, а некоторые из них подавляют рост болезнетворных бактерий. В настоящей работе представлены результаты НИР, в которых применено микроволновое излучение для проведения реакции Манниха с целью получения новых соединений этого класса. В качестве объектов исследования взяты феноксипропиловый эфир 1-(2-этоксиэтил)-4-этинил-4-гидроксипиперидина.

Аминометильные производные феноксиалкильных эфиров 1-(2-этоксиэтил)-4-этинил-4-гидроксипиперидина, полученные в классических условиях реакции Манниха с встроенным фрагментом пиперидина, морфолина, анабазина или пиперазина оказались активными БАВами. Для расширения синтетических границ реакции аминотетирования и получения более сложных систем исследовано аминотетирование в условиях микроволнового излучения. Показано, что взаимодействие феноксипропилового эфира 1-(2-этоксиэтил)-4-этинил-4-гидроксипиперидина с пиперидином и параформом в присутствии однохлористой меди на окиси алюминия, промотируемое MW излучением сокращает время процесса до 2-3 мин.



Оказалось, что при введении в реакцию ароматического альдегида вместо параформа, выход целевого продукта составляет 20-30 %. При использовании однохлористой меди в качестве катализатора выход аминотетильного производного с фенильной группой повышается вдвое. В аналогичных условиях синтезировано морфолиновое и анабазиновое производные.

Первичный фармакологический скрининг некоторых синтезированных соединений показал, что они малотоксичны, ЛД<sub>50</sub> находится в пределах 300-1500 мг/кг. Испытания показали ярко выраженную анальгетическую активность пропаргиламинов (по продолжительности общей анальгезии препараты в 2-3 раза превышают действие эталонного препарата *трамала*, а длительность полной анальгезии составляет 130-240 мин). Наибольшим эффектом обладают производные пиперидина. Производное морфолина вызывает анальгезию, равную анальгезии найденной в ряду *трамала*.

## СИНТЕЗ 2,3-БИС(ДИХЛОРФОСФОРИЛ)-1,3-БУТАДИЕНА

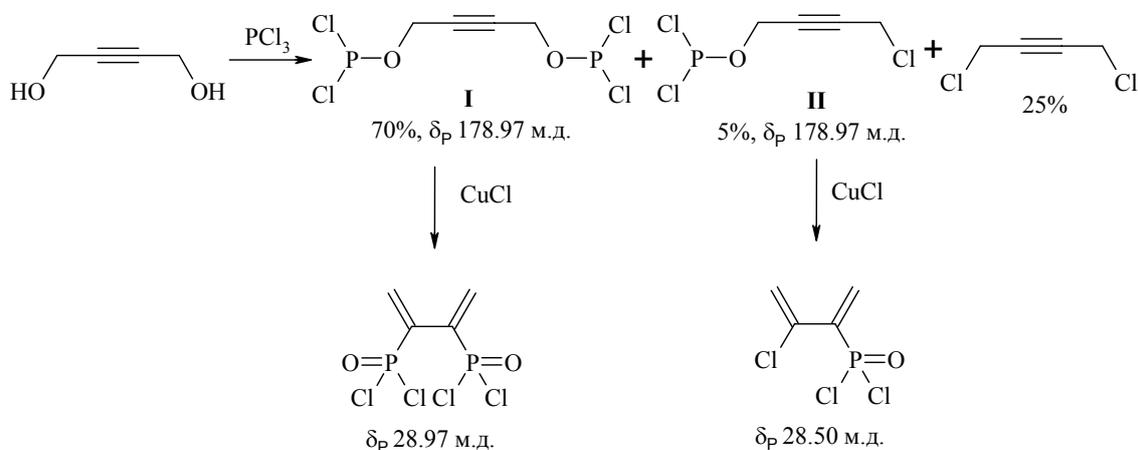
*Титов К.С., Догадина А.В., Ионин Б.И.*

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)  
kstitov@mail.ru*

Хорошо известен синтез эфиров 1,3-бутадиен-2,3-дифосфоновых кислот через перегруппировку пропаргильных фосфитов, протекающую одновременно с ацетилен-алленовой изомеризацией [1–3].

2,3-Бис(дихлорфосфорил)-1,3-алкадиены до настоящего времени практически недоступны, хотя они могут служить активными прекурсорами для синтеза разнообразных непредельных фосфорорганических соединений.

Мы сообщаем об одностадийном синтезе 2,3-бис(дихлорфосфорил)-1,3-бутадиена. К 2–3-кратному избытку треххлористого фосфора при охлаждении и одновременной отдувке хлористого водорода прибавляют 2-бутин-1,4-диол. Затем доводят температуру до комнатной и оставляют реакционную массу на ночь. На этом этапе наряду с основным продуктом – 2,3-бис(дихлорфосфорил)-1,3-бутадиеном (I) – в качестве побочного образуется 4-хлор-2-бутинилдихлорфосфит (II).



Далее для завершения ацетилен-аллен-диеновой изомеризации в реакционную массу добавляют каталитическое количество  $\text{CuCl}$ . Конечный продукт – 2,3-бис(дихлорфосфорил)-1,3-бутадиен – выделяют фракционной перегонкой в глубоком вакууме.

Строение полученных соединений доказано спектроскопией ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ . В

[1] Ионин Б. И., Боголюбов Г.М., Петров А.А. // Усп. Хим. 1967. Т. 36. Вып. 4. С. 587-610.

[2] Брель В.К., Ионин Б.И., Петров А.А. // ЖОХ. 1982. Т. 52. Вып. 4. С. 816-825.

[3] Пудовик А.Н., Аладжева И.М. // ЖОХ. Т. 33. 1963. С. 708.

## КРОСС-СОЧЕТАНИЕ 4,5,6,7-ТЕТРАГИДРОИНДОЛА С ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМИ ГАЛОГЕНАЦЕТИЛЕНАМИ НА АКТИВНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ ОКСИДОВ И СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ

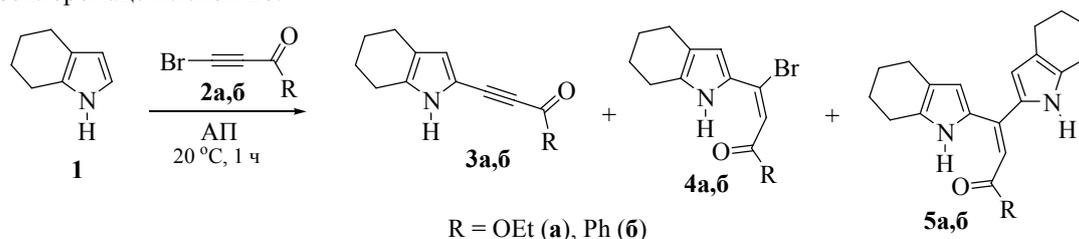
*Томилин Д.Н., Собенина Л.Н., Петрова О.В., Михалева А.И., Трофимов Б.А.*

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской Академии наук,  
664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1  
*evilweiss@mail.ru*

Недавно нами разработан новый метод введения ацетиленового заместителя в положение 2 пиррольного кольца, основанный на кросс-сочетании пирролов с электрофильными галогенацетиленами на поверхности оксида алюминия, не требующий катализаторов, оснований, растворителей, инертной атмосферы и реализующийся при комнатной температуре [1].

В то же время реакция 4,5,6,7-тетрагидроиндола **1** с галогенацетиленами **2а,б** на поверхности оксида алюминия протекает неселективно: наряду с 2-этинил-4,5,6,7-тетрагидроиндолами **3а,б** образуются соответствующие 2-(1-галогенэтинил)-4,5,6,7-тетрагидроиндолы **4а,б**, а также продукты обмена в последних атома галогена на молекулу исходного пиррола – 1,1-ди(4,5,6,7-тетрагидроиндол-2-ил)этены **5а,б**.

С целью повышения эффективности и селективности синтеза 2-этинил-4,5,6,7-тетрагидроиндолов **3а,б** проведен скрининг оксидов (ZnO, BaO, CaO, MgO, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>) и солей (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, ZrSiO<sub>4</sub>) металлов в качестве активных поверхностей для реализации кросс-сочетания тетрагидроиндола **1** с этилбромпропионом **2а** и бензоилбромацетиленом **2б**.



АП - активная поверхность

Найдено, что тетрагидроиндол **1** реагирует с ацетиленом **2а** на всех вышеперечисленных активных поверхностях с образованием соответствующего этинилтетрагидроиндола **3а**, причем его содержание в реакционных смесях, полученных на оксидах Ca, Ba, Mg и Zn, в несколько раз больше, чем в смеси продуктов, образующейся на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. На K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> реакция протекает селективно, приводя к этинилтетрагидроиндолу **3а** с количественным выходом.

С ацетиленом **2б** тетрагидроиндол **1** на исследованных активных поверхностях реагирует менее активно и менее селективно, чем с этилбромпропионом **2а**. Исключение составляет только оксид алюминия: в этом случае содержание 2-(бензоилэтинил)-4,5,6,7-тетрагидроиндола **3б** в реакционной смеси в 2.5 раза превышает содержание 2-этинилтетрагидроиндола **3а**, полученного в аналогичных условиях с этилбромпропионом **2а**. Единственной поверхностью, превосходящей по активности оксид алюминия, в данном случае является оксид кальция.

В общем, содержание этинилтетрагидроиндолов **3а,б** в реакционных смесях (табл.) зависит от природы активной поверхности и строения функционального галогенацетилена.

Таблица

Содержание в реакционной смеси этинилтетрагидроиндолов **3а** и **3б**, %

	MgO	CaO	ZnO	BaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	ZrSiO <sub>4</sub>
<b>3а</b>	84	90	61	87	27	16	20	13	100	24	17
<b>3б</b>	62	80	50	55	67	0	5	21	67	25	0

Конверсия тетрагидроиндола **1** на всех исследованных поверхностях близка к 100%. Как и на оксиде алюминия на указанных активных поверхностях кросс-сочетание сопровождается образованием 2-(1-бромэтинил)-4,5,6,7-тетрагидроиндолов **4а,б** и ди(4,5,6,7-тетрагидроиндол-2-ил)этен **5а,б**, причем первые из них являются интермедиатами реакции.

Таким образом, найдены новые активные поверхности, позволяющие эффективно и региоселективно вводить функциональный ацетиленовый заместитель в положение 2 тетрагидроиндольного остова в отсутствие растворителей и соединений переходных металлов.

[1] Trofimov B.A., Stepanova Z.V., Sobenina L.N., Mikhaleva A.I., Ushakov, I.A. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 6513.

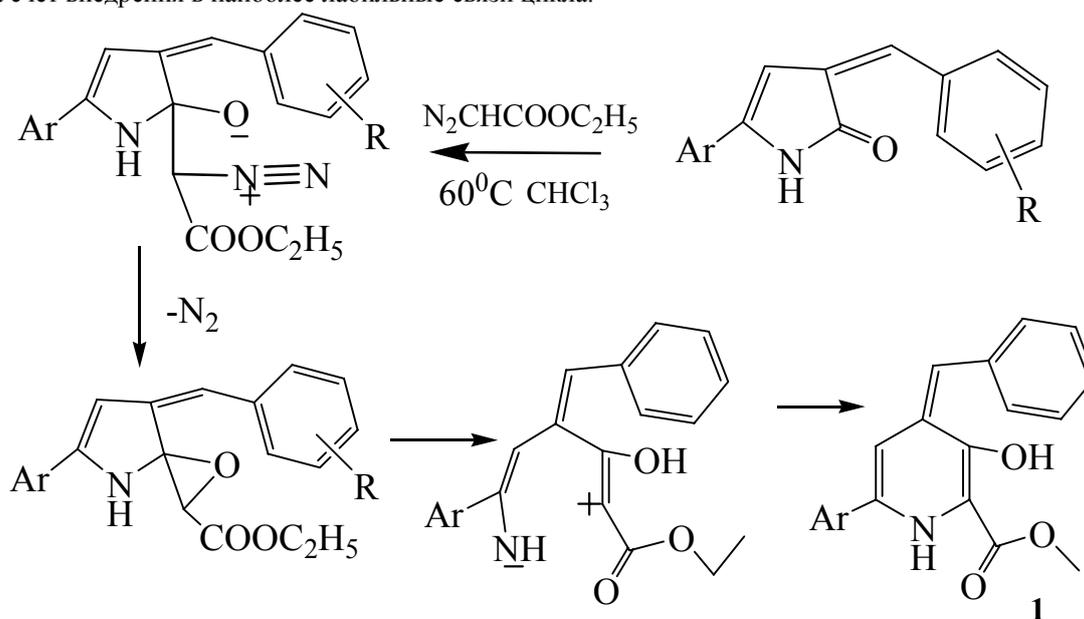
## РЕАКЦИИ ДИАЗОУКСУСНОГО ЭФИРА С АРИЛМЕТИЛИДЕНОВЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ 3Н-ПИРРОЛ-2-ОНОВ

*Транковский А.Б.,<sup>1</sup> Чадина В.В.,<sup>2</sup> Егорова А.Ю.<sup>1</sup>*

*1 - Саратовский Государственный Университет имени Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия  
2 - Энгельский Технологический Институт (филиал Саратовского Государственного Технического Университета)  
trankovsky@rambler.ru*

Арилметиленовые производные пиррол-2-онов является чрезвычайно интересными в химическом отношении соединениями. Пиррол-2-оны, имеющие арилметиленовый заместитель в положении С-3 гетероцикла, занимают особое место в современной органической химии в связи с обнаружением их представителей в составе природных соединений, получение на их основе сложнопостроенных веществ с различного вида биологической активностью.

В структуре изучаемых соединений содержится несколько реакционных центров, способных подвергаться атаке диазоуксусного эфира: экзо- и эндоциклическая двойные углерод-углеродные связи, карбонильная группа, лабильные связи цикла (С-О и С-Н). В связи с этим можно было ожидать разнообразных превращений: [1,3] диполярное циклоприсоединение по двойной углеродной связи гетероцикла, атака по карбонильной группе с образованием эпокси производных, атака по экзоциклической двойной углеродной связи, расщепление цикла за счет внедрения в наиболее лабильные связи цикла.



1a R=3-NO<sub>2</sub> 1b R=H 1c R=2-Cl 1d R=2-NO<sub>2</sub>

Образование полученных продуктов можно представить как атаку нуклеофильного центра диазоуксусного эфира на атом углерода субстрата, имеющий наибольший дефицит электронной плотности. Нами проведен квантово-химический расчет методом РМЗ, на основании данных которого показано, что наибольший  $\delta^+$  на атоме углерода карбонильной группы субстрата, на который направлена атака нуклеофильного центра диазоуксусного эфира, что приводит к расщеплению цикла по связи N-C<sup>2</sup> с элиминированием молекулы азота и последующей стабилизацией промежуточной спироструктуры, которая в дальнейшем претерпевает перегруппировку в пиридин-3-он.

Таким образом, проведенные экспериментальные исследования показали, что диазоуксусный эфир с 3-арилметилен-3Н-пиррол-2-онами, не затрагивая другие реакционные центры селективно реагирует по карбонильной группе лактонного цикла с образования гетероспирановых структур, что сопровождается перегруппировкой с образованием пиридиноной структуры.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых №МК-635.2009.3.*

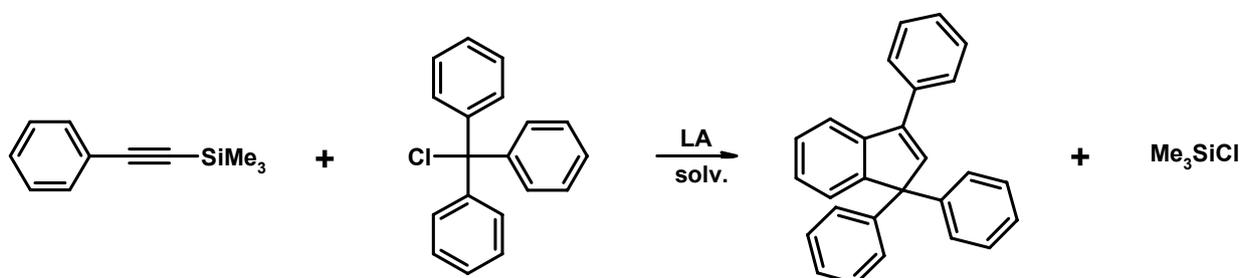
## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛКИНИЛСИЛАНОВ С ТРИФЕНИЛХЛОРМЕТАНОМ

Турмасова А.А., Кошкин В.В.

ГОУ ВПО Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия  
organotin@mail.ru

Алкинилсиланы широко используются в реакциях сочетания с различными органическими субстратами при катализе соединениями палладия и меди [1], серебра [2] или при промотировании источниками фторид-ионов [3]. В качестве субстратов могут выступать арилгалогениды, арилтрифлаты, винилгалогениды, аллилгалогениды и др. В тоже время в литературе отсутствуют сведения о взаимодействии силилацетиленов с триарилхлорметанами.

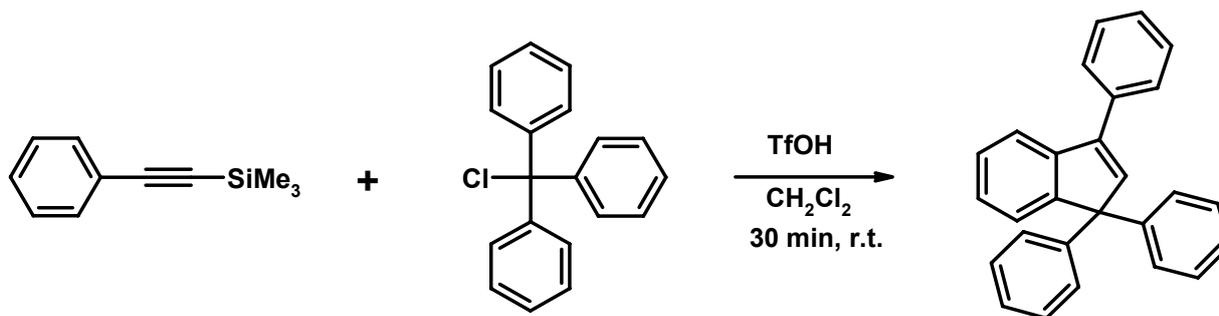
Нами установлено, что взаимодействие 1-триметилсилилфенилацетилена с трифенилхлорметаном протекает в среде хлорированных растворителей или ароматических углеводородов в присутствии не менее чем эквивалентного количества кислоты Льюиса, в качестве которой нами использовались хлорид, бромид, иодид цинка и трибромид индия, с образованием 1,1,3-трифенилиндена:



LA = ZnCl<sub>2</sub>, ZnBr<sub>2</sub>, ZnI<sub>2</sub>, InBr<sub>3</sub>

Максимальный выход 1,1,3-трифенилиндена – до 85% - получен при использовании двукратного количества ZnCl<sub>2</sub> в среде 1,2-дихлорэтана.

Нами найдено, что, кроме кислот Льюиса, промотировать изучаемое взаимодействие могут протонные кислоты:



Реакция протекает при комнатной температуре, по данным ТСХ для полной конверсии исходного силилалкина требуется около 30 мин в случае использования эквивалентного количества трифторметансульфокислоты.

1. Nishihara Y., Inoue E., Ogawa D., Okada Y, Noyori S., Takagi K. Tetrahedron Lett.-50 (2009).-p. 4643.
2. Koseki Y., Omino K., Anzai S., Nagasaka T. Tetrahedron Lett.-41 (2000).-p. 2377.
3. Стадничук М.Д., Александрова Е.А. Журн. Общ. Химии.-1993.-вып.10.-с. 2395.

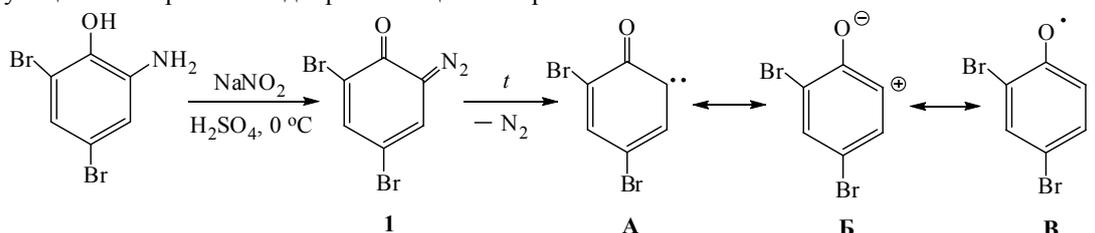
## О НЕКОТОРЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ ДИБРОМХИНОНДИАЗИДОВ

Фадин М.В., Костина О.М., Тарасова И.В., Васин В.А.

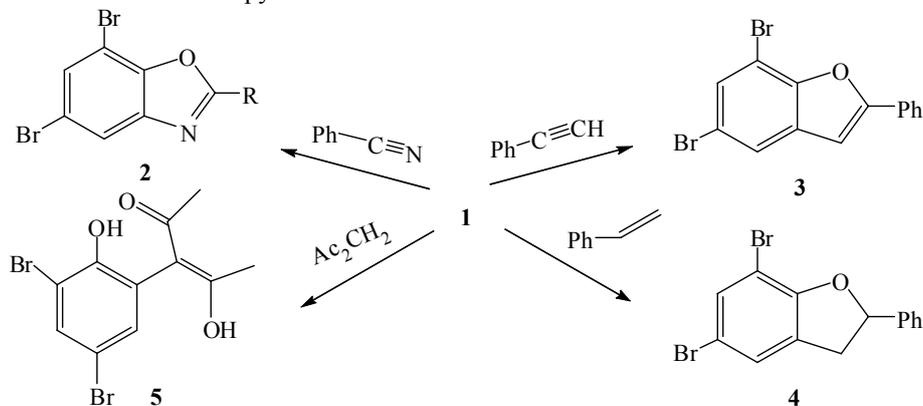
Мордовский государственный университет имени Н.П. Огарёва, г. Саранск, Россия;  
orgchem@mrsu.ru

Известно [1], что *o*-хинондиазиды при термоллизе или фотоллизе легко теряют азот, превращаясь в кетокарбены **A**, которые в резонансных формах **Б** и **В** способны выступать в роли 1,3-диполя в реакциях [3 + 2]-циклоприсоединения или участвовать в реакциях внедрения. Введение в хинондиазид акцепторных заместителей увеличивает его стабильность, что повышает препаративную значимость такого предшественника при получении различных ароматических соединений.

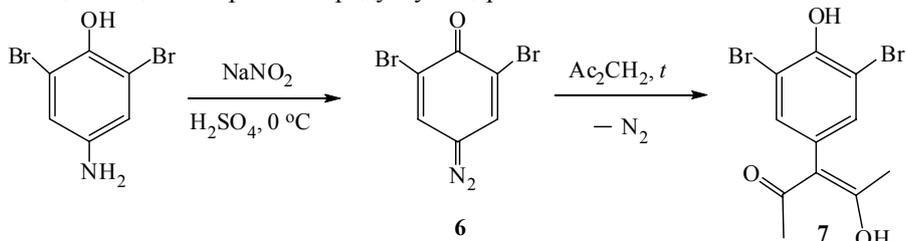
Реакцией диазотирования 4,6-дибром-*o*-аминофенола мы получили 4,6-дибром-*o*-хинондиазид **1** и изучили его термические превращения в среде некоторых реагентов-растворителей. Наш интерес к этому соединению определялся желанием сравнить его свойства со свойствами описанных в литературе хлорсодержащего аналога [1] и изомерного 3,5-дибром-*o*-хинондиазида [2], а также установить возможности применения при синтезе новых функционализированных дибромзамещённых аренов.



Термоллиз хинондиазида **1** в запаянных стеклянных ампулах (3 ч, 150 °С) в присутствии 10-кратного мольного избытка бензонитрила, фенилацетилена и стирола, использованных в качестве дипольофилов, привёл к продуктам циклоприсоединения **2–4**, выделенных в индивидуальном виде колоночной хроматографией на силикагеле. При термоллизе хинондиазида **1** в избытке ацетилацетона (2 ч, 90 °С) получен продукт внедрения по метиленовой группе **5**.



Диазотированием 2,6-дибром-*n*-гидроксиамина мы синтезировали 2,6-дибром-*n*-хинондиазид **6**. Его термоллиз в избытке ацетилацетона привёл к продукту внедрения **7**.



Соединения **5** и **7**, согласно данным спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C, существуют в растворе практически нацело в енольной форме.

- Huisgen R., Binsch G., König H. *Chem. Ber.* **1964**, 97, 2868; 2884.
- Kraus G.A., Nagy J.O., DeLano J. *Tetrahedron.* **1985**, 41, 2337.

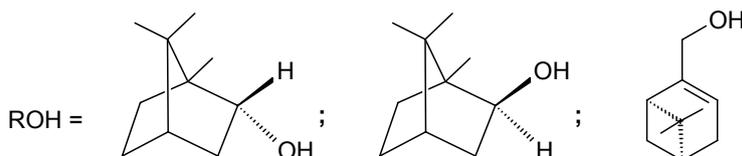
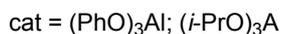
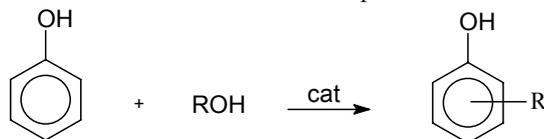
## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ БИЦИКЛИЧЕСКИХ ТЕРПЕНОВЫХ СПИРТОВ НА АЛКИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛОВ

*Федорова И.В., Чукичева И.Ю., Королева А.А., Кучин А.В.*

*Учреждение Российской академии наук Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН, г. Сыктывкар, Россия  
fedorova-iv@chemi.komisc.ru*

Введение терпенового заместителя в ароматическое ядро фенолов обычно осуществляется взаимодействием фенолов с терпеновыми углеводородами, спиртами или галоидпроизводными в присутствии катализаторов кислотного характера. Разработка регио- и стереоселективных методик конденсации фенолов с терпенами приобретает особую актуальность в связи с тем, что терпеновые соединения отличаются необычайной склонностью к различным скелетным перегруппировкам. Многие методы алкилирования фенолов олефинами основаны на использовании органометаллических интермедиатов (реактив Гриньяра, аллилникелевый комплекс, арилкупрат). Однако все эти методы недостаточно эффективны, поскольку проходят в течение длительного времени и с невысокой конверсией. Кроме того, существует проблема контроля стереохимии двойных связей. Алюминий содержащие гомогенные катализаторы обладают высокой *орто*-селективностью в реакциях алкилирования, что было показано в предыдущих работах по алкилированию фенола камфеном [1,2]. Взаимодействие фенолов со спиртами – одна из стратегий, обусловленная практической значимостью продуктов реакции и доступностью сырья.

Изучено алкилирование фенола бициклическими терпеновыми спиртами: борнеолом, изоборнеолом и миртенолом в присутствии реагентных и каталитических количеств органоалюминиевых соединений  $(\text{PhO})_3\text{Al}$  и  $(i\text{-PrO})_3\text{Al}$ . Применение органоалюминиевых соединений подразумевает протекание реакции в координационной сфере алюминия. Структура спирта оказывает влияние на возможность координации с органоалюминиевым соединением и далее на взаимодействие с ароматическим соединением.



Особенностью алкилирования фенола борнеолом является перегруппировка борнильной структуры в изоборнильную с образованием изоборнилфенолов (выход 2-изоборнилфенола составил 40 %).

Следует отметить, что при алкилировании фенола изоборнеолом – стереоизомером борнеола не происходит перегруппировки терпенового фрагмента. В этом случае выход *орто*-изоборнилфенола увеличился (58 %) при значительном сокращении времени реакции.

Взаимодействие фенола с бициклическим терпеновым спиртом – миртенолом, имеющим внутрициклическую двойную связь в аллильном положении, в присутствии фенолята алюминия приводит к широкому ряду продуктов реакции. Алкилирование протекает с участием аллильной двойной связи и карбокатионов, образующихся при отщеплении OH-группы спирта, а также при раскрытии неустойчивого четырехчленного цикла миртенола. Установлено, что в присутствии  $(i\text{-PrO})_3\text{Al}$  происходит восстановление миртенола до насыщенного спирта – миртанола.

*Работа выполнена при поддержке Российской академии наук (фундаментальные исследования, выполняемые по программе Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов»), гранта Уральского отделения РАН.*

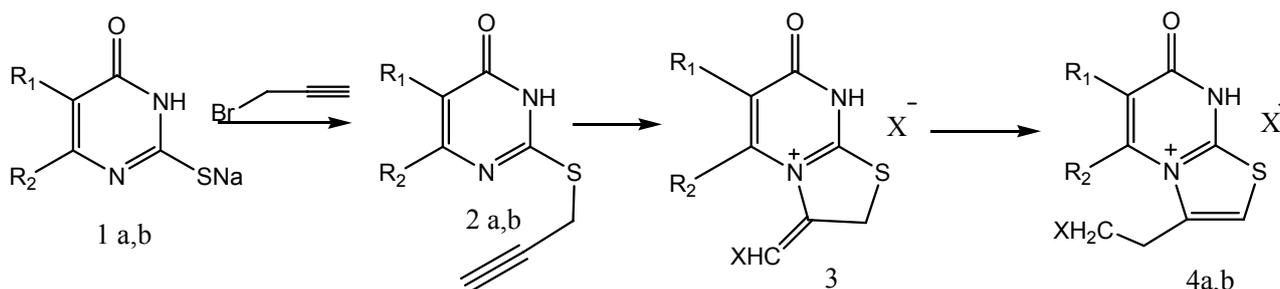
1. Л.А. Хейфиц, И.С. Аульченко. «Терпенофенолы и их применение в синтезе душистых веществ» в книге Химия и технология душистых веществ и эфирных масел. М. 1968. С. 142–190.
2. Чукичева И.Ю., Кучин А.В. Природные и синтетические терпенофенолы // Росс. хим. журнал. 2004. Т. XLVIII. №3. С. 21-37.

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 2-ПРОПАРГИЛТИО-4(3H)-ПИРИМИДИНОНОВ

*Фролова Т.В., Ким Д.Г.*

*Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия  
chemitash@mail.ru*

В работе [1] синтезирован 2-пропаргилтио-6-метил-4(3H)-пиримидинон и изучено его взаимодействие с иодом. Нами впервые взаимодействием натриевых солей 6-трифторметил-2-тиоурацила (1a) и 6-метил-5-этил-2-тиоурацила (1b) с бромистым пропаргиллом в водном растворе щелочи или диметилформамиде синтезированы 2-пропаргилтио-6-трифторметил-4(3H)-пиримидинон (2a) и 2-пропаргилтио-6-метил-5-этил-4(3H)-пиримидинон (2b) с 70% выходом.



a  $R_1=H$ ,  $R_2=CF_3$ , b  $R_1=C_2H_5$ ,  $R_2=CH_3$ , 3  $X=I$ , 4  $X=Br$

В спектрах ЯМР  $^1H$  соединений 2a,b протон пропаргильной группы СН образует узкий триплет в области 3.17 – 3.21 м.д., а протоны  $SCH_2$  – дублет в области 3.95 – 4.00 м.д., что обусловлено дальним взаимодействием указанных выше протонов ( $J=2.60$  Гц).

Гетероциклизация соединений 2a,b под действием брома в хлороформе или в уксусной кислоте может привести к образованию бромидов ангулярного строения с *экзо*-(3) или *эндо*-циклической (4) двойной связью. Авторы работы [1,2] считают, что взаимодействие S-пропаргилпроизводных 6-метил-2-тиоурацила и 2-меркаптохиназолин-4-она с бромом и иодом приводит к образованию 3-галогенметил-7-оксо-тиазоло[3,2-*a*]пиримидинонов с *экзо*-циклической двойной связью (3), но в работе не указано какой именно изомер или смесь изомеров образуется.

Нами изучено взаимодействие соединений 2a,b с бромом в хлороформе и в уксусной кислоте, и установлено, что происходит бромциклизация с образованием 3-бромметил-7-оксо-тиазоло[3,2-*a*]пиримидинонов (4). В спектрах ЯМР  $^1H$  полученных бромидов в области 6.70-6.88 м.д. имеются сигналы однопротонного триплета и сигналы двухпротонного дублета в области 4.22-4.32 м.д. Для соединения 3 возможно существования *Z*- и *E*-изомеров, что должно проявиться в спектре в виде двух наборов сигналов, кроме того группа  $SCH_2$  должна образовывать АВ-квартет, что нами не обнаружено. В спектрах ЯМР  $^1H$  3-бромметил-7-оксо-тиазоло[3,2-*a*]пиримидинонов (4) с *эндо*-циклической двойной связью группа  $CH_2Br$  должна образовывать дублет в области 4.00-4.40 м.д., а ароматический протон группы  $SCH$  – образовывать триплет из-за дальних взаимодействий с группой  $CH_2Br$  в слабом поле в области 7 м.д., что и наблюдается в экспериментальных спектрах полученных нами продуктов бромирования соединений 2a,b.

Таким образом при бромировании соединений 2a,b реакция не останавливается на образовании 3-бромметил-7-оксо-тиазоло[3,2-*a*]пиримидинонов (3) с *экзо*-циклической двойной связью, а происходит дальнейшая изомеризация с образованием бромидов 3-бромметил-8H-7-оксо-тиазоло[3,2-*a*]пиримидиния (4) с *эндо*-циклической двойной связью.

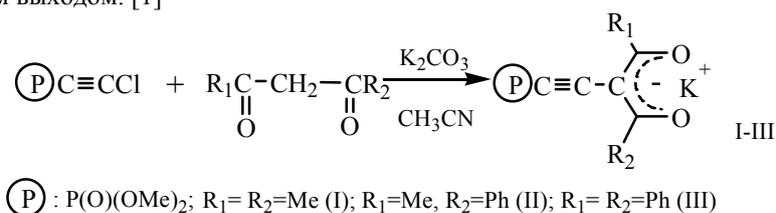
1. Сливка Н.Ю., Геваза Ю.И., Станинец В.И. Галогенциклизация замещенных 2-(алкенилтио)пиримидинон-6-онов // Химия гетероцикл. соед. 2004. № 5. С. 776-783.
2. Ю.Л. Зборовский, В.В. Орысык, А.А. Добаш и др. Реакции гетероциклизации производных 2-(2-пропинилтио)-4(1H)-хиназолинона под действием электрофильных и нуклеофильных реагентов // Химия гетероцикл. соед. 2003. № 8. С. 1255-1262.
3. Ким Д.Г., Тюрина Т.В. Исследование 2-пропаргилтио-6-метил-5-этил-4-пиримидинона // Тез. Докл. IV Всероссийской конференции «Енамины в органическом синтезе». Пермь. 2007. С. 160-163.

## ПРОТОНИРОВАНИЕ И ГИДРАТАЦИЯ 2-(ДИАЛКОКСИФОСФОРИЛЭТИНИЛ)-1,3-ДИКЕТОНАТОВ КАЛИЯ

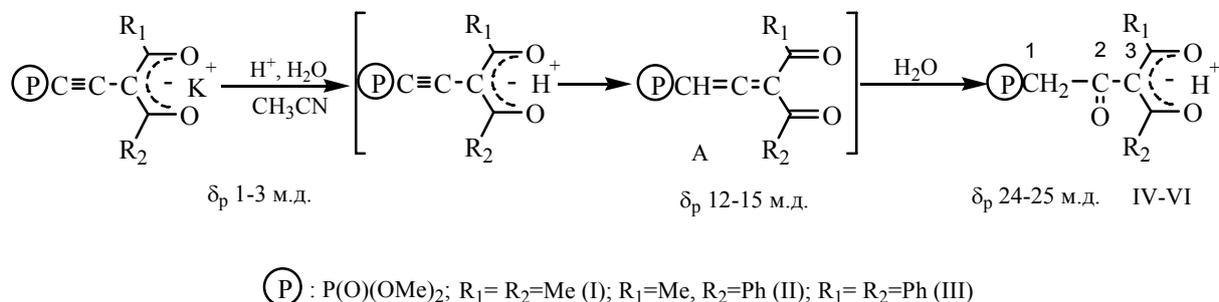
*Храмчихин В.А., Догадина А.В., Ионин Б.И.*

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр.26,  
e-mail: dog\_alla@mail.ru*

Недавно было показано, что реакция хлорацетиленфосфонатов с 1,3-дикетонами идет с замещением атома хлора с образованием соответствующих калиевых производных 2-(диалкоксифосфорилэтинил)-1,3-дикетонатов с почти количественным выходом. [1]



Нами установлено, что соли (I-III) достаточно стабильны даже в протонодонорной среде – в спиртах и воде, и для обмена катиона калия на протон требуется присутствие кислоты. Образующиеся при этом алленовые соединения (А), напротив, обладают повышенной реакционной способностью, и даже в кислой среде происходит нуклеофильное присоединение элементов воды с образованием трикетонатов (IV-VI). Образование алленов (А) очевидно происходит путем прототропной изомеризации первоначально образующихся ацетиленовых производных (IV-VI). Как алленовые (А), так и ацетиленовые производные (IV-VI) зафиксированы методом ЯМР. Однако нам не удалось остановить реакцию на этой стадии даже при проведении протонирования калиевых производных (I-III) в безводной среде.



Строение трикетонатов (IV-VI) доказано методами ЯМР спектроскопии на ядрах <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P. Так, в спектрах ПМР трикетонатов метиленовая группа представлена дублетом  $\delta \sim 3.5$ , <sup>2</sup>J<sub>HP</sub>  $\sim 22$  Гц, оставшийся дикетонатный протон выходит уширенным сигналом в слабом поле  $\delta \sim 10.7$ , что свидетельствует в пользу енольной формы трикетонатов (IV-VI). В спектре ЯМР <sup>13</sup>C углерод метиленовой группы C<sup>1</sup> резонируют в сильном поле дублетным сигналом  $\delta \sim 29.3$ , <sup>1</sup>J<sub>CP</sub>  $\sim 132$  Гц, C<sup>3</sup> представлен дублетным сигналом  $\delta \sim 110.1$ , <sup>3</sup>J<sub>CP</sub>  $\sim 4.5$  Гц. Карбонильный углерод C<sup>2</sup> дает дублетный сигнал  $\delta \sim 160$ , <sup>2</sup>J<sub>CP</sub>  $\sim 5-7$  Гц, углероды других карбонильных групп представлены синглетами  $\delta \sim 195-200$ .

[1] Петрянина А.И., Дидковский Н.Г., Догадина А.В., Ионин Б.И. // ЖОХ. 2006.Т.76.Вып.9. С. 1581-1582.

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ АЛКИНИЛ-ФОСФИНОВЫХ ЗОЛОТО- МЕДНЫХ КОМПЛЕКСОВ

*Шакирова Ю.Р., Грачева Е.В., Туник С.П.*

*СПбГУ химический факультет, Санкт-Петербург, Россия  
degget2006@gmail.com*

Алкинил-фосфиновые гетерометаллические Au(I)–Cu(I) комплексы вызывают большой интерес в связи с их уникальными фотофизическими свойствами, такими как большой квантовый выход люминесценции и длинные времена жизни возбужденного состояния. В настоящей работе представлены синтез, характеристика и фотофизические исследования новых Au(I)–Cu(I) комплексов на основе тридентантного фосфина трис(дифенилфосфино)метана (PPP).

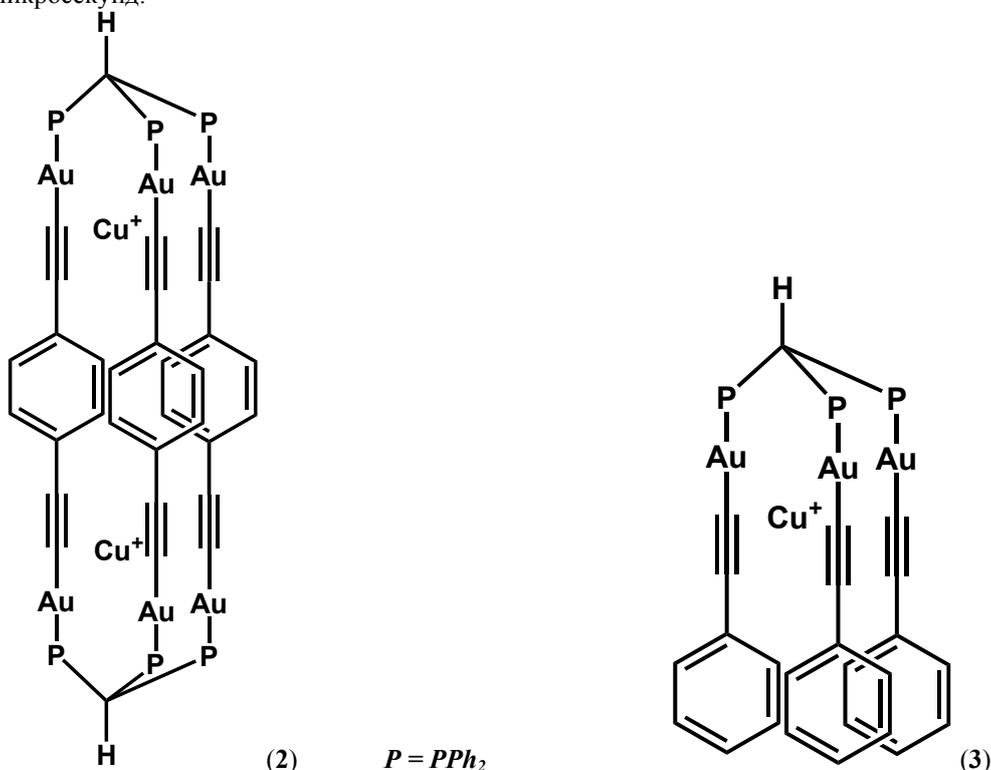
В результате взаимодействия трис(дифенилфосфино)метана с комплексом [AuCl(ТНТ)] (ТНТ = тетрагидротиофен) был получен комплекс  $\mu_3$ -трис(дифенилфосфино)метан-трис(хлор-золото(I)) (**1**). [1]

Дальнейшее взаимодействие соединения (**1**) с 1,4-диэтинилбензолом и комплексом [Cu(NCMe)<sub>4</sub>][BF<sub>4</sub>] (в соотношении 2 : 3 : 2) в дихлорметане, в присутствии небольших количеств триэтиламина приводит к образованию нового кластерного соединения оранжевого цвета с высоким выходом. Полученный комплекс обладает стехиометрией [Au<sub>6</sub>Cu<sub>2</sub>C<sub>104</sub>H<sub>74</sub>P<sub>6</sub>][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (**2**).

Взаимодействие соединения (**1**) с фенилацетиленом и комплексом [Cu(NCMe)<sub>4</sub>][BF<sub>4</sub>] (в соотношении 1 : 3 : 1) в дихлорметане, в присутствии небольших количеств триэтиламина приводит к образованию нового соединения желтого цвета с высоким выходом. Полученный комплекс обладает стехиометрией [Au<sub>3</sub>CuC<sub>61</sub>H<sub>46</sub>P<sub>3</sub>][BF<sub>4</sub>] (**3**).

Характеризация новых соединений (**2**) и (**3**) осуществлялась на основании данных полядерной ЯМР-спектроскопии и ESI<sup>+</sup> масс-спектрометрии.

При возбуждении излучением с длиной волны 385 нм для обоих новых комплексов наблюдается люминесценция с максимумами в видимой области и временами жизни возбужденного состояния порядка нескольких микросекунд.



1. Stutzer, A. Trichloro- $\mu_3$ -[tris(diphenylphosphanyl)methane]-trigold(I): Auriophilicity in a Triangle of Gold Atoms /A. Stutzer, P. Bissinjer, H.Schmidbaur // Chem.Ber. – 1992. – Vol.125. – P.367 – 372.

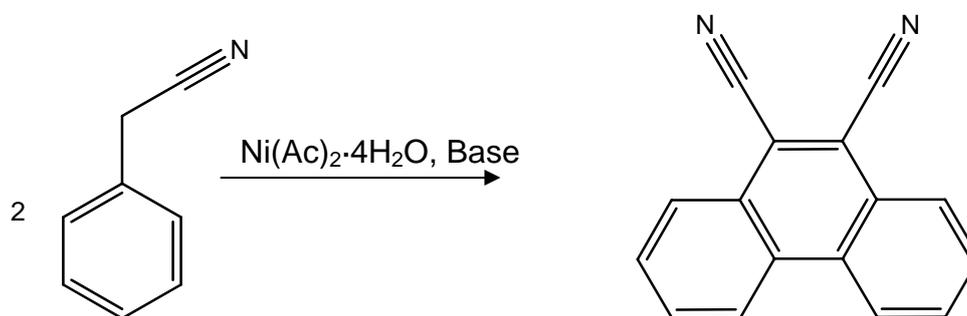
**NI(II)-CATALYZED ONE-POT SYNTHESIS OF 9,10-DICYANOPHENANTHRENE**

*Asup E.O., Chulkova T.G., Kukushkin V.Yu.*

*Department of Chemistry, St.Petersburg State University, Stary Petergof, Russian Federation  
johnassup@gmail.com*

9,10-Dicyanophenanthrene and its derivatives have a spectrum of extended applications in both organic and coordination chemistry. One of the most useful synthetic applications of these compounds is the preparation of phthalocyanines [1].

Herein we report a novel one-pot synthesis of 9,10-dicyanophenanthrene. The generation of 9,10-dicyanophenanthrene was performed in accord with Scheme 1:



**Scheme 1.**  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -catalyzed cyclocondensation of phenylacetonitrile.

The cyclocondensation of phenylacetonitrile in the presence of base [ $\text{Et}_3\text{N}$  or  $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ ] and a catalytic amount of  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  under reflux conditions leads to the formation of 9,10-dicyanophenanthrene in moderate yields. It should be noted, that diphenylfumarodinitrile was produced along with 9,10-dicyanophenanthrene. All compounds were characterized by a range of spectroscopic techniques. The influence of the reaction conditions on the yield of products was studied. The mechanism of the reaction is discussed.

[1] Eva M. Maya et. al. J. Porphyrins Phthalocyanines. 2002, 6, 463-475.



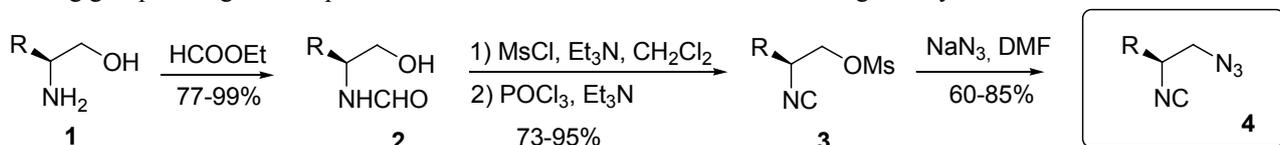
## CHIRAL ISOCYANOAZIDES: NEW BIFUNCTIONAL REAGENTS FOR BIOCONJUGATION

*Sokolova N.V., Nenajdenko V.G.*

*Department of Chemistry, Moscow State University, Moscow, Russia  
nvsokolova@ya.ru*

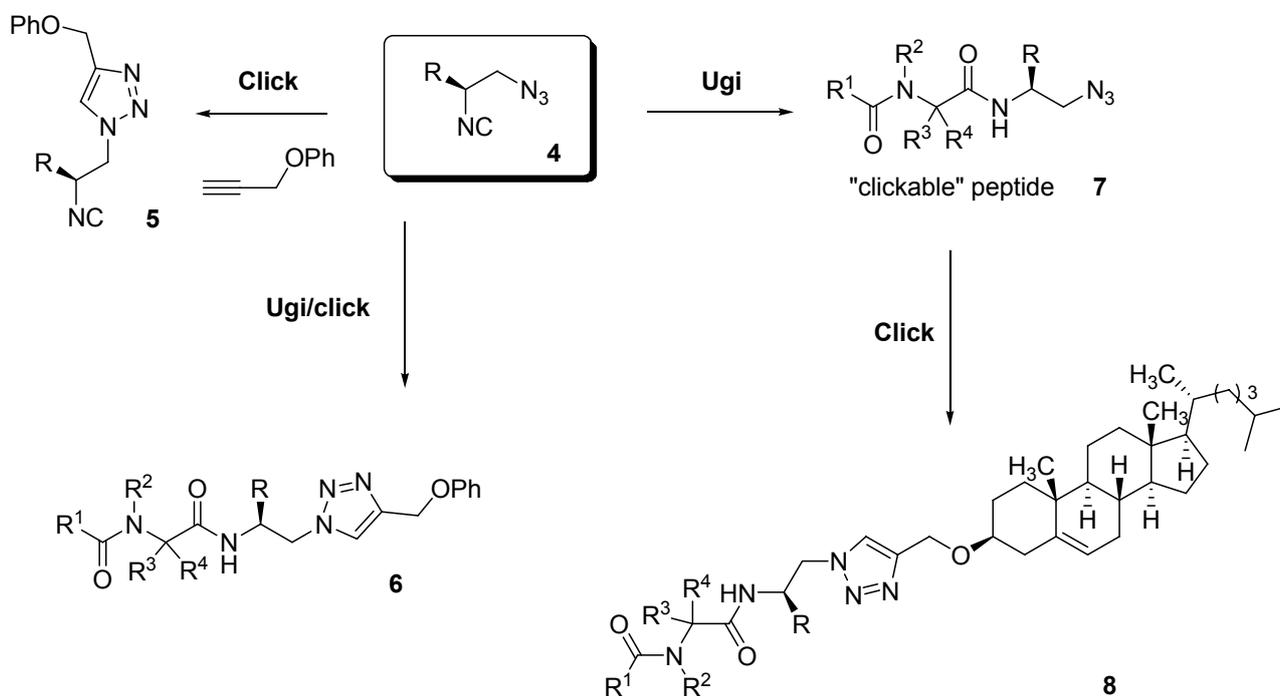
The “click” Cu<sup>I</sup>-catalyzed Huisgen 1,3-dipolar cycloaddition reaction between acetylenes and azides and the Ugi reaction with isocyanides are one of the most important instruments of modern synthetic organic chemistry. The incorporation of isocyanide and azide functionalities into one molecule permits one to obtain peptides and amino acid derivatives connected by an azide group to another valuable fragment.

We have suggested an efficient strategy for synthesis of new chiral isocynoazides from commercially available  $\alpha$ -amino alcohols 1. The key transformation is a “one-pot” sequence in which the formation of mesylates is followed by dehydration of the formamide moiety to give isocyanides 3 in excellent yields. Then isocyanides 3 containing a good leaving group undergo nucleophilic substitution with sodium azide to afford target isocynoazides 4.



R = H, Me, *i*-Pr, (*S*)-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CH(CH<sub>3</sub>), Bn

Obtained isocynoazides were used in the synthesis of isocyanotriazoles, amino acid derivatives and peptides containing azide “fastener” (“clickable” peptides). We have developed an “Ugi/click” strategy for the synthesis of triazolo-modified peptide molecules and demonstrated it for the conjugation of a peptide fragment with biomolecules, for example cholesterol derivative 8.[1]



1. V.G. Nenajdenko, A.V. Gulevich, N.V. Sokolova, A.V. Mironov, E.S. Balenkova, *Eur. J. Org. Chem.* 2010, in press.

## IDENTIFICATION OF UNSATURATED HYDROCARBONS WITH DIFFERENT DBE-VALUES USING PARTITION COEFFICIENTS IN THE SYSTEM PERFLUORODECALIN/ACETONITRILE

*Zenkevich I.G., Kushakova A.S., Bushueva A.A.  
St.-Petersburg State University, St.-Petersburg, Russia  
saby1@yandex.ru*

So called chromato-partition method was introduced in a practice of chromatography in a middle of 1960s [1]. It implies an equilibrium partition of analytes between two layers of restrictedly miscible low boiling organic solvents. This mode of sample preparation permits us to characterize every compound not only by chromatographic retention index (RI), but partition coefficient,  $K_p = C_{\text{non-polar}}/C_{\text{polar}} \approx S_{\text{non-polar}}/S_{\text{polar}}$ , as well. Using RI and  $K_p$  values simultaneously, the differential parameter  $j = kRI - \log K_p$  (1) as an invariant of homologous series provides the group identification (attribution to a corresponding homologous series) of analytes [2].

Different combinations of solvents were recommended for use in chromato-partition method, namely hexane/acetonitrile, hexane/nitromethane, heptane/2,2,2-trifluoroethanol, etc. All these systems are characterized by monotonous increasing of homologous  $K_p$  values within different series. The ratio  $K_p(n_C+1)/K_p(n_C) > 1$  is about 1.3 for hexane/acetonitrile combination, and ca. 3.7 for 1-octanol/water heterophase system.

The combination of perfluorodecalin ( $C_{10}F_{18}$ , non-polar phase) with acetonitrile ( $CH_3CN$ , polar phase) never been used previously for  $K_p$  measurements. Its principal (may be unique) feature appears to be practically negligible dependence  $K_p(n_C)$  for members of all homologous series, as it is shown in the Table 1 on the example of some alkyl benzenes  $C_9$ - $C_{15}$ . This fact permits us to characterize all series not by averaged  $j$ -values [equation (1)], but averaged partition coefficients,  $\langle K_p \rangle \pm s_K$ , that makes the identification simpler. The intervals  $\langle K_p \rangle \pm s_K$  for various series of hydrocarbons with different DBE-values (Double Bond Equivalent) are compared in the Table 2.

$$DBE = 1 - N + \sum(n_i v_i)/2 = (2n_{IV} + n_{III} - n_I + 2)/2$$

where N is the total number of atoms in the molecule,  $n_i$  – the number of atoms with valence  $v_i$ ,  $n_{IV}$ ,  $n_{III}$  and  $n_I$  – the number of atoms with valence 4, 3, and 1, correspondingly.

**Table 1.** Partition coefficients of some alkyl benzenes in heterophase system  $C_{10}F_{18}/CH_3CN$

Alkyl benzene	$M_r$	$K_p$
1,2,4-Trimethyl-	120	$0.07 \pm 0.01$
1,3,5-Thimethyl-	120	$0.09 \pm 0.01$
Butyl-	134	$0.09 \pm 0.01$
tert-Butyl-	134	$0.13 \pm 0.01$
(2,2-Dimethylpropyl)-	148	$0.12 \pm 0.02$
(1,2-Dimethylpropyl)-	148	$0.10 \pm 0.01$
(1-Ethylpropyl)-	148	$0.13 \pm 0.02$
Hexyl-	162	$0.09 \pm 0.01$
1,3,5-Trimethyl-2-(1-methylethyl)-	162	$0.10 \pm 0.02$
1-Butyl-4-(1-methylethyl)-	176	$0.10 \pm 0.01$
1-Pentyl-4-(1-methylpropyl)-	204	$0.10 \pm 0.01$

**Table 2.** Average  $K_p$  values of organic compounds of different series in the heterophase system  $C_{10}F_{18}/CH_3CN$

Homologous series	Formula	DBE	$\langle K_p \rangle \pm s_K$
Alkanes	$C_n H_{2n+2}$	0	$1.02 \pm 0.08$
Alkenes	$C_n H_{2n}$	1	$0.43 \pm 0.04$
Cycloalkanes	$C_n H_{2n}$	1	$0.74 \pm 0.13$
Alkynes	$C_n H_{2n-2}$	2	$0.06 \pm 0.02$
Conjugated dienes	$C_n H_{2n-2}$	2	$0.24 \pm 0.06$
Cyclodienes	$C_n H_{2n-4}$	3	$0.19 \pm 0.03$
Bicycloalkenes	$C_n H_{2n-4}$	3	$0.37 \pm 0.14$
Arenes	$C_n H_{2n-6}$	4	$0.10 \pm 0.02$
Alkenylarenes	$C_n H_{2n-8}$	5	$0.06 \pm 0.02$

One of the most complex tasks in organic analytical chemistry is distinguishing alkenes and cycloalkanes. This task cannot be unambiguously solved using standard mass spectra due to their similarity in many cases. The differences in their GC RIs on standard polar and non-polar phases ( $53 \pm 7$  and  $64 \pm 11$  i.u., correspondingly) overlap and, hence, provides no grounds for identification. The single molecular parameter known at present which permits us to distinguish alkenes and cycloalkanes is first adiabatic ionization energies ( $9.2 \pm 0.4$  and  $10.1 \pm 0.5$  eV), but the registration of these differences requires the use of photo ionization detectors. Comparing with mentioned, the measuring  $K_p(C_{10}F_{18}/CH_3CN)$  seems to be the simplest way to identify alkenes and cycloalkanes, because the intervals  $0.43 \pm 0.04$  and  $0.74 \pm 0.13$  indicate no overlapping. Besides that, other classes of unsaturated hydrocarbons can be identified, e.g., alkynes and conjugated dienes (DBE = 2;  $0.06 \pm 0.02$  and  $0.24 \pm 0.06$ , correspondingly).

So specific properties of heterophase system  $C_{10}F_{18}/CH_3CN$  can be explained by very low mutual solubility of their constituents, namely  $< 0.2$  % w/w ( $C_{10}F_{18}$  in  $CH_3CN$ ) and  $< 0.03$  % w/w ( $CH_3CN$  in  $C_{10}F_{18}$ ) [3].

1. Bowman M.C., Berosa M. // J. Ass. Offic. Anal. Chem. 1965. V. 48. № 5. P. 943.
2. Zenkevich I.G., Vasil'ev A.V. // Rus. J. Anal. Chem. 1993. V. 48. № 3. P. 473.
3. Zenkevich I.G., Kushakova A.S. // Rus. J. Phys. Chem. 2009. V. 81. № 11. P. 2158.

## ПОЛУЧЕНИЕ 1,1,2,2-ТЕТРАФТОРЭТАН-1,2-ДИФТОРСУЛЬФОНИЛА, КАК ИСХОДНОГО МАТЕРИАЛА ЭЛЕМЕНТОВ ПИТАНИЯ

*Блинов Д.П., Родин В.М., Емельянов Г.А.  
ФГУП ВНИИСК, Санкт-Петербург, Россия  
den\_blinov@mail.ru*

В настоящее время фторорганические соединения получили широчайшее применение в науке и технике. Интерес к этой области был вызван особыми свойствами фторорганических производных. В частности, весьма примечательным является исключительная термическая и химическая устойчивость фторуглеродов, позволяющая применять их в качестве стойких пластмасс, масел, покрытий и т.п.

Среди исходных веществ для получения многих фторорганических соединений важное место занимают фторолефины. Такие соединения могут вступать в различные реакции, характерные для ненасыщенных соединений. В числе этих реакций находится и взаимодействие фторолефинов с серным ангидридом – сульфотриоксидирование. Продуктами таких реакций, как правило, являются соединения, содержащие четырёхчленный цикл, называемые  $\beta$ -сульфонами. Такие соединения имеют большую синтетическую ценность, так как позволяют получать различные дифункциональные производные (фторангидриды, карбоновые кислоты, сложные эфиры, соли и пр.) включающие фторсульфонильную группу. Среди известных материалов, полученных из таких соединений, можно выделить ион-содержащий полимер Nafion®, выпускаемый компания DuPont (США).

Так, например, промежуточный продукт синтеза “нафионоподобных” материалов фторангидрид дифтор(фторсульфонил)уксусной кислоты  $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{COF}$  содержит  $\text{FSO}_2\text{CF}_2$ -радикал, путем димеризации которого представляется возможным получить 1,1,2,2-тетрафторэтан-1,2-дисульфонилдифторид  $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ , интересный как потенциальный исходный материал для источников питания кардиостимуляторов. Соединения такого типа не удастся синтезировать электрохимическим путём по известной реакции Кольбе, ввиду специфических явлений адсорбционного характера на электродах. В то же время реакции пиролиза серебряных солей перфторкарбоновых кислот хорошо изучены, идут с высоким выходом и, как правило, обеспечивают получение одного вещества – продукта сдвоявания, образующегося при декарбоксилировании радикалов.

Нами было проведено исследование путей синтеза 1,1,2,2-тетрафторэтан-1,2-дифторсульфонила с применением процесса термического разложения серебряной соли дифтор(фторсульфонил)уксусной кислоты.

В качестве исходного вещества был взят тетрафторэтилен который при взаимодействии с серным ангидридом образует с высоким выходом тетрафторэтан- $\beta$ -сульфон по механизму электрофильного присоединения по двойной связи. При изомеризации с раскрытием цикла из  $\beta$ -сульфона был получен дифтор(фторсульфонил)ацетилфторид – дифункциональное соединение, содержащее фторсульфонильную и фторангидридную группы. В зависимости от условий, механизм этой реакции может быть различным, что также представляет огромный интерес. Реакция идет с количественным выходом. Полученный изомер далее был подвергнут гидролизу муравьиной кислотой. Для получения дифтор(фторсульфонил)ацетата серебра нами были исследованы реакции дифтор(фторсульфонил)ацетилфторида с оксидом и карбонатом серебра. В случае с оксидом происходит образование двойных солей по фторсульфонильной и фторангидридной группам, чего не наблюдается при использовании карбоната. Полученная серебряная соль легко разлагается при нагревании с образованием радикалов  $\text{FSO}_2\text{CF}_2\cdot$ , которые при сдвоявании и образуют конечный продукт—тетрафторэтандисульфонилдифторид.

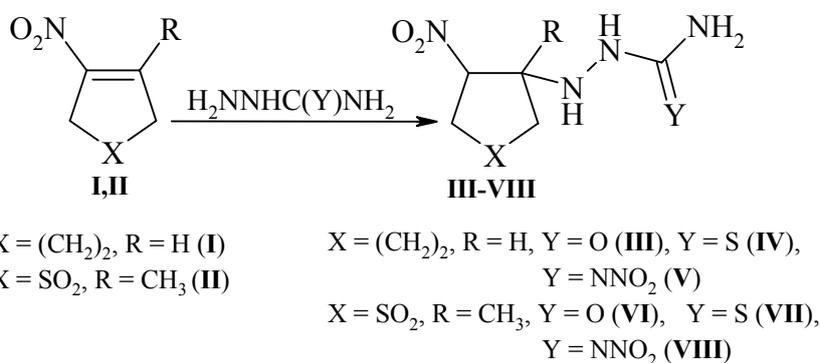
В ходе работы были получены  $^{13}\text{C}$  и  $^{19}\text{F}$  ЯМР спектры всех полученных соединений, а также проведено исследование продуктов реакции методом ГЖХ. Таким образом, было показано, что наилучший пока метод получения тетрафторэтандисульфонилдифторида – из дифтор(фторсульфонил)ацетата серебра. В ходе синтеза также были получены некоторые побочные продукты (например, тетрафторэтан- $\beta$ -пиросульфон), представляющие самостоятельный интерес, как в практическом, так и в теоретическом плане.

# 1-НИТРОЦИКЛОГЕКСЕН И 3-МЕТИЛ-4-НИТРО-3-ТИОЛЕН-1,1-ДИОКСИД В РЕАКЦИЯХ С СЕМИКАРБАЗИДОМ И ЕГО АНАЛОГАМИ

*Вакуленко М.И., Лапина Л.В., Грищенко С.И., Ефремова И.Е.*

*Российский государственный педагогический университет им. А.И.Герцена, Санкт-Петербург  
kohRGPU@yandex.ru*

Взаимодействие нитроалкенов с гидразином и его производными в зависимости от условий и особенностей строения реагентов может протекать неоднозначно – с образованием продуктов присоединения [1,2], переалкилирования [3] или гетероциклизации [4,5]. С целью выявления специфики химического поведения карбо- и гетероциклических нитроалкенов (ряда тиолен-1,1-диоксида) в подобных реакциях нами исследованы реакции 1-нитроциклогексена (**I**) и 3-метил-4-нитро-3-тиолен-1,1-диоксида (**II**) с семикарбазидом и его аналогами – тиосемикарбазидом и нитроаминогуанидином.



Оказалось, что выбранные реагенты легко реагируют с нитроалкенами (**I,II**) при комнатной температуре в среде этанола с образованием структурно подобных аддуктов конденсации Михаэля (**III-VIII**), при этом тиосемикарбазид в исследуемых реакциях выступал в роли N-нуклеофила. В реакции с семикарбазидом продукт присоединения (**III**) выделяется в виде смеси диастереомеров в соотношении 1:1, а в остальных случаях процессы  $\text{Ad}_\text{N}$  протекали с образованием диастереомерно чистых продуктов. Следует отметить, что большую активность в данных реакциях проявил нитросульфолен (**II**), конденсации с которым завершались быстрее (в течение 1ч), а в случае нитроциклогексена (**I**) требовалась суточная выдержка.

Строение соединений (**III-VIII**) принято на основании данных ИК и ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии.

1. Akhtar, M.S., Sharma, V.L., Seth, M., Bhaduri, A.P. // Indian J. Chem., Sect. B. 1988. Vol. 27. P. 448.
2. Крецер Т.Ю., Литина Э.С., Кузьмина Н.В., Беркова Г.А., Берестовицкая В.М. // ЖОрХ. 2003. Т. 39. Вып. 8. С. 1119.
3. Булатов Н.Н., Суворов Н.Н. // ХГС. 1965. С. 813.
4. Deng, Xiaohu; Mani, Neelakandha S. // Organic Letters. 2006. Vol. 8. N. 16. P. 3505.
5. Xiaohu Deng, Neelakandha S. Mani. // J. Org. Chem. 2008. Vol. 73. P. 2412.

## ФОТОКОНТРОЛИРУЕМЫЙ МОЛЕКУЛЯРНЫЙ АССЕМБЛЕР ДЛЯ РЕАКЦИИ [2+2] ФОТОЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ СТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В ВОДЕ

*Ведерников А.И.,<sup>1</sup> Кузьмина Л.Г.,<sup>2</sup> Кондратюк Д.В.,<sup>1</sup> Сазонов С.К.,<sup>1</sup> Стреленко Ю.А.,<sup>3</sup> Алфимов М.В.,<sup>1</sup> Громов С.П.<sup>1</sup>*

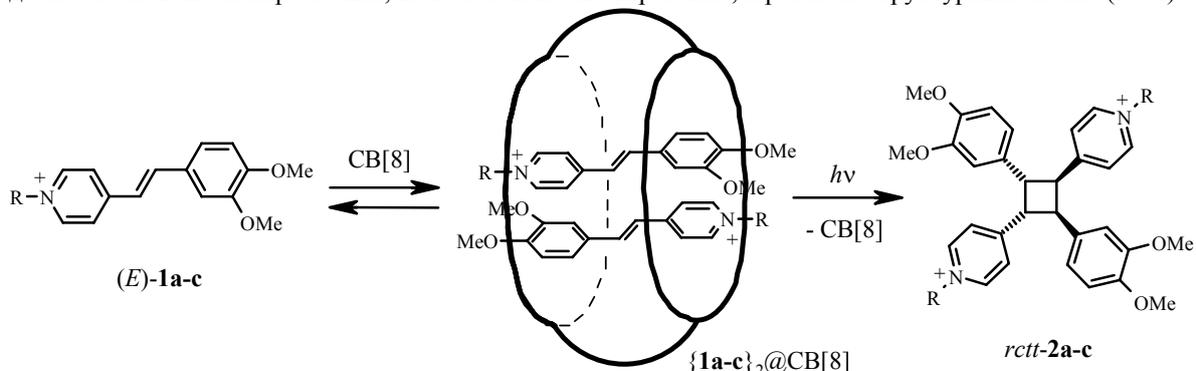
*1 - Центр фотохимии РАН, Москва, РФ*

*2 - Институт общей и неорганической химии РАН, Москва, РФ*

*3 - Институт органической химии РАН, Москва, РФ*

*artem@photonics.ru*

Были синтезированы новые стироловые красители ряда 4-пиридина (*E*)-**1a-c**, которые имеют различные *N*-заместители и демонстрируют интенсивное поглощение в области 400 нм. В водном растворе красители образуют различной стехиометрии комплексы с кукурбит[*n*]урилами (CB[*n*], *n* = 7, 8), имеющие псевдоротаксановое строение. Стехиометрия, строение и устойчивость комплексов были исследованы методами УФ- и ЯМР спектроскопии, включая ЯМР <sup>1</sup>H-титрование, и рентгеноструктурный анализ (РСА).



**1, 2:** R = Et + ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> (**a**), (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup> + 2ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> (**b**), (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> (**c**)

Установлено, что в твердом состоянии катионы красителей **1** склонны формировать кристаллические упаковки по типу *син-«голова-к-хвосту»*, которые топохимически предорганизованы для осуществления твердофазной реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП). При облучении видимым светом тонких поликристаллических пленок или монокристаллов красителей, они подвергаются относительно медленному ФЦП с образованием единственных *rctt*-изомеров centrosymmetric производных циклобутана **2a-c**. В некоторых случаях удалось наблюдать ФЦП без разрушения монокристалла.

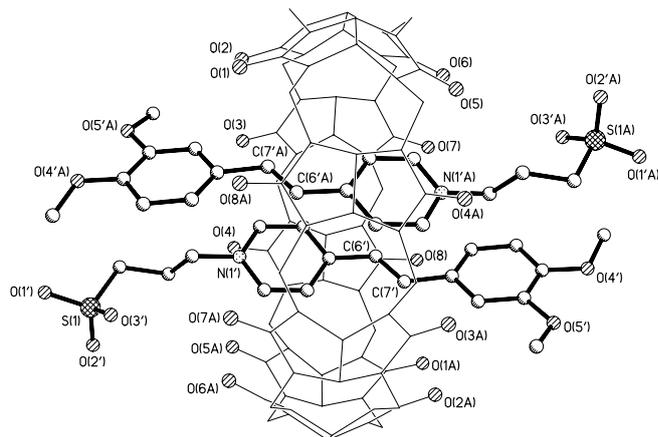


Рис. 1. Структура комплекса  $\{2c\}_2@CB[8]$  по данным РСА.

В водных растворах красители **1a-c** и их комплексы с CB[7] подвергаются только обратимой реакции *транс-цис*-фотоизомеризации. Напротив, эффективная стереоспецифическая реакция ФЦП происходит в тримолекулярных комплексах  $\{1a-c\}_2@CB[8]$  с образованием *rctt*-**2a-c**. Оказалось, что устойчивость комплексов 1:1 между CB[8] и *rctt*-**2** ниже по сравнению с устойчивостью комплексов **1**@CB[8]. Это позволяет использовать CB[8] в качестве супрамолекулярного катализатора для достижения полного фотопревращения **1a-c** в **2a-c**. Таким образом, кукурбит[8]урил является фотоконтролируемым молекулярным ассемблером для производных циклобутана. Такие системы могут применяться для оптической записи и хранения информации, для создания молекулярных машин, управляемых с помощью света.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований и Российской академией наук.

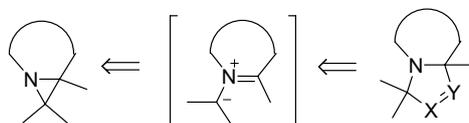
# 1,3-ДИПОЛЯРНОЕ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ АЗОМЕТИН-ИЛИДОВ ИЗ АЗИРИНОКОНДЕНСИРОВАННЫХ ДИБЕНЗАЗЕПИНОВ

Головкина М.В., Петровский П.П., Новиков М.С., Хлебников А.Ф.

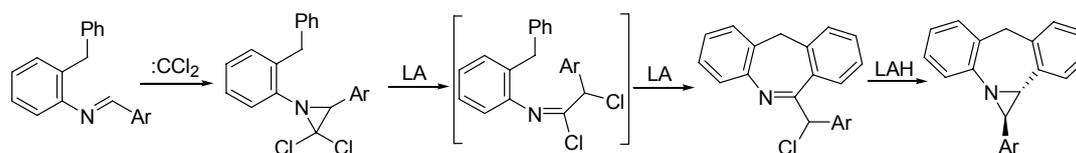
Санкт-Петербургский Государственный Университет, Химический факультет, 198504 Санкт-Петербург, Россия

Alexander.Khlebnikov@pobox.spbu.ru

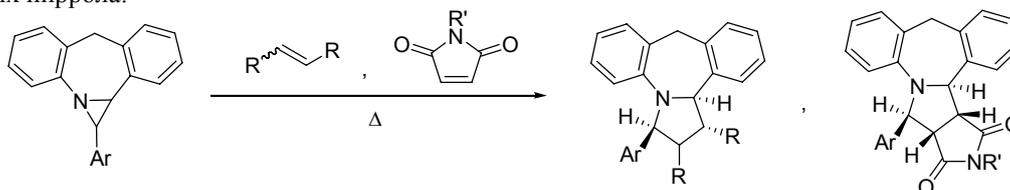
Производные дибензо[с,ф]пирроло[1,2-а]азепинов проявляют сродство к адренергическим, допаминергическим и серотонинергическим рецепторам<sup>1</sup> и предложены в качестве противогистаминных, седативных и антидепрессивных средств.<sup>2</sup> Вместе с тем известные многостадийные методы синтеза не позволяют получать достаточно большое разнообразие таких соединений. В данной работе продемонстрирована возможность синтеза разнообразных дибензо[с,ф]пирроло[1,2-а]азепинов на основе предложенного нами подхода к поликонденсированным гетероциклам, использующего в качестве источника азометин-илидов в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения азириноконденсированные соединения.<sup>3</sup>



Синтез азирино[1,2-а]добензо[с,ф]азепинов осуществляли из доступных соединений по схеме, ключевым моментом которой является превращение дихлоразиридина в предшественник азириноазепина в результате домино последовательности, включающей раскрытие напряженного азиридинового цикла в имидоилгалогенид и его внутримолекулярную реакцию Дильса-Альдера:



Показано, что синтезированные азириноазепины являются эффективными источниками азометин-илидов, способность которых легко вступать в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения открывает путь к синтезу разнообразных дибензо[с,ф]пирроло[1,2-а]азепинов и более сложных гетероциклических систем. Реакции циклоприсоединения азометин-илидов, генерированных нагреванием азириноазепинов, к активированным *цис*- и *транс*-олефинам протекают стереоселективно с образованием с высокими выходами соответствующих производных пиррола:



Анализируется стереоселективность реакции с привлечением результатов квантово-химических расчетов (DFT B3LYP/6-31G\*).

- (a) J. L. Garcia Ruano, J. I. A. Gil, A. Fraile, A. M. Martin Castro, M. R. Martin *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45 (24), 4653; (b) J. Y. Lee, S. H. Bang, S. J. Lee, Y. S. Song, C. Jin, H. Park, Y. S. Lee *Bull. Korean Chem. Soc.* **2002**, 23 (11) 1623.
- W. J. Van der Burg, R. R. M. Salsmans, (AKZO N. V., Neth.). Патент ФПГ DE 19751027; (*Chem. Abstr.* **1976**, 85:160191).
- A. F. Khlebnikov, M. S. Novikov, P. P. Petrovskii, J. Magull, A. Ringe *Org. Lett.*, **2009**, 11 (4), 979.

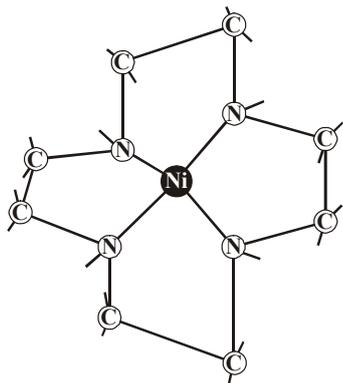
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-03-00112).

## МАКРОЦИКЛИЧЕСКИЙ ЛИГАНД Ц-(NH)<sub>4</sub>C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>NI: ПЕРЕЧИСЛЕНИЕ ИЗОМЕРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ. ЧАСТЬ II

*Гребешков В.В., Нилов Д.Ю., Смоляков В.М.*

*Тверской государственный университет  
smolyakov@inbox.ru*

В работе обсуждается макроциклический лиганд общей формулы  $\text{c}-(\text{NH})_4\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Ni}$  (см. рисунок). Макроциклические лиганды – это циклические соединения с высоким молекулярным весом. Они образуют более устойчивые комплексы с ионами металлов, чем лиганды с открытой цепью с теми же донорами. Соединение  $\text{Ni}^{2+}$  с циклическим амином в  $10^6$  раз устойчивее его комплекса с линейным амином  $[\text{Ni}(\text{NH}_2)_4(\text{CH}_2)_4]$ .



Результаты подсчета X-замещенных изомеров лиганда  $\text{c}-(\text{NH})_4\text{C}_8\text{H}_{16}\text{Ni}$  по C-C-связям в семействах, вычисленных по производящим функциям\* (1а), (3а), (4а)\* приведены в табл. 1.

Ниже приведены распределения изомеров замещения по C-C-связям макроциклического лиганда следующих групп симметрии:

- $D_{2d}$  – без учета свойств хиральности (здесь учтено количество хиральных пар\*\* и ахиральных изомеров, см. табл. 2),
- $D_2$  – с учетом свойств хиральности (с учетом энантиомеров и ахиральных изомеров, см. табл. 3),
- $D_{2d}^{\text{Achir.}}$  – с учетом только ахиральных изомеров замещения (при этом из группового множества  $D_{2d}$  выделены только операции второго рода, см. табл. 4).

Таблица 1. Число X-замещенных изомеров лиганда  $\text{c}-(\text{NH})_4\text{C}_8\text{H}_{16}\text{Ni}$  по C-C-связям в семействах, вычисленное по (1а), (3а), (4а).

Семейства	$Z_2(D_{2d})$	$Z^{\text{XIII}}$	$Z^{\text{Achir.}}$	Семейства	$Z_2(D_{2d})$	$Z^{\text{XIII}}$	$Z^{\text{Achir.}}$	Семейства	$Z_2(D_{2d})$	$Z^{\text{XIII}}$	$Z^{\text{Achir.}}$
$h^{16}$	1	0	1	$h^{13}x^3$	70	70	0	$h^{10}x^6$	1036	1008	28
$h^{15}x$	2	2	0	$h^{12}x^4$	246	230	16	$h^9x^7$	1430	1430	0
$h^{14}x^2$	20	16	4	$h^{11}x^5$	546	546	0	$h^8x^8$	1654	1616	38

Таблица 2. Распределение изомеров замещения (без учета свойств хиральности) лиганда  $\text{c}-(\text{NH})_4\text{C}_8\text{H}_{16}\text{Ni}$  по C-C-связям по числу  $m$  мест возможного замещения, вычисленное по (1а).

Зам. лиганда	$m=0$	$m=1$	$m=2$	$m=3$	$m=4$	$m=5$	$m=6$	$m=7$	$=8$		$m=16$	Сумма
X	1	2	20	70	246	546	1036	1430	1654	...	1	8356
XY	1	4	70	560	3712	17472	64344	183040	412546	...	8356	5384961
XYZ	1	6	150	1890	18588	132678	730674	3127410	10558566	...	5384961	536911936

Таблица 3. Распределение изомеров замещения (с учетом свойств хиральности) лиганда  $\text{c}-(\text{NH})_4\text{C}_8\text{H}_{16}\text{Ni}$  по C-C-связям по числу  $m$  мест возможного замещения, вычисленное по (2а).

Зам. лиганда	$m=0$	$m=1$	$m=2$	$m=3$	$m=4$	$m=5$	$m=6$	$m=7$	$=8$		$m=16$	Сумма
X	1	4	36	140	476	1092	2044	2860	3270	...	1	16576
XY	1	8	132	1120	7364	34944	128464	366080	824520	...	16576	10766601
XYZ	1	12	288	3780	37044	265356	1460592	6254820	21114270	...	10766601	1,07E+09

Таблица 4. Распределение ахиральных изомеров замещения лиганда  $\text{c}-(\text{NH})_4\text{C}_8\text{H}_{16}\text{Ni}$  по C-C-связям по числу  $m$  мест возможного замещения, вычисленное по (3а).

Зам. лиганда	$m=0$	$m=1$	$m=2$	$m=3$	$m=4$	$m=5$	$m=6$	$m=7$	$=8$		$m=16$	Сумма
X	1	0	4	0	16	0	28	0	38	...	1	136
XY	1	0	8	0	60	0	224	0	572	...	136	3321
XYZ	1	0	12	0	132	0	756	0	2862	...	3321	32896

Изложенные комбинаторные представления необходимы при формировании гомологических рядов новых структур и построении математических моделей для аппроксимации их физико-химических свойств.

\*)Смотри часть I, настоящего сборника.

\*\*)Здесь учтено количество изомеров имеющих антипод.

## СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ АМИНОЭФИРОВ ЦИКЛОГЕКСАНОВОГО РЯДА

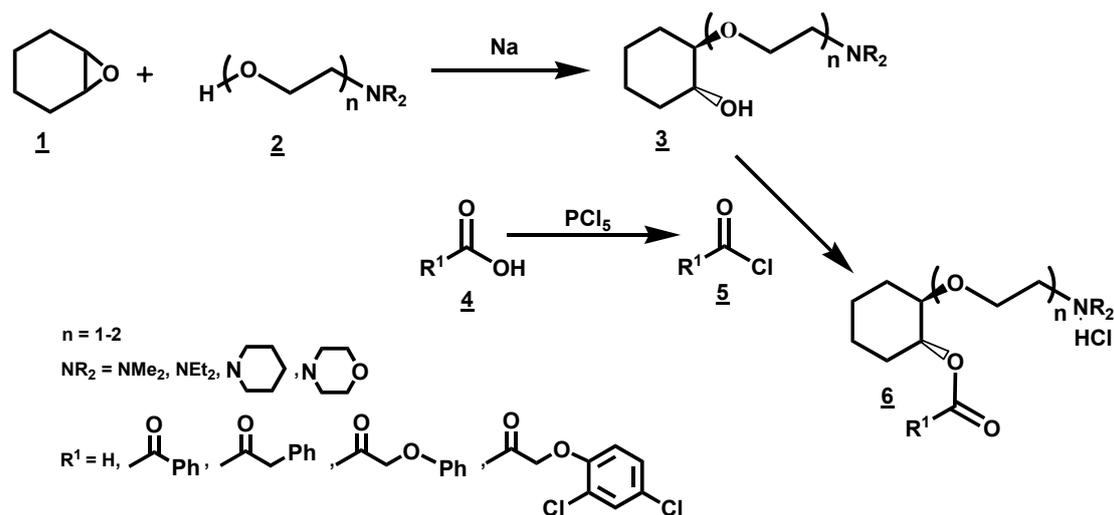
*Зверев Д.М.,<sup>1</sup> Борисова Е.Я.,<sup>1</sup> Фомичева Г.А.,<sup>2</sup> Афанасьева Е.Ю.<sup>2</sup>*

*1 - Московская государственная академия тонкой химической технологии им.М.В. Ломоносова, Москва*

*2 - Российский кардиологический научно-производственный комплекс Росмедтехнологий, Москва  
zverevden@rambler.ru*

Большое практическое значение функционально замещенных аминов, представляющих интерес в качестве потенциальных биологически активных соединений, определяется уже имеющимися на сегодняшний день данными об их ценных фармакологических свойствах. Несмотря на большое число исследований, посвященных поиску перспективных лекарственных средств, и на значительное количество препаратов, применяемых в терапевтической практике, поиск новых активных соединений по-прежнему актуален. Одним из наиболее рациональных подходов к поиску новых перспективных соединений является исследование зависимости фармакологической активности от строения и пространственной конфигурации молекулы.

В настоящем сообщении представлена разработка препаративного метода синтеза аминоэфиров циклогексанового ряда с различными заместителями в функциональных группах, гетероатомом, объемным заместителем и длиной гетераалифатической цепи в спейсере, соединяющем функциональные группы.



Для синтеза ( $\pm$ )-*транс*-2-(2-N,N-диалкиламиноэтокс)циклогексанолов **3** нами был разработан метод, основанный на реакции стереонаправленного раскрытия окиси циклогексена **1** соответствующими 2-N,N-диалкиламиноэтанолами **2** с выходами 55-60%. С целью увеличения нуклеофильных свойств 2-N,N-диалкиламиноэтанолами **2** в реакциях раскрытия использовались растворы их алколюлятов, которые были получены обработкой металлическим натрием избытка аминспирта. С целью варьирования длины оксиэтиленовой цепи было проведено раскрытие 2-(2-N,N-диалкиламиноэтокс)этанолами **2** с образованием ( $\pm$ )-*транс*-2-[2-(2-N,N-диалкиламиноэтокс)этокс]циклогексанолов **3**. Ацилированием соответствующих аминспиртов хлорангидридами ароматических кислот в бензоле с хорошими выходами образовывались гидрохлориды аминоэфиров **6**.

Относительная ориентация заместителей в ( $\pm$ )-*транс*-2-(2-N,N-диалкиламиноэтокс)циклогексанолах **3** установлена на основании данных  $^1\text{H}$ -ЯМР спектроскопии (а также  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY) по характерному виду сигналов и анализу констант спин-спинового взаимодействия протонов при заместителях в циклогексановом кольце в спектрах этих соединений ( $J_{\text{Ha,Ha}'} = 11.6-11.7$  Гц). Ацилирование гидроксильной группы не вызывает конформационных изменений и для аминоэфиров **6** также преобладает диэкваториальный конформер.

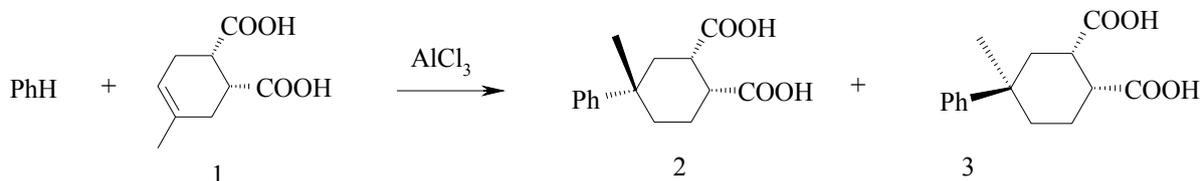
В ряду новых синтезированных аминоэфиров выявлены соединения, проявляющие антиаритмическую активность. Синтезированные соединения в виде гидрохлоридов были переданы на биологические испытания в лабораторию лекарственной токсикологии Российского кардиологического научно-производственного комплекса Росмедтехнологий. Установлено, что введение атома кислорода и циклогексанового кольца в метиленовую цепь, соединяющую сложноэфирную и аминную группы, приводит к уменьшению токсичности и увеличению антиаритмической активности аминоэфиров.

## СИНТЕЗ НОВЫХ 4-АМИНОФЕНИЛЦИКЛОАЛКАНДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Шетнев А.А., Колобов А.В., Плахтинский В.В.  
Ярославский государственный технический университет, Россия  
zlodeus@gmail.com

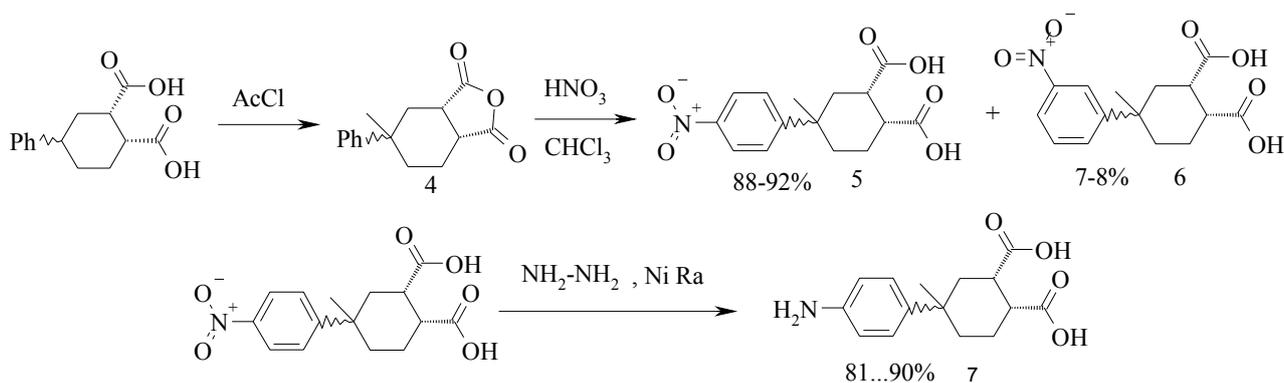
Интерес к синтезу аминифенилциклоалкандикарбоновых кислот (АФЦДК) связан с возможностью применения их в качестве мономеров для полиимидов специального назначения. Растворимость, бесцветность, низкие диэлектрические константы, высокая термическая устойчивость, механическая прочность и стереорегулярное строение мономерного звена определяет потенциальные области применения полимеров на основе АФЦДК в качестве жидких кристаллов, оптически нелинейных буферных слоев и электроизоляционных материалов.

В рамках данной работы нами предложен метод синтеза ряда АФЦДК на основе реакции циклоалкилирования бензола 4-метил-3-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислотой.



Нами было установлено, что взаимодействие **1** с бензолом протекает региоспецифично с образованием смеси диастереомеров с геминальным расположением метильной группы в соотношении 50:50. Разделение смеси кристаллизацией из 60%-ной уксусной кислоты позволило выделить диастереомерно-чистые продукты **2** и **3** с выходами 20 и 45 % соответственно.

С целью получения нитропроизводных **5** были опробованы несколько нитрующих систем (56% HNO<sub>3</sub> / CH<sub>3</sub>COOH; 100% HNO<sub>3</sub> / CH<sub>3</sub>COOH; HNO<sub>3</sub> / H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) Лучшие результаты были достигнуты при использовании системы 100% HNO<sub>3</sub> / CHCl<sub>3</sub> / RT, позволяющей избежать эимеризации кислот **2** и **3**, которая протекает в присутствии сильных кислот.



Ввиду нерастворимости **2** и **3** в хлороформе полученные кислоты обработкой хлористым ацетилом переводились в соответствующие ангидриды **4**. Следует отметить аналогичную нитрование *трет*-бутилбензола региоселективность реакции (HNO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> / *o* : *m* : *n* / 12 : 8 : 80). При 90..95 %-ном выходе продуктов нитрования содержание *m*-изомера не превышает 7-8 %. В то же время мы не обнаружили в реакционной смеси *o*-нитропроизводных, что, вероятно, связано с водорастворимостью данных соединений.

Восстановление кислот **6** проводили в водных растворах их калиевых солей с использованием 30%-ного гидризингидрата на катализаторе Ni Ra. В результате выходы целевых аминодикарбоновых кислот **7** составили в среднем 81...90%.

Строение и чистота соединений подтверждены с использованием спектральных методов анализа, а также хроматомасс-спектрометрии.

## СИНТЕЗ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ НИТРИЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ 3-ФЕНОКСИФЕНИЛЬНЫЙ ФРАГМЕНТ

*Камалетдинова В.С., Попов Ю.В., Корчагина Т.К.*

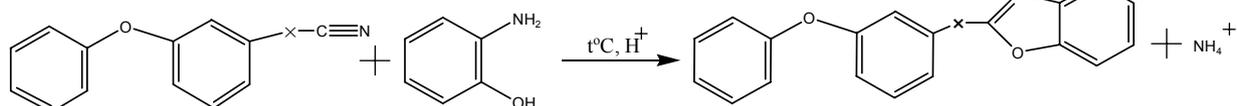
*Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия  
viktori\_2008@bk.ru*

Гетероциклические соединения, молекулы которых содержат 3-феноксифенильный фрагмент находят широкое применение в фармакологии.

Синтонами в синтезе подобных гетероциклических соединений могут служить различные производные дифенилоксида, например, 3-феноксифенилметилкетон, гидрохлориды или амидины, содержащие 3-феноксифенильный фрагмент. Наиболее интересным направлением мы считаем синтез гетероциклических соединений на основе нитрилов, содержащих дифенилоксидный фрагмент, которые, как следует из литературных источников, будут обладать выраженной медико-биологической активностью.

Нами синтезирован новый ряд нитрилов, содержащих 3-феноксифенильный фрагмент: 3-феноксибензоилацетонитрил, 3-(3-феноксифенил)акрилонитрил, 3-(3-феноксифенил)-2-бутенонитрил, 3-(3-феноксифенил)пропионитрил, 3-(3-феноксибензиламино)-пропионитрил и 2-метил-2-(3-феноксибензоат)пропионитрил.

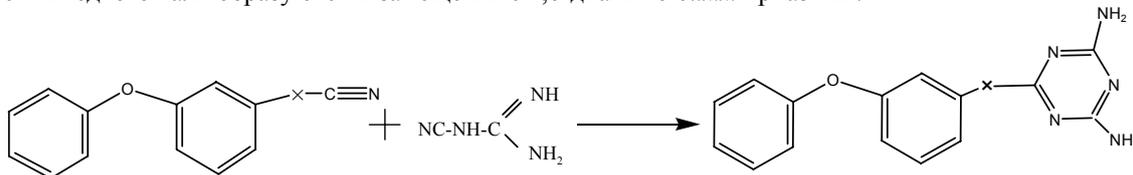
Нагреванием *o*-аминофенола с различными нитрилами могут быть получены 2-замещенные бензоксазолы:



X = ---; -CH=CH-; -C(CH<sub>3</sub>)=CH-; -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-.

Синтез ведут в запаянной ампуле в течение 10 часов, выход после перекристаллизации из диэтилового эфира и этилового спирта составил 49-56%.

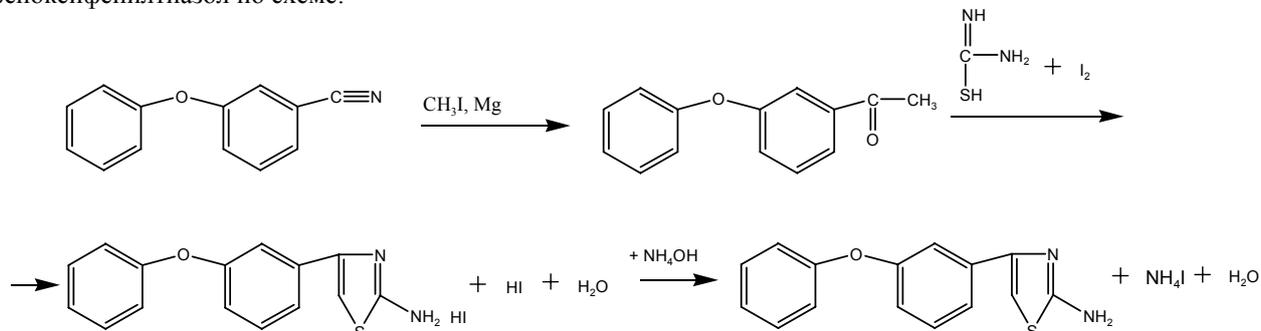
При взаимодействии дигиандиамида с нитрилами, содержащими 3-феноксифенильный фрагмент, в присутствии едкого кали образуются 2-замещенные 4,6-диамино-*симм*-триазины:



X = ---; -CH=CH-; -C(CH<sub>3</sub>)=CH-; -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-.

Реакция протекает в присутствии растворителя диметилформамида в течение 3 часов, выход после перекристаллизации из этилового спирта составил 76-80%.

Нагреванием 3-феноксифенилацетофенона, синтезированного на основе 3-феноксибензонитрила, и тиомочевины в присутствии такого галогенизирующего средства, как йод, был получен 2-амино-3-феноксифенилтиазол по схеме:



Продукт очищали перекристаллизацией из кипящего этилового спирта. Выход составил 67%.

Строение и состав полученных соединений подтверждались ИК- и ЯМР <sup>1</sup>H-спектроскопией.

Для всех полученных соединений была произведена компьютерная оценка канцерогенности, ввиду чрезвычайной опасности этого свойства. Среди ароматических нитрилов и продуктов их химических превращений, содержащих в своей структуре дифенилоксидный фрагмент, не выявлено ни одного вещества, которое может обладать канцерогенной опасностью.

## НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ 4-АРИЛКАРБАМОИЛМЕТИЛ-4,5-ДИГИДРОПИРИДАЗИН-3(2Н)-ОНОВ

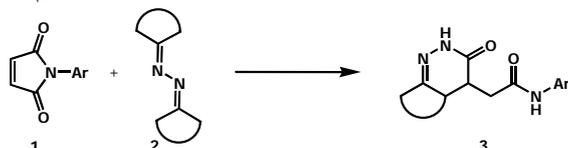
*Кинжалов М.А., Бойцов В.М., Степаков А.В.*

*Санкт-Петербургский государственный университет, Россия*

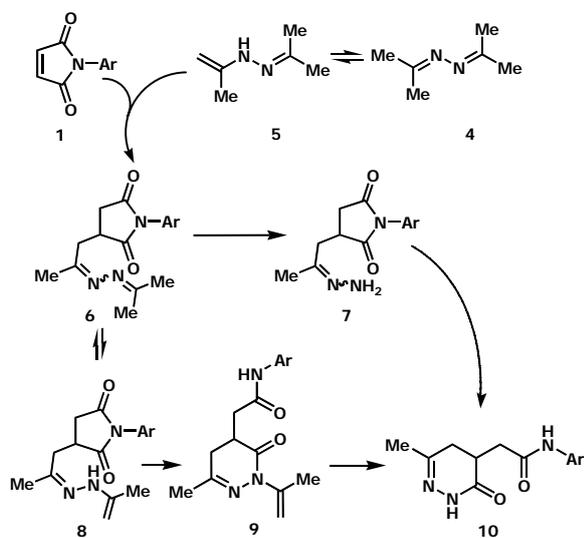
*mihail\_kinzhlov@himperator.ru*

Известно, что многие соединения, содержащие фрагмент 4,5-дигидропиридазин-3(2Н)-она, обладают различной биологической активностью. Основными методами синтеза замещенных 4,5-дигидропиридазин-3-онов является взаимодействие  $\gamma$ -кетокислот с гидразином или замещенными гидразинами.

Нами установлено, что *N*-арилзамещенные имиды малеиновой кислоты и азины алифатических кетонов при нагревании реагируют с образованием 4-арилкарбамоилметил-4,5-дигидропиридазин-3-онов **3**. Реакция может быть проведена в условиях конвекционного или микроволнового нагрева, выходы 4,5-дигидропиридазин-3(2Н)-ононов **10**, образующихся при взаимодействии *N*-арилзамещенных имидов малеиновой кислоты и азина ацетона приведены в таблице.



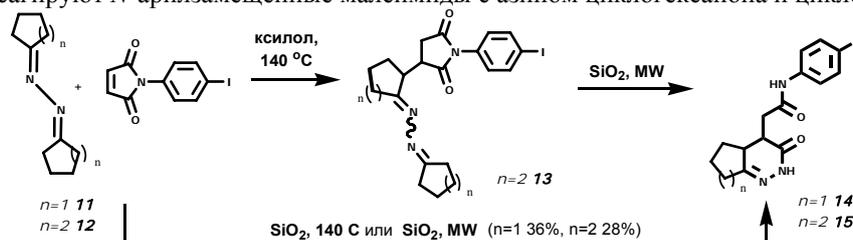
Предполагаемый механизм взаимодействия, на примере взаимодействия азина ацетона, представлен на схеме. На первой стадии, вероятно, происходит присоединение по Михаэлю таутомерной формы азина ацетона к малеимиду. Далее продукт присоединения **6** может превращаться в 4,5-дигидропиридазин-3-он **10** либо через гидразон **7**, либо через интермедиат **9**:



	Ar	Выход <b>10</b> , %		
		ксилол, 140 <sup>0</sup> C	SiO <sub>2</sub> , MW	SiO <sub>2</sub> , 140 <sup>0</sup> C
10a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	44%	-	-
10b	4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	32%	-	-
10c	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	41%	-	-
10d	2-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	26%	-
10e	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	39%	-	-
10f	4-IC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	39%	41%	57%
10g	3-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	25%	-
10h	4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	49%	-	-
10i	2-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	23%	-
10j	3,4-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	45%	-	-
10k	3,5-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	43%	-	-
10l	3-Cl-4-MeC <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	51%	38%	52%
10m	3,5-Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	H	19%	-

n-продукт выделить не удалось

Аналогично реагируют *N*-арилзамещенные малеимиды с азином циклогексанона и циклопентанона:



Авторы выражают благодарность компании «Люмекс» за предоставление установки микроволнового излучения «Минотавр».

## СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОЕ [2+2]-ФОТОЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ В СЭНДВИЧЕВЫХ КОМПЛЕКСАХ БИС(12,15,18-КРАУН-4,5,6)СТИЛЬБЕНОВ С ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ И АЛКАНДИАММОНИЯ

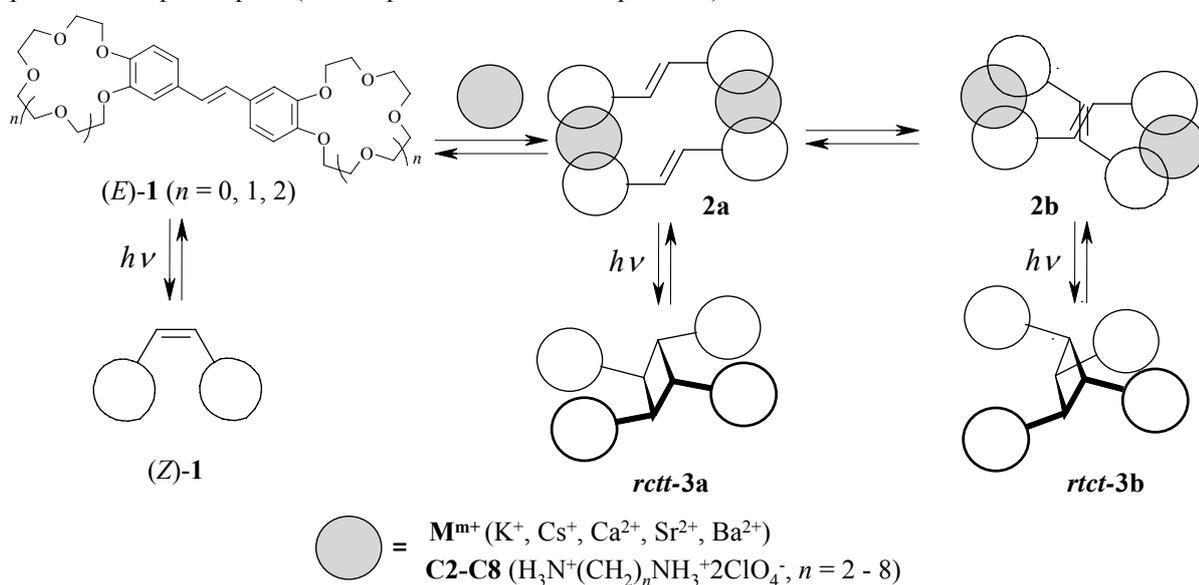
Лобова Н.А.,<sup>1</sup> Ведерников А.И.,<sup>1</sup> Кузьмина Л.Г.,<sup>2</sup> Алфимов М.В.,<sup>1</sup> Громов С.П.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> - Центр фотохимии РАН, Москва, РФ

<sup>2</sup> - Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, РФ

lobova@photonics.ru

Бискраунсодержащие стильбены **1** ( $n = 0 - 2$ ) образуют с катионами металлов и алкандиаммония прочные биссэндвичевые или биспсевдосэндвичевые комплексы стехиометрии 2 : 2 (**2a,b**), в которых этиленовые фрагменты стильбенов сближены. Облучение таких комплексов УФ-светом приводит к осуществлению эффективной реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП) с образованием симметричных производных циклобутана **3a,b**, и в отдельных случаях к электроциклической реакции (*Z*)-изомера **1** и появлению двух производных фенантрена (симметричного и несимметричного).



Состав и соотношение компонентов фотолизатов зависят от размера краун-эфирного фрагмента в **1**, размера катиона металла и длины иона алкандиаммония.

**Таблица 1.** Состав фотопродуктов после облучения смеси бискраунстильбена и соли в MeCN (из данных <sup>1</sup>H ЯМР).

<i>n</i>	Катион	Соотношение фотопродуктов / мольные%				Другое
0	Ba <sup>2+</sup>	0	0	66	27	7
1	Ba <sup>2+</sup>	0	0	74	26	0
1	C3	6	77	5	0	12
2	Ba <sup>2+</sup>	12	74	3	0	11
2	C3	0	13	84	3	0

Стереохимия основных продуктов реакции ФЦП – *rctt*-изомеров 1,2,3,4-тетракраунзамещенных циклобутанов – впервые подтверждена методом РСА, причем в кристалле циклобутановое кольцо всех молекул находится в неплоской конформации.

Направленная фототрансформация бискраунстильбенов может быть использована при создании систем оптической записи информации и новых типов фотопереключаемых молекулярных устройств.

Работа выполнена при поддержке РФФИ и Российской академии наук.

## СИНТЕЗ N-ЗАМЕЩЕННОГО ЦИКЛИЧЕСКОГО АМИДА

*Надири М.И., Алиева С.А., Самедова Д.З., Ахмедова Л.И., Эхтибарова З.А.  
Институт химических проблем им. акад. М.Ф.Нагиева НАН Азербайджана  
shamotardiqov@mail.ru*

Известно, что органические соединения с различными функциональными группами имеют широкий спектр применения в различных областях народного хозяйства. Интерес, проявляемый к этому классу соединений, обусловлен тем, что ненасыщенные соединения, содержащие гетероатомы, являются весьма реакционноспособными объектами для всевозможных превращений. К таким соединениям можно отнести N-замещенные амиды.

Данное сообщение посвящено синтезу циклического N-замещенного амида, а именно (1-фенилэтиламида) 1-фенилциклопропанкарбоновой кислоты. Реакцией конденсации мононитрила 1-фенил-1-циклопропанкарбоновой кислоты был синтезирован (1-фенилэтиламид) 1-фенилциклопропанкарбоновой кислоты. Проведенные в НИИ лекарственных средств (г.Москва) исследования подтвердили новизну синтезированного соединения с присвоением ему номера Госрегистрации.

Синтез моноамида проводили при атмосферном давлении на обычной лабораторной установке по алкилированию углеводородов. Мононитрил и стирол брали в мольном соотношении 1:1. Катализатором служила толуолсульфовая кислота. Реакцию вели в среде уксусной кислоты в течение 4-5 ч. при 70-80°C. Двууглекислый калий перед использованием прокаливали в течение 1 ч. Выделение получаемого моноамида из реакционной среды осуществляли физическими методами в следующей последовательности: реакционную смесь обрабатывали водой, нейтрализовали нашатырным спиртом, трижды экстрагировали эфиром, высушивали сульфатом магния и после обычной отгонки эфира целевой продукт- моноамид – выделяли вакуумной перегонкой.

Исследования показали, что выход амида зависит от температуры, мольного соотношения реагирующих компонентов, продолжительности реакции.

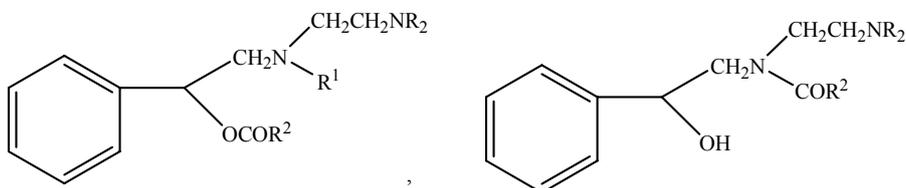
Данные экспериментов показали существенное влияние температуры на протекание реакции мононитрила со стиролом. Как видно, моноамид особенно интенсивно образуется в интервале температур 70-80°C. Его максимальный выход, равный 52,9% на прореагировавший мононитрил, был достигнут при температуре 70°C. В течение всего интервала изменения температуры реакция протекает с образованием побочного продукта. С увеличением продолжительности реакции в указанном интервале выход моноамида в расчете на превращенный стирол проходит через максимум при продолжительности 2ч. Величина этого максимума – 46,9 моль.% на превращенный стирол. В дальнейшем селективность процесса уменьшается вследствие протекания реакций гидролиза мононитрила и полимеризации стирола.

## НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ АРИЛГЕТЕРОАЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОВ

*Мохаммед А.Х., Зверев Д.М., Борисова Е.Я.  
МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия  
samko1972@mail.ru*

Аминоспирты и их ацилированные производные обладают разнообразным биологическим действием. Особое место занимают вещества, проявляющие антиаритмическую активность, так как аритмия все чаще является причиной внезапной смерти и опасных осложнений при патологии сердца и сосудов. В этой связи поиск новых лекарственных препаратов с высокой антиаритмической активностью и лишенных нежелательных побочных эффектов является одной из самых актуальных проблем.

В настоящем сообщении представлена разработка направленных препаративных методов синтеза, изучение строения, реакционной способности и биологического действия новых замещенных арилгетероалифатических аминов.



$R^1 = \text{H}, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_2\text{Ph}$

$\text{NR}_2 = \text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2, \text{NC}_4\text{H}_8\text{O}, \text{NC}_5\text{H}_{10}, \text{NC}_4\text{H}_8$

$R^2 = \text{Ph}, \text{PhCH}_2, \text{PhOCH}_2, 2,4\text{-Cl}_2\text{-PhOCH}_2$

Осуществлен синтез серии арилгетероалифатических диаминоспиртов и их O- и N-ацилированных производных на основе реакции регионарванного раскрытия эпоксицикла окиси стирола первичными и вторичными диаминами. Впервые осуществлено раскрытие эпоксицикла окиси стирола N,N,N'- триалкил -1,2 – этилендиаминами и показано, что в разработанных условиях образуется преимущественно (до 80%) продукт по правилу Крассуского. Детально отработаны условия ацилирования диаминоспиртов хлорангидами ароматических кислот и показано, что в зависимости от условий реакции (температурный режим, катализатор) возможно получение гидроксиаминоамидов и аминоэфиров. Методами ИК и ЯМР – спектроскопии и масс-спектрометрии установлена структура всех новых соединений.

### 3-МЕТОКСИКАРБОНИЛ-4-ФЕНИЛ-2-ПИРРОЛИДОН В РЕАКЦИЯХ С ГЕТЕРИЛНИТРОЭТЕНАМИ

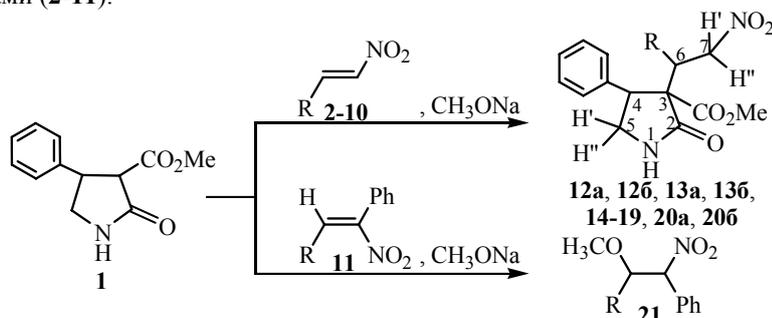
*Никоноров А.А., Остроглядоев Е.С., Васильева О.С.*

*Российский государственный педагогический университет имени А.И. Герцена  
kohRGPU@yandex.ru*

Повышенный интерес к производным 2-пирролидона связан с их широким применением в медицинской практике. Например, парацетам успешно используется в качестве ноотропного препарата [1]. Его фенильный аналог фенотропил (разработчик РГПУ им.А.И.Герцена) обладает антигипертензивной активностью и ноотропными свойствами [2]; поливинилпирролидоны применяются как заменители плазмы крови [1]. Поэтому целенаправленный синтез и изучение биологической активности пирролидонсодержащих веществ, имеет важное теоретическое и прикладное значение.

В качестве удобных реагентов для получения таких соединений можно рассматривать пирролидонкарбоновые эфиры, содержащие в молекуле СН и NH-кислотные центры; их взаимодействие с соединениями с активированной кратной связью открывает путь к синтезу новых представителей пирролидонового ряда. Ранее было показано, что пирролидонкарбоксилаты реагируют с арилнитроэтенами с образованием C<sup>3</sup>-аддуктов, а с 1,1-диметоксикарбонилэтенами – продуктов присоединения по атому азота [3, 4].

Нами впервые изучено взаимодействие 3-метоксикарбонил-4-фенил-2-пирролидона (1) с гетерилнитроэтенами (2-11).



R = пиридил-3 (2, 12a, 12b), фурил-2 (3, 13a, 13b), индолил-3 (4, 14), 1-метилиндолил-3 (5, 15),  
1-бензилиндолил-3 (6, 16), 2-метилиндолил-3 (7, 17), 1,2-диметилиндолил-3 (8, 18),  
1-бензил-2-метилиндолил-3 (9, 19), 1-метилбензимидазол-2 (10, 11, 20a, 20b, 21);

Реакции проводили при эквимолярном соотношении реагентов в присутствии метилата натрия в среде метилового спирта. Для большинства нитроэтеноев (2-10) конденсации завершались образованием соответствующих 3-(1-гетерил-2-нитроэтил)-4-фенил-2-пирролидонов (12a, 12b, 13a, 13b, 14-19, 20a, 20b) с высокими (до 90%) выходами. Однако, реакция 2-(N-метилбензимидазол-3-ил)-1-нитро-1-фенилэтена (11) с пирролидонкарбоксилатом (1) не привела к успеху – C<sup>3</sup>-аддукт выделен не был. В этом случае опережающим оказался процесс алкоксилирования, который привел к продукту (21). Такое направление реакции можно объяснить, по-видимому, стерической загруженностью нитроалкена (11).

Строение полученных веществ (12-21) подтверждено методами ИК и ЯМР<sup>1</sup>H спектроскопии; продукт (21) получен также встречным синтезом.

Спектры ЯМР<sup>1</sup>H веществ, снятые до их перекристаллизации, свидетельствуют о том, что аддукты (14-19) образуются в виде одного, а соединения (12a, 12b, 13a, 13b, 20a, 20b) в виде смесей двух диастереомеров в соотношении 2 : 1. Последние разделены дробной перекристаллизацией на индивидуальные изомеры «а» и «б». Анализ спектральных характеристик синтезированных веществ позволил выявить сигналы протонов, сопоставление величин химических сдвигов которых позволяет различать диастереомеры «а» и «б», - это сигналы метиновых C<sup>4</sup>H и метиленовых C<sup>5</sup>H', C<sup>5</sup>H'' протонов пирролидонового цикла.

Полученные нитроэтилпирролидонкарбоксилаты являются ценными интермедиатами в синтезе новых потенциально биологически активных производных ГАМК и парацетама.

[1] *Машковский М.Д.* Лекарственные средства. М.: «Новая Волна», 2007. 15-е изд., 1206 с.

[2] Евразийский патент #002380. Антишемическое средство /Берестовицкая В.М., Васильева О.С., Новиков Б.М., Усик Н.В., Зобачева М.М., Тюренков И.Н., Перфилова В.Н. / Бюл. Изобрет. Евразийского патентного ведомства. №1, от 26.02.2001 г.

[3] *Смирнова А.А., Зобачева М.М., Перекалин В.В., Питерская И.В.* // ЖОрХ. 1968. 4. (9). 1665.

[4] Берестовицкая В.М., Артемова О.В., Васильева О.С., Литвинов И.А., Губайдуллин А.Т., Криволапов Д.Б., Остроглядоев Е.С., Беркова Г.А. // ЖОХ. 2009. 79. (4). 645.

## ГРАФОВАЯ МОДЕЛЬ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СВОЙСТВ АЛКИЛСИЛАНОВ НА ОСНОВЕ РАЗБИЕНИЯ ТРЕУГОЛЬНЫХ ЧИСЕЛ. ЧАСТЬ I

*Нилов Д.Ю., Смоляков В.М.*

*Тверской государственной университет, Россия  
smolyakov@inbox.ru*

На основе подобия подграфов в молекулярных графах (МГ) алкилсиланов (АС) и разложения многоугольных чисел треугольника Паскаля получена 13-константная схема для расчёта физико-химических свойств АС SiC<sub>1</sub> – SiC<sub>8</sub>. Числа подграфов в МГ (числа попарных атом-атомных взаимодействий в молекуле алкилсилана) выражены через степень замещения. Показано, что каждый коэффициент схемы (иначе число способов наложения подграфа определенной длины i<sub>1</sub>, i<sub>2</sub>, ... на МГ) есть результат разбиения треугольных чисел треугольника Паскаля. Обсуждаются возможности построения оптимальных минимальных схем посредством «свертки» коэффициентов схем более высоких порядков. По схеме, содержащей 13 параметров проведены численные расчеты Δ<sub>f</sub>H<sup>0</sup>(АС) алкилсиланов, не изученных экспериментально.

Цель работы - на примере алкилсиланов развить методику построения аддитивной схемы оценки свойств гомологических рядов веществ, молекулы которых содержат в цепи четырехвалентный гетероатом. Получить формулы для расчета свойств (АС), произвести численные расчеты энтальпий образования Δ<sub>f</sub>H<sup>0</sup>(АС).

В работе [1] 16-ти константная схема для алкилсиланов строилась с учетом кратных (тройных) взаимодействий атомов не далее чем через один атом и попарных - не далее чем через три атома по цепи молекулы алкилсилана. В настоящей работе данный подход распространяется (в графовой интерпретации) только на дальние попарные взаимодействия атомов. В графовой интерпретации методика построения аддитивных схем основана на разбиении многоугольных чисел треугольника Паскаля [2]. Так, в атом-атомном (попарном) приближении для всех гетероатомных молекулярных графов алкилсиланов выписываются все (однородны и неоднородные) подграфы длины два, длины три, ... и т.д. Подграфами являются так же и сами молекулярные графы. В частности, свойство P каждой молекулы гомологического ряда может быть представлено в виде линейной функции чисел структурных элементов (путей длины один, два, три и т.д.), сумма которых равна треугольному числу K<sub>3</sub> = n(n+1)/2, где n = 1,2,3.... Для описания АС коэффициенты схемы определялись как число способов наложения данного подграфа на исследуемый молекулярный граф (МГ) [2]. Если свойство (P) алкилсилана – сумма вкладов, вносимых элементами структуры, представленными в виде подграфов (цепочек различной длины) в данном МГ, то для (P) алкилсилана получим

$$\Delta_f H^0(AC) = nx_0 + K_3x. \quad (1)$$

Здесь x<sub>0</sub> и x – эмпирические параметры; n = n<sub>Si</sub> + n<sub>C</sub> = 1,2,3 ... – натуральное число (сумма вершин Si и C в молекуле АС), а K<sub>3</sub> = n(n+1)/2 – треугольное число. При разложении в (1) числа n и K<sub>3</sub> получим формулу для расчета свойства P ряда (АС) в виде линейной функции числа подграфов длины один, два, три и т.д. в графе G.

$$\Delta_f H^0(AC) = n_{Si}x_{Si} + n_Cx_C + n_1x_1 + n_2x_2 + \dots \quad (2)$$

Здесь n<sub>Si</sub> = 1, n<sub>C</sub> – натуральные числа, а n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub> ... – коэффициенты схемы, получающиеся в результате разложения треугольных чисел; x<sub>Si</sub>, x<sub>C</sub>, x<sub>1</sub>, x<sub>2</sub> ... – эмпирические параметры, определяемые МНК из опыта.

Найдено, что для 402 алкилсиланов SiC<sub>1</sub> – SiC<sub>8</sub> схема (2) содержит 34 параметра (с учетом взаимодействия через семь атомов) и может быть использована для оценки свойств алкилсиланов в разных приближениях. Формула (2) позволяет учитывать влияние атомов Si, C на свойство P, а также взаимное влияние попарных валентных и невалентных взаимодействий атомов через один, два, ..., шесть и семь скелетных атомов на свойство P гомологического ряда веществ, молекулы которых содержат в цепи четырехвалентный гетероатом Si, Ge, Sn. Для расчета Δ<sub>f</sub>H<sup>0</sup>(АС) в третьем приближении (с учетом валентных и попарных невалентных взаимодействий не далее чем через три скелетных атома по цепи молекулы алкилсиланов SiC<sub>1</sub> – SiC<sub>8</sub>) аддитивная схема (2) содержит 14 постоянных, хотя число линейно независимых констант только 13 (см. часть II). Можно показать, что числа n<sub>C-C</sub> связаны с 13 числами n<sub>Si</sub>, n<sub>C</sub>, n<sub>Si-C</sub>, n<sub>SiCC</sub>, n<sub>CSiC</sub>, ... соотношением:

$$n_{C-C} = 0,02327n_{Si} + 0,98794n_C - 0,98584n_{Si-C} + 0,00385n_{SiCC} - 0,00171n_{CSiC} + 0,00078n_{CCC} + 0,00175n_{SiCCC} + \dots + 0,00039n_{CSiCC} + 0,00357n_{CCCC} + 0,00474n_{SiCCCC} - 0,00082n_{CSiCCC} + 0,00152n_{CCSiCC} + 0,00289n_{CCCCC}, \quad (3)$$

Учитывая выражение (3), «рабочая» схема расчета свойства (P) (АС) (без учета метана), запишется в виде

$$\Delta_f H^0(AC) = n_{Si}p_{Si} + n_Cp_C + n_{Si-C}p_{Si-C} + n_{SiCC}p_{SiCC} + n_{CSiC}p_{CSiC} + n_{CCC}p_{CCC} + n_{SiCCC}p_{SiCCC} + n_{CSiCC}p_{CSiCC} + n_{CCCC}p_{CCCC} + n_{SiCCCC}p_{SiCCCC} + n_{CSiCCC}p_{CSiCCC} + n_{CCSiCC}p_{CCSiCC} + n_{CCCC}p_{CCCC}. \quad (4)$$

1. Смоляков В.М., Канович М.М., Салтыкова М.Н. // Свойства веществ и строение молекул: Сб. науч. тр. Калинин: КГУ, 1982. С. 13 – 16.
2. Нилов Д.Ю., Соколов Д.В., Смоляков В.М., Николенко А.Ю. Роль треугольных чисел в построении схем расчета свойств гетеросистем. // Вестник Тверского государственного университета. Тверь: ТвГУ. 2007, вып. 9, 2 [30]. С. 87 – 94.

## ГРАФОВАЯ МОДЕЛЬ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СВОЙСТВ АЛКИЛСИЛАНОВ НА ОСНОВЕ РАЗБИЕНИЯ ТРЕУГОЛЬНЫХ ЧИСЕЛ. ЧАСТЬ II

*Нилов Д.Ю., Смоляков В.М.*

*Тверской государственной университет, Россия  
smolyakov@inbox.ru*

В работе обсуждаются возможности использования аддитивной схемы расчета свойств алкилсиланов по схеме, содержащей 13 постоянных. На примере расчета  $\Delta_f H^{\circ}_{298K, газ}$  алкилсиланов  $SiC_1 - SiC_8$  показана плодотворность использования аддитивной схемы, учитывающей только попарные атом-атомные взаимодействия атомов. По схеме (4, см. часть I), содержащей 13 параметров (без учета  $SiH_4$ ), проведены численные расчеты  $\Delta_f H^{\circ}_{298, газ}$  402 алкилсиланов  $SiCH_6 - SiC_8H_{20}$ .

Аддитивная схема расчета свойства ( $P$ ) алкилсиланов (без учета метана) имеет вид (см. часть I)

$$\Delta_f H^{\circ}(AC) = n_{Si}p_{Si} + n_C p_C + n_{Si-C} p_{Si-C} + n_{SiCC} p_{SiCC} + n_{CSiC} p_{CSiC} + n_{CCC} p_{CCC} + n_{SiCCC} p_{SiCCC} + n_{CSiCC} p_{CSiCC} + n_{CCCC} p_{CCCC} + n_{SiCCCC} p_{SiCCCC} + n_{CSiCCC} p_{CSiCCC} + n_{CCSiCC} p_{CCSiCC} + n_{CCCCC} p_{CCCCC} \quad (1)$$

Неизвестные параметры уравнения (1) для оценки  $\Delta_f H^{\circ}_{298K, газ}$  алкилсиланов найдены мнк следующими (в кДж/моль):  $p_{Si} = -4,493$ ,  $p_C = -26,839$ ,  $p_{Si-C} = 6,353$ ,  $p_{SiCC} = 18,003$ ,  $p_{CSiC} = -16,044$ ,  $p_{CCC} = -2,517$ ,  $p_{SiCCC} = -16,354$ ,  $p_{CSiCC} = -1,204$ ,  $p_{CCCC} = 20,922$ ,  $p_{SiCCCC} = -14,715$ ,  $p_{CSiCCC} = 8,438$ ,  $p_{CCSiCC} = -2,635$ ,  $p_{CCCCC} = -14,371$ ; статистические данные, в кДж/моль: число реперных точек  $N = 32$ , коэффициент корреляции  $r = 0,998$ , среднее отклонение  $|\varepsilon| = 4,49$ ,  $\varepsilon_{max} = 20,07$ .

Результаты расчета энтальпий образования некоторых газообразных  $\Delta_f H^{\circ}_{298K, газ}$ , алкилсиланов  $SiCH_6 - SiC_8H_{20}$  показаны в таблице (в кДж/моль).

Таблица. Расчет энтальпий образования некоторых газообразных алкилсиланов  $SiC_1 - SiC_8$  по (1), в кДж/моль

Алкилсилан	$\Delta_f H^{\circ}_{298K, г.}$		Алкилсилан	$\Delta_f H^{\circ}_{298K, г.}$	
	Расч.	$\Delta$		Расч.	$\Delta$
$SiH_3CH_3$	-37,8	6,3	$CH_3CH_2SiH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$	-206,2	—
$SiH_2(CH_3)_2$	-86,9	-6,8	$CH_3CH(CH_3)SiH_2CH(CH_3)CH_3$	-142,7	—
$SiH_3CH_2CH_3$	-46,5	14,7	$CH_3CH(CH_3)SiH_2CH_2CH_2CH_3$	-162,1	—
$SiH(CH_3)_3$	-152,2	-3,9	$CH_3CH_2Si(CH_3)(CH_2CH_3)CH_2CH_3$	-278,8	-2,4
$CH_3SiH_2CH_2CH_3$	-96,9	-0,1	$CH_3CH(CH_3)Si(CH_3)_2CH_2CH_3$	-278,7	—
$SiH_3CH(CH_3)_2$	-57,8	-0,7	$CH_3CH_2Si(CH_3)_2CH_2CH_2CH_3$	-281,5	—
$n-SiH_3CH_2CH_2CH_3$	-92,2	—	$CH_3CH(CH_3)SiH(CH_2CH_3)CH_2CH_3$	-212,9	—
$Si(CH_3)_4$	-233,5	3,4	$CH_3CH_2SiH(CH_2-CH_3)CH_2CH_2CH_3$	-222,7	—
$CH_3-CH_2SiH(CH_3)_2$	-163,4	4,5	$CH_3CH(CH_3)SiH(CH_3)CH(CH_3)_2$	-212,8	—
$SiH_2(CH_2CH_3)_2$	-109,6	-20,1	$CH_3CH_2CH_2SiH(CH_3)CH(CH_3)CH_3$	-222,6	—
$CH_3SiH_2CH(CH_3)_2$	-109,5	—	$CH_3CH_2CH_2SiH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$	-235	—
$CH_3SiH_2CH_2CH_2CH_3$	-134,2	4,2	$Si(CH_2CH_3)_4$	-299,1	2,5
$SiH_3C(CH_3)_3$	-71,7	—	$CH_3CH(CH_3)Si(CH_3)(C_2H_5)CH_2CH_3$	-299,0	—
$SiH_3CH(CH_3)CH_2CH_3$	-82,7	—	$CH_3CH_2CH_2Si(CH_3)(C_2H_5)CH_2CH_3$	-299,2	—
$SiH_3CH_2CH(CH_3)_2$	-140,5	—	$CH_3CH_2CH_2Si(CH_3)_2CH_2CH_2CH_3$	-301,8	-3,2
$n-SiH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$	-115,4	-14,6	$(CH_3)_3CSiH_2C(CH_3)_3$	-185,98	—
$CH_3CH_2Si(CH_3)_3$	-245,9	—	$Si(CH_3)_3CH(CH_3)CH(CH_3)_2$	-262,40	—
$CH_3SiH(CH_2-CH_3)_2$	-177,3	15,4	$C(CH_3)_3CH_2-Si(CH_3)_3$	-314,71	—
$n-SiH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	-138,2	—	$(CH_3)_2HSi-CH(CH_3)C(CH_3)_3$	-208,49	—
$CH_3CH_2Si(CH_3)_2CH_2CH_3$	-261,1	-3,4	$CH_3CH(CH_3)CH_2CH(SiH_3)CH_2CH_2CH_3$	-236,89	1,9
$SiH(CH_2CH_3)_3$	-193,8	—	$SiH_3CH_2CH(n-C_3H_7)-CH(CH_3)_2$	-215,57	-3,8
$(CH_3)_3SiHCH(CH_3)_2$	-260,9	—	$SiH_3(CH_2)_5CH(CH_3)CH_3$	-209,11	—
$CH_3CH_2CH_2Si(CH_3)_3$	-266,4	—	$SiH_3(CH_2)_7CH_3$	-206,60	—
$CH_3CH_2SiH(CH_3)CH(CH_3)_2$	-193,7	—			

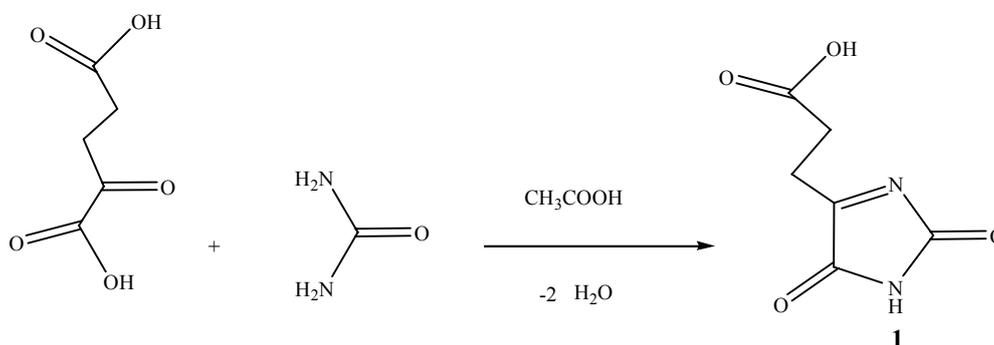
Предложенные в работе формулы могут быть полезны для приближенного расчёта стандартных энтальпий образования, экспериментально не изученных алкилсиланов.

## КОНДЕНСАЦИЯ ОКСОКИСЛОТ С КАРБАМИДОМ КАК МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ВЕЩЕСТВ С ГИДАНТОИНОВОЙ СТРУКТУРОЙ

*Новиков К.В., Козлов В.А., Ионова Д.А.*

*Чувашский государственный педагогический университет им. И.Я. Яковлева, Чебоксары, Россия  
acetone1987@yahoo.com*

Гидантоины – широко востребованные на сегодняшний день продукты химической промышленности. Их предположительный природный источник – парабиохимическая реакция в живых организмах. Гидантоин-5-пропионовая кислота (**1**) образуется из  $\alpha$ -кетоглутаровой кислоты и мочевины в результате реакции сопровождающей цикл Кребса. В лабораторных условиях эта реакция воспроизводится в присутствии уксусной кислоты при сливании эквимольных растворов  $\alpha$ -кетоглутаровой кислоты и мочевины.

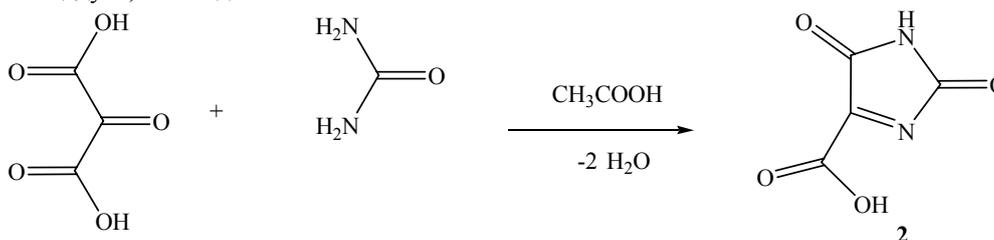


Идентификация структуры была проведена с помощью газового хроматографа Shimadzu GCMS-QP2010S.

Мезоксалева кислота, существующая в виде гидрата, также проявляет способность реагировать с мочевиной. 2,5-Диоксо-2,5-дигидро-1Н-имидазол-4-карбоновая кислота (**2**) – продукт взаимодействия мезоксалевои кислоты и мочевины, который выделяется в виде слабозелтых опалесцирующих кубических кристаллов.

Карбамид или мочевина имеет несколько структурных изомеров различных по реакционной способности. Мезоксалева кислота принимает разные конформации и это, в совокупности, может привести к образованию нескольких веществ с имидазольной структурой и кислородсодержащими заместителями.

Эфиры указанных кислот образуют гидантоины быстрее, т.к. один из продуктов реакции конденсации – спирт – лучший аддукт, чем вода.



Вещества с гидантоиновой структурой в составе представляют интерес как действующие начала противоаритмических препаратов, компоненты многих косметологических средств, а также как перспективное сырье для микробиологического синтеза незаменимых аминокислот [1].

1. Козлов В. А. Инновационная привлекательность синтеза гидантоиновых производных из мочевины и  $\alpha$ -кетоглутарата / [В. А. Козлов, К. Г. Матьков, А. Н. Лыщиков] // Вторая международная науч. шк. «Наука и инновации – 2008» ISS «SI-2007». 28 июля – 3 августа 2008 г.: материалы шк. / под ред. И. И. Попова, В. А. Козлова, В. В. Самарцева, В. Г. Зинова, В. Г. Яшина. Йошкар-Ола: МарГУ, 2008. С. 136-141.

2. Козлов В. А. Инновационная привлекательность синтеза гидантоиновых производных из мочевины и  $\alpha$ -кетоглутарата // Вторая международная научная школа «Наука и инновации – 2007» ISS «SI-2007». 5-11 июля 2007 г.: Материалы школы / [В. А. Козлов, К. Г. Матьков, А. Н. Лыщиков] // Под ред. И.И. Попова, В.А. Козлова, А.П. Сухорукова, В.В. Самарцева, В.Г. Зинова, В.Г. Яшина. Йошкар-Ола: МарГУ, 2007. С. 158-159.

## СИНТЕЗ И [2+2]-ФОТОЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ НОВЫХ СТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ АММОНИЙАЛКИЛЬНЫЕ ЗАМЕСТИТЕЛИ

*Сазонов С.К.,<sup>1</sup> Логинов П.С.,<sup>1</sup> Ведерников А.И.,<sup>1</sup> Лобова Н.А.,<sup>1</sup> Кузьмина Л.Г.,<sup>2</sup> Стреленко Ю.А.,<sup>3</sup> Громов С.П.,<sup>1</sup> Алфимов М.В.<sup>1</sup>*

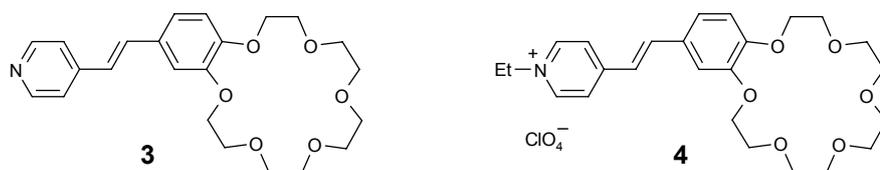
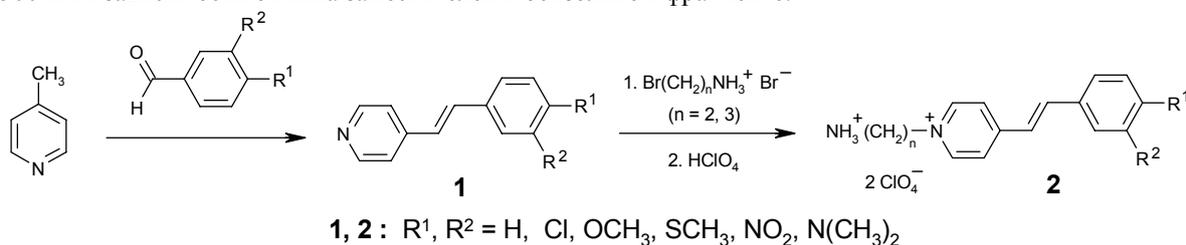
*1 - Центр фотохимии РАН, Москва, РФ*

*2 - Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, РФ*

*3 - Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, РФ*

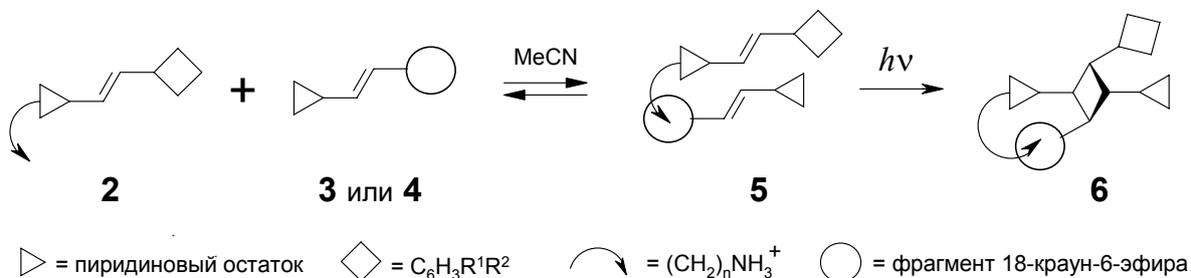
*Sazon@photonics.ru*

Синтезирован ряд 4-стирилпиридинов **1** конденсацией 4-пиколина с бензальдегидами в кислых или основных условиях. Кватернизацией **1** с гидробромидами ω-бромалкиламинов с последующим обменом аниона на перхлорат получены новые стириловые красители пиридинового ряда **2**, содержащие терминальные группы NH<sub>3</sub><sup>+</sup> в заместителе при гетероциклическом атоме азота. Красители **2** имеют интенсивное поглощение в области 300-500 нм в зависимости от типа заместителей в бензольном фрагменте.



В растворе ацетонитрила красители **2** образуют устойчивые комплексы **5** с 18-краун-6-содержащим стирилпиридином **3** и его четвертичной солью **4** по типу «голова-к-хвосту». Константы устойчивости комплексов **5** в CD<sub>3</sub>CN оценены методом ЯМР <sup>1</sup>H-титрования (logK = 2.9–3.6). Строение комплексов **5** установлено методами ЯМР и РСА.

При облучении растворов комплексов **5** видимым светом происходит стереоспецифическая реакция [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП) с образованием производных циклобутана **6**. Возможность и эффективность реакции ФЦП определяется длиной аммонийалкильного заместителя и природой заместителя R<sup>1</sup> в **2**, а также типом краунсодержащего компонента. Строение соединений **1**, **2**, **6** установлено методом РСА. Комплексы **5** могут быть использованы в качестве фоточувствительных соединений в системах записи и хранения информации.



Работа выполнена при поддержке РФФИ и Российской академии наук.

# МАКРОЦИКЛИЧЕСКИЙ ЛИГАНД Ц-(NH)<sub>4</sub>C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>NI: ПЕРЕЧИСЛЕНИЕ ИЗОМЕРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ. ЧАСТЬ I

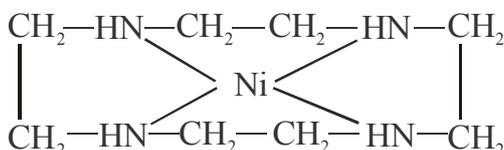
Смоляков В.М., Гребешков В.В., Нилов Д.Ю.

Тверской государственный университет

smolyakov@inbox.ru

Решена задача перечисления и систематизации изомеров замещения по С-С – связям макроциклического лиганда ц-(NH)<sub>4</sub>C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>Ni (см. рисунок) на основе теоремы Д. Пойа. Операции симметрии группы  $D_{2d}$  ( $E, C_2, 2C'_2, 2S_4, 2\sigma_d$ ) индуцируют на множестве мест возможного замещения ц-(NH)<sub>4</sub>C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>Ni подстановки, записываемые в виде циклов через символы  $f_l^\alpha, f_m^\beta, \dots$ , где  $\alpha, \beta, \dots$  – число циклов соответственно порядка  $l, m, \dots$ :  $E = f_1^{16}, C_2 = f_2^8, 2C'_2 = f_2^8, 2S_4 = 2f_4^4, 2\sigma_d = 2f_2^8$ . Сумма всех  $f_l^\alpha$ , деленная на порядок группы перестановок, дает *цикловой Z индекс* группы (или формулу симметрии) для подсчета числа изомеров без учета свойств хиральности:

$$Z_2(D_{2d}) = 1/8(f_1^{16} + 5f_2^8 + 2f_4^4). \quad (1)$$



Для группы вращений  $D_2$  формула симметрии, учитывающая и зеркальные изомеры ц-(NH)<sub>4</sub>C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>Ni, запишется в виде:

$$Z_1(D_2) = 1/4(f_1^{16} + 3f_2^8), \quad (2)$$

а для подсчета числа ахиральных (учитываются только операции второго рода) и хиральных пар (ХИП) изомеров соответственно в виде:

$$Z^{Achir.}(D_{2d}) = 1/2(f_2^8 + f_4^4), \quad (3) \quad Z^{ХИП}(D_{2d}) = 1/8(f_1^{16} + f_2^8 - 2f_4^4). \quad (4)$$

Найдено, что замещенные ц-(NH)<sub>4</sub>C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>Ni распадаются на  $\rho(m) = 231$  семейство. Используя в (1) – (4) подстановки вида  $f_l^\alpha = (h^l + x^l + y^l + \dots)^\alpha$ , получим *производящие функции*:

$$\Phi(D_{2d}) = 1/8\{(h+x+\dots)^{16} + 5(h^2+x^2+\dots)^8 + 2(h^4+x^4+\dots)^4\}, \quad (1a)$$

$$\Phi(D_2) = 1/4\{(h+x+\dots)^{16} + 3(h^2+x^2+\dots)^8\}, \quad (2a) \quad \Phi^{Achir.}(D_{2d}) = 1/2\{(h^2+x^2+\dots)^8 + (h^4+x^4+\dots)^4\}, \quad (3a)$$

$$\Phi^{ХИП}(D_{2d}) = 1/8\{(h+x+\dots)^{16} + (h^2+x^2+\dots)^8 - 2(h^4+x^4+\dots)^4\}. \quad (4a)$$

Коэффициент при  $h^k x^l y^m \dots$  в (1a) – (4a) (после приведения подобных) и равен числу изомеров замещения по С-С – связям в 231 семействе макроциклического лиганда ц-(NH)<sub>4</sub>C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>Ni. Результаты перечисления X-, XY-, ... изомеров и распределение их по семействам (см. таблицу) важны при формировании файлов гомологических рядов химических структур и построении математических моделей прогнозирования их свойств [1].

Таблица. Число XY-замещенных изомеров лиганда ц-(NH)<sub>4</sub>C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>Ni по С-С-связям в семействах, вычисленное по (1a), (3a) и (4a).

№	Семейства*	$Z_2(D_{2d})^*$	$Z^{ХИП}$	$Z^{Achir.}$	№	Семейства*	$Z_2(D_{2d})^*$	$Z^{ХИП}$	$Z^{Achir.}$
1	$h^{14}xy$	30	30	1	12	$h^9x^4y^3$	50050	50050	0
2	$h^{13}x^2y$	210	210	0	13	$h^8x^7y$	12870	12870	0
3	$h^{12}x^3y$	910	910	4	14	$h^8x^6y^2$	45220	45080	140
4	$h^{12}x^2y^2$	1400	1372	0	15	$h^8x^5y^3$	90090	90090	0
5	$h^{11}x^4y$	2730	2730	0	16	$h^8x^4y^4$	112878	112662	216
6	$h^{11}x^3y^2$	5460	5460	0	17	$h^7x^7y^2$	51480	51480	0
7	$h^{10}x^5y$	6006	6006	16	18	$h^7x^6y^3$	120120	120120	0
8	$h^{10}x^4y^2$	15120	15036	0	19	$h^7x^5y^4$	180180	180180	0
9	$h^{10}x^3y^3$	20020	20020	28	20	$h^6x^6y^4$	210560	210280	280
10	$h^9x^6y$	10010	10010	0	21	$h^6x^5y^5$	252252	252252	0
11	$h^9x^5y^2$	30030	30030	0					

\*)Когда все заместители разные, имеем  $N_{izom.}$ : по  $Z_2(D_{2d})$  – 2615348736000 изомеров, по  $Z_1(D_2)$  – 5230697472000, а по  $Z^{ХИП}$  – 2615348736000, по  $Z^{Achir.}(D_{2d})$  – 0.

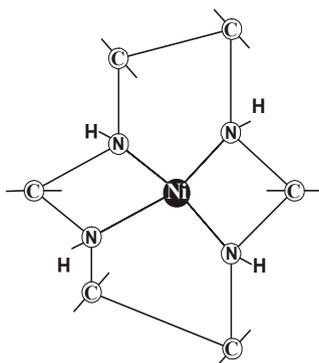
Работа выполнена в рамках гранта АВЦП «Развитие потенциала высшей школы» №2.1.1/6867.

1. Smolyakov V.M., Sokolov D.V., Nilov D.Yu., Grebeshkov V.V., Fedin D.M. // Journal «Rare materials and technology. Vol. 28». China, Dzyasin, 2009. P. 626-636.

## МАКРОЦИКЛИЧЕСКИЙ ЛИГАНД Ц-(NH)<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>NI: ПЕРЕЧИСЛЕНИЕ ИЗОМЕРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ

Соколов Д.В., Смоляков В.М.  
Тверской государственный университет  
smolyakov@inbox.ru

В работе обсуждаются изомеры вершинного замещения макроциклического лиганда общей формулы ц-(NH)<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>Ni (см. рисунок) на основе теоремы Д. Пойа. Операции симметрии группы  $D_2$  (E, C<sub>2</sub>, 2C'<sub>2</sub>) индуцируют на множестве мест возможного замещения ц-(NH)<sub>4</sub>C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>Ni подстановки, записываемые в виде циклов через символы  $f_l^\alpha, f_m^\beta, \dots$ , где  $\alpha, \beta, \dots$  – число циклов соответственно порядка  $l, m, \dots$ : E =  $f_1^{16}$ , C<sub>2</sub> =  $f_2^8$ ,



и  $2C'_2 = f_2^8$ . Сумма всех  $f_l^\alpha$ , деленная на порядок группы, дает *цикловой Z индекс* группы для подсчета числа изомеров с учетом свойств хиральности:

$$Z(D_2) = 1/4(f_1^{16} + 3f_2^8). \quad (1)$$

Формула (1) учитывает и зеркальные изомеры ц-(NH)<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>. Найдено, что замещенные ц-(NH)<sub>4</sub>C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>Ni распадаются на  $\rho(m) = 231$  семейство, соответствующие разбиению числа 12 на положительные целые части. Используя в (1) подстановки вида  $f_l^\alpha = (h^l + x^l + y^l + \dots)^\alpha$ , получим *производящую функцию*:

$$\Phi(D_2) = 1/8 \{ (h+x+\dots)^{16} + 3(h^2+x^2+\dots)^8 \}, \quad (1a)$$

Коэффициент при  $h^k x^l y^m \dots$  в (1a) (после приведения подобных) и равен числу изомеров замещения по вершинам в 231 семействе макроциклического лиганда ц-(NH)<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>Ni (см. табл. 1). Распределение изомеров X-, XY-, ... по числу  $m$  мест возможного замещения показано в табл.2.

Таблица 1. Число X- и XY-замещенных изомеров лиганда ц-(NH)<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>Ni в семействах, вычисленное по (1a).

Семейства*	Z(D <sub>2</sub> )	Семейства	Z(D <sub>2</sub> )	Семейства	Z(D <sub>2</sub> )
$h^{16}$	1	$h^{11}x^4y$	5460	$h^8x^7y$	25740
$h^{15}x$	4	$h^{11}x^3y^2$	10920	$h^8x^6y^2$	90300
$h^{14}x^2$	36	$h^{10}x^6$	2044	$h^8x^5y^3$	180180
$h^{14}xy$	60	$h^{10}x^5y$	12012	$h^8x^4y^4$	225540
$h^{13}x^3$	140	$h^{10}x^4y^2$	30156	$h^7x^7y^2$	102960
$h^{13}x^2y$	420	$h^{10}x^3y^3$	40040	$h^7x^6y^3$	240240
$h^{12}x^4$	476	$h^9x^6y$	20020	$h^7x^5y^4$	360360
$h^{12}x^3y$	1820	$h^9x^5y^2$	60060	$h^6x^6y^4$	420840
$h^{12}x^2y^2$	2772	$h^9x^4y^3$	100100	$h^6x^5y^5$	504504
$h^{11}x^5$	1092	$h^8x^8$	3270	...	...

\*) Когда все заместители разные, имеем  $N_{\text{изом.}}$ : по  $Z(D_2) = 5230697472000$  изомеров.

Таблица 2. Распределение изомеров XY-, XYZ-, ... замещенных (NH)<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>Ni по числу  $m$  мест замещения.

Замещ.(NH) <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>16</sub>	$m = 1$	$m = 2$	$m = 3$	$m = 4$	$m = 5$	...	$m = 16$
xy	8	132	1120	7364	34944	...	16576
xyz	12	288	3780	37044	265356	...	10766601
xyzu	16	504	8960	116816	1118208	...	1073790976
xyzuv	20	780	17500	284900	3412500	...	38147265625
xyzuvw	24	1116	30240	590436	8491392	...	705278736576
xyzuvwf	28	1512	48020	1093484	18353244	...	8308236966001
xyzuvwfq	32	1968	71680	1865024	35782656	...	70368756760576
xyzuvwfqr	36	2484	102060	2986956	64481508	...	463255079498001
xyzuvwfqrs	40	3060	140000	4552100	109200000	...	2500000075000000
xyzuvwfqrst	44	3696	186340	6664196	175867692	...	11487432626662200
xyzuvwfqrsto	48	4392	241920	9437904	271724544	...	46221065046245400
xyzuvwfqrstop	52	5148	307580	12998804	405451956	...	166354152907593000
xyzuvwfqrstopq	56	5964	384160	17483396	587303808	...	544488335559185000
xyzuvwfqrstopqk	60	6840	472500	23039100	829237500	...	1642102090850390000
xyzuvwfqrstopqkl	64	7776	573440	29824256	1145044992	...	4611686021648610000

Перечисление X-, XY-, ... изомеров и распределение их по семействам и по  $m$  мест замещения важны при формировании рядов новых структур и построении математических моделей прогнозирования их свойств [1].

1. Нилов Д.Ю., Соколов Д.В., Смоляков В.М. Замещенные адмантана: перечисление изомеров и схемы расчета их свойств. // Тез. докл. XV Межд. конф. по термодинамике в России. Москва, МГУ. 27 июня – 2 июля 2005. С. 89.

## ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ АЛЬФА-ПИНЕНА

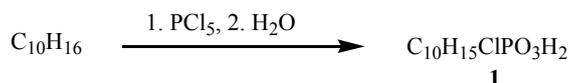
*Соснов Д.А., Митрасов Ю.Н., Гаврилова А.В., Лукичева Н.А., Кондратьева О.В.*

*Чувашский государственный педагогический университет им. И. Я. Яковлева, Чебоксары, Россия  
SosnovD1987@mail.ru*

Пинены – наиболее доступные бициклические монотерпены, в то же время они отличаются и наибольшей реакционной способностью. Два эти фактора, вместе взятые, обеспечили широкое и многостороннее использование их в промышленных синтезах многих других терпеноидов, важных по своим практическим и биологическим свойствам, но мало доступных из природных источников. Так, известно, что введение фосфорных групп в состав углеводородов придает им целый комплекс новых ценных свойств. В связи с этим исследования в этом направлении представляются весьма перспективными. Одним из доступных и мягких фосфорилирующих агентов является пятихлористый фосфор. Однако его применение для синтеза фосфорилированных монотерпенов, за исключением камфена, до наших исследований не было известно.

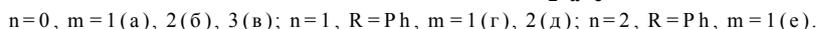
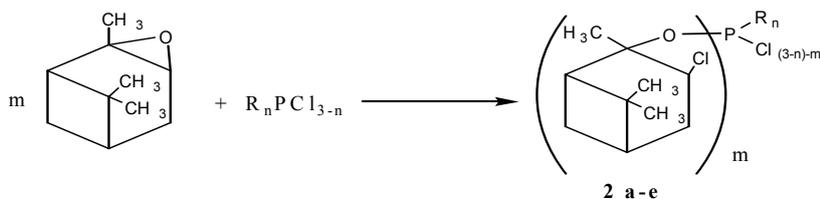
Известно, что основным компонентом живичного скипидара является  $\alpha$ -пинен, содержание которого составляет 60-70%. Наряду с этим в небольших количествах в нем содержатся и другие циклические терпены:  $\Delta^3$ -карен – 10-18%,  $\beta$ -пинен – 6-8%, дипентен – 4-6% и камфен – 2-3%.

В структуре каренов и пиненов имеются эндо- и экзоциклические двойные связи, а также малые циклы, которые при действии электрофильных реагентов могут разрываться. Нами было изучено фосфорилирование каренов и пиненов пятихлористым фосфором и выявлено, что при действии пятихлористого фосфора наряду с фосфорилированием по кратной связи происходит раскрытие трех- и четырехчленных циклов  $\Delta^3$ -карена и  $\alpha$ -пинена. Процесс проводили по стандартной методике в среде абсолютного бензола [1]. При смешении компонентов наблюдалось постепенное образование обильного желтого кристаллического аддукта, который обрабатывали избытком воды и получили изомерные фосфоновые кислоты (**1**) состава  $C_{10}H_{17}ClPO_3$ , содержащие незначительное количество миртенил- и камфенилфосфоновых кислот.



Аналогичные результаты были получены при гидролизе смеси дихлорангидридов, образующихся при обработке аддуктов ацетоном.

Перспективным направлением исследований являются реакции хлоридов трехкоординированного фосфора с функциональными производными  $\alpha$ -пинена. В качестве последних мы использовали эпоксид  $\alpha$ -пинена, синтезированного по известной методике [2].



Анализ ИК, ЯМР  $^1H$  и  $^{31}P$  спектров показал, что реакция фосфорилирования протекает без разрыва четырехчленного цикла.

Кислоты (**1**) и эфиры (**2 a-e**) представляют повышенный интерес в качестве биологически активных веществ.

Нами выявлено стимулирующее действие водных растворов фосфонистой кислоты (**1**) на энергию прорастания (ЭП), лабораторную всхожесть (ЛВ) семян овса и гороха, а также содержание хлорофилла в листьях. Определение ЭП и ЛВ проводили согласно ГОСТ 12038-84 «Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести».

1. Кормачев, В. В. Реакции пятихлористого фосфора с органическими соединениями / В. В. Кормачев, Ю. Н. Митрасов, В.А. Кухтин // Чуваш. ун-т. – Чебоксары, 1978. – 172 с. // Деп. в ОНИИТЭХим, г. Черкассы, 17.04.79, № 2576/79.

2. Препаративная химия терпеноидов: в 3 ч. Ч. 1. Бициклические монотерпеноиды / К. П. Волчо, Л. Н. Рогоза, Н. Ф. Салахутдинов, А. Г. Толстиков, Г. А. Толстиков; Рос. акад. наук, Сиб. отд-ние, Новосиб. ин-т органической химии. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. – 265 с.

*Работа выполнена при финансовой поддержке аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2010 гг.)», проект № 2.1.1/1979.*

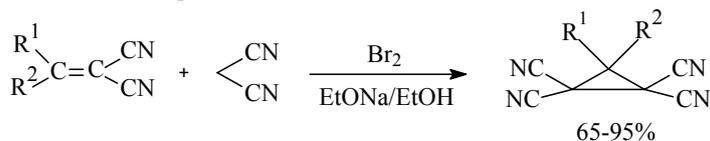
## КАСКАДНАЯ СБОРКА ЦИКЛОПРОПАНОВОЙ СТРУКТУРЫ: ТРАНСФОРМАЦИЯ БЕНЗИЛИДЕНМАЛОНОНИТРИЛОВ И N,N'- ДИАЛКИЛБАРБИТУРОВЫХ КИСЛОТ В ЗАМЕЩЕННЫЕ 2-АРИЛ-4,6,8- ТРИОКСО-5,7-ДИАЗАСПИРО[2,5]ОКТАН-1,1-ДИКАРБОНИТРИЛЫ

*Степанов Н.О., Верещажин А.Н., Элинсон М.Н., Никишин Г.И.*  
*ИОХ РАН им. Н.Д.Зелинского, Москва, Россия*  
*nik85@bk.ru*

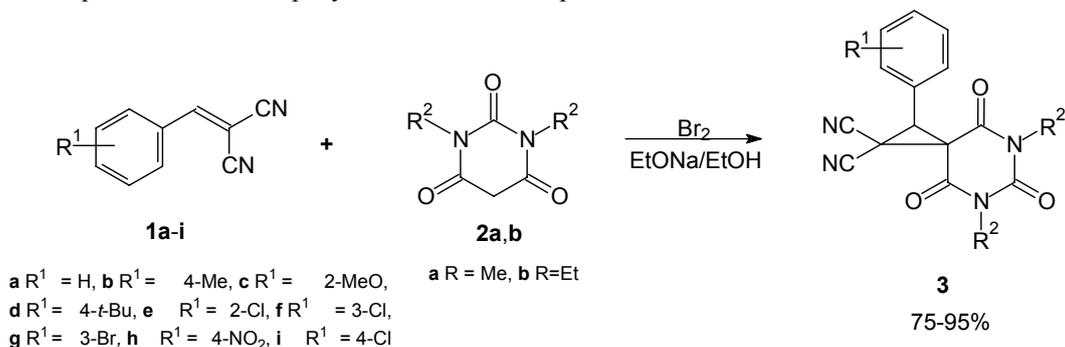
Современная органическая химия имеет в своем арсенале большое разнообразие методов построения циклопропанового кольца. Большинство из них составляют две основные группы: 1) внутримолекулярные циклизации и 2) образование цикла при взаимодействии двух различных молекул. Наиболее распространенными примерами последней группы методов являются, взаимодействие карбенов с олефинами и построение циклопропанового кольца присоединением по Михаэлю с последующей циклизацией (MIRC - Michael initiated ring closure). MIRC метод получения циклопропанового кольца включает в себя генерацию аниона галогензамещенной СН-кислоты и присоединение его к активированному олефину с последующей циклизацией и элиминированием аниона галогена<sup>1</sup>.

Нами разработан новая стратегия синтеза циклопропанового кольца, которая заключается в получении аниона галогензамещенной СН-кислоты *in situ* под действием реагента, содержащего активный галоген в присутствии основания с его последующим присоединением к активированному олефину и дальнейшей циклизацией в циклопропан. Таким образом, исключается стадия получения галогензамещенной СН-кислоты.

Этот метод был успешно применен для получения тетрацианоциклопропанов непосредственно из алкилиденмалонитрилов и малонитрила<sup>2</sup>.



В данной работе мы представляем первый пример “one-pot” каскадной трансформации непосредственно из бензилиденмалонитрилов и N,N'-замещенных барбитуровых кислот в соответствующие спироциклопропаны под действием брома в этаноле в присутствии этилата натрия с выходами 75-95%<sup>3</sup>.



1. J-C. Le Menn, A. Tallec// *Can. J. Chem.*; 1991; 69; 761.
2. Elinson, M. N.; Feducovich, S. K.; Stepanov, N. O.; Vereshchagin, A. N.; Nikishin, G. I. *Tetrahedron* 2008, 64, 708-713.
3. Elinson, M. N.; Stepanov, N. O.; Vereshchagin, A. N.; Zaimovskaya, T.A.; Merkulova, V.M.; Nikishin, G. I.; *Tetrahedron* 2010, 51, 428-431.

# 1-БРОМ-1-НИТРО-3,3,3-ТРИХЛОРПРОПЕН В РЕАКЦИЯХ С N,N-БИНУКЛЕОФИЛАМИ

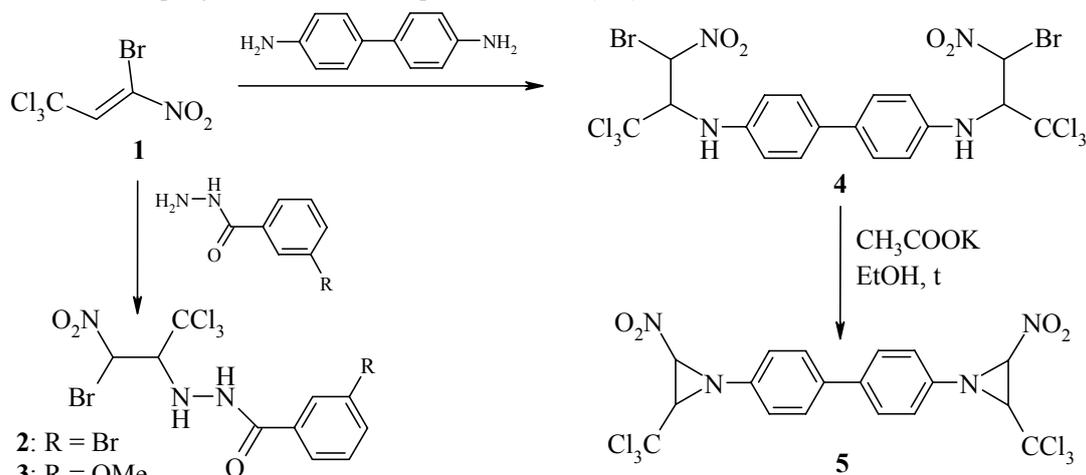
Стукань Е.В., Макаренко С.В.

Российский государственный педагогический университет имени А. И. Герцена, Россия, Санкт-Петербург  
kohrgpu@yandex.ru

Химия галогенорганических веществ – важное направление современного органического синтеза, обеспеченное многотоннажным производством этих соединений во многих развитых странах. Галогеннитроалкены, обладающие высокоэлектрофильной кратной связью C=C, интенсивно изучаются в реакциях с моно- и бинуклеофилами как реакционноспособные синтоны для получения различных классов органических веществ, в том числе нитросодержащих циклопропанов, фуранов, индолов, бензимидазолов и др., обладающих практичеки полезными свойствами [1].

В этой связи несомненный интерес представляет 1-бром-1-нитро-3,3,3-трихлорпропен (**1**), химия которого до настоящего времени мало изучена [2]. Между тем, наличие при кратной связи молекулы нитро-, трихлорметильной групп и атома брома создает благоприятные условия для успешного получения на основе изучаемого нитроалкена потенциально биологически активных веществ. Известно, что нитропредшественник этого галогеннитроалкена – 1,1,1-трихлор-3-нитропропен обладает гербицидной и фумигантной активностью [3], а продукты его алкоксилирования проявляют спазмолитические [4] и антимикробные [5] свойства.

Нами изучено взаимодействие 1-бром-1-нитро-3,3,3-трихлорпропена (**1**) с представителями N,N-бинуклеофилов: гидразидами мета-замещенных бензойных кислот и бензидином. В результате реакций, протекающих в растворе изопропанола или метанола при комнатной температуре в течение 2-4 ч, выделены с высокими выходами продукты моно- и бис-присоединения (**2-4**).



Полученные аддукты представляют определенный интерес для синтеза на их основе оригинальных трихлорметилсодержащих нитроазиридинов, как это было показано ранее на примере ариламинобромнитропропанов [2]. Действительно, кипячение бис-аддукта (**4**) в спиртовом растворе ацетата калия в течение 4 ч позволило получить с выходом 30% первый представитель ряда нитросодержащих бис-азиридинов (**5**).

Осуществление подобного превращения на примере продуктов (**2;3**) в настоящее время изучается.

Строение синтезированных соединений (**2-5**) установлено методами ИК, ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C спектроскопии. Судя по наличию удвоенного набора сигналов всех протонов в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H, продукты (**2-4**) образуются в виде смеси диастереомеров. В отличие от них, выделенный бис-азиридин (**5**) стереооднороден, что, вероятно, связано с высокой стерической перегруженностью формирующегося азиридинового цикла.

[1] Perekalin V.V., Lipina E.S., Berestovitskaya V.M., Efremov D.A. Nitroalkenes. Conjugated Nitrocompounds. N.-Y.: J.Wiley and Sons, 1994, 256 p.

[2] Берестовицкая В.М., Макаренко С.В., Бушмаринов И.С., Лысенко К.А., Смирнов А.С., Стукань Е.В. *Изв. АН. Сер. хим.*, **2009**, (5), 998-1007.

[3] Bluestone H. U.S. Patent 2917551, **1959**.

[4] Thompson I., Louloudes S., Fulmer R., Evans F., Burkett H. *J.Am.Chem.Soc.*, **1959**, 75(20), 5006-5008.

[5] Clark N.G., Croshaw B., Leggetter, Spooner D.F. *J.Med.Chem.*, **1974**, 17(9), 977-981.

## 6,7-ДИФТОР-2-МЕТИЛ-3-ФЕНИЛ-3Н-ХИНАЗОЛИН-4-ОН В СИНТЕЗЕ СОПРЯЖЕННЫХ ХИНАЗОЛИНОВЫХ СИСТЕМ

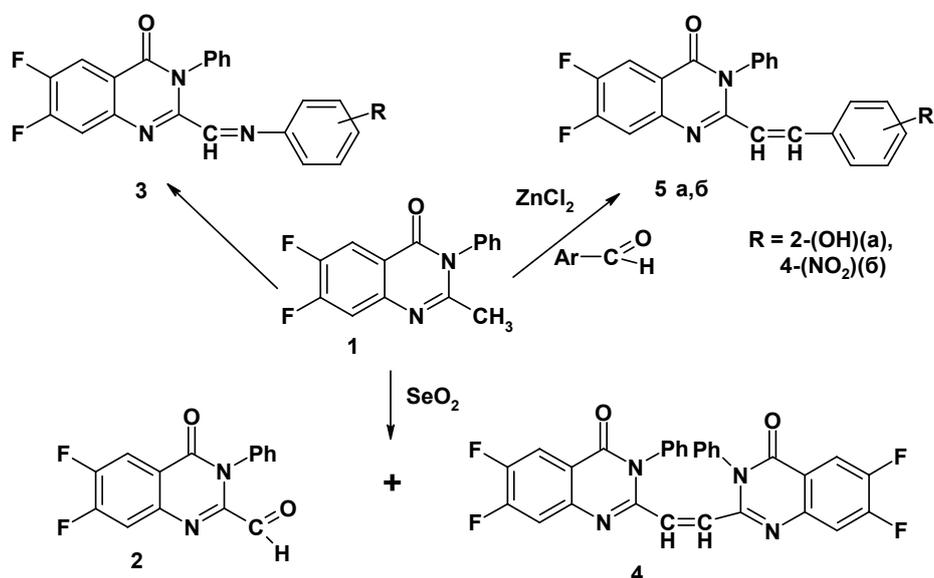
*Трашахова Т.В.,<sup>1</sup> Носова Э.В.,<sup>1</sup> Липунова Г.Н.,<sup>2</sup> Чарушин В.Н.<sup>2</sup>*

*1 - Уральский государственный технический университет – УПИ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия*

*2 - Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия  
ten786@mail.ru*

Сопряженные хиназолиновые системы перспективны для создания органических электролюминесцентных устройств, а также устройств оптической памяти [1]. Нам представлялось интересным синтезировать новые фторированные хиназолины, содержащие стирильную или азометиновую группировку (3, 5), для анализа их люминесцентных свойств и комплексообразования.

Конденсацией 6,7-дифтор-2-метил-3-фенил-3Н-хиназолин-4-она (1) с ароматическими альдегидами в присутствии  $ZnCl_2$  были получены фторсодержащие 1-хиназолинил-2-арилэтенy (5), обладающие люминесцентными свойствами. Значения  $\lambda_{max}$  в спектрах фотолюминесценции составляет 398 нм для (5а) и 521 нм для соединения (5б).



Сопряженные хиназолины (3) предполагалось получить взаимодействием альдегида (2) с арилами. В литературе отсутствуют данные о синтезе хиназолин-2-карбальдегидов типа (2) окислением

2-метилпроизводных, известно лишь о получении 3-(2-хлорфенил)-6-фтор-4-оксо-3,4-дигидрохинолин-2-карбальдегида взаимодействием соответствующего 2-метилхинолина с диметилацеталем ДМФА и последующим окислением интермедиата периодатом натрия [2].

Нами показано, что при кипячении 6,7-дифтор-2-метил-3-фенил-3Н-хинолин-4-она (1) в ТГФ с диоксидом селена образование альдегида (2) сопровождается конденсацией (1) и (2), в результате чего была выделена смесь 2-формилпроизводного (2) и бис-1,2(хинолин-2-ил)этена (4) в соотношении 1:3. Проведение окисления при более низкой температуре ( $45^{\circ}C$ ) позволяет избежать образования соединений (4).

Синтезированные производные могут быть использованы для получения материалов с интересными физико-химическими свойствами, поскольку наличие атома фтора в лиганде обуславливает термо- и фотоустойчивость комплексов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Госконтракта ГК-02.740.11.0260 и гранта научных школ НШ-3758.2008.3.*

1. *Европейский патент* 1808433 (2007).

2. L. V. Chenard, *J. Med. Chem.* **2001**, 44, 1710.

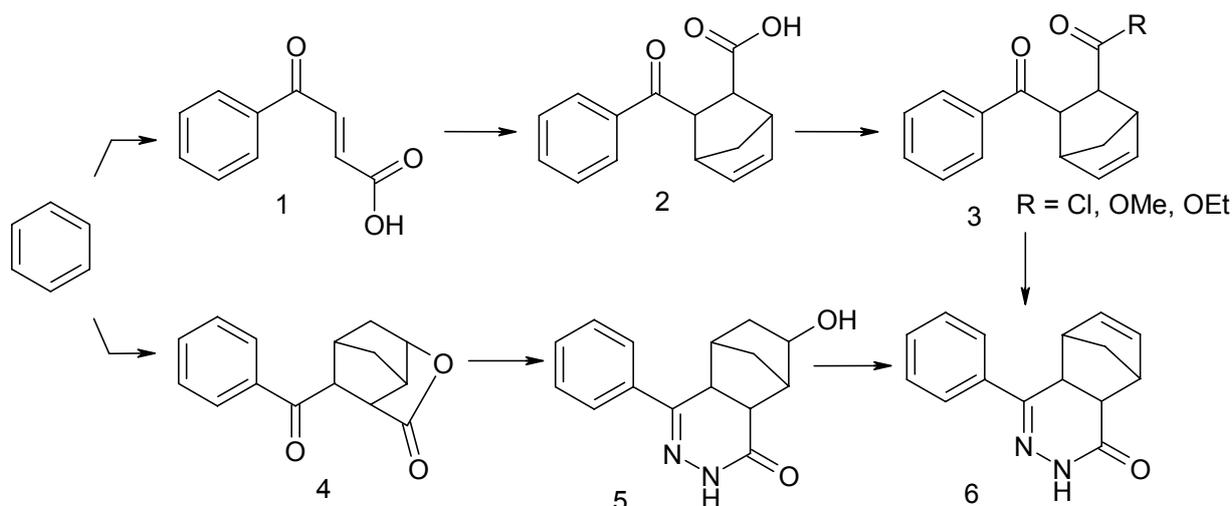
## ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ДИГИДРОПИРИДАЗИНОВ, СОДЕРЖАЩИХ НОРБОРНЕНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

*Черкалин М.С., Овчинников К.Л., Колобов А.В.*

*Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия*

*cherkalinms@ystu.ru*

Производные пиридазин-3(2H)-онов нашли широкое применение в качестве биологически активных веществ. Актуальной задачей является синтез новых структур содержащих пиридазиновый фрагмент в своей структуре. Данная работа посвящена разработке путей синтеза малоизученного дигидропиридазина **6**, представленного на схеме.



По реакции Дильса-Альдера нами синтезирована кетокарбоновая кислота **2**. В отличие от известной методики синтеза дигидропиридазина из 4-оксо-4-фенилкарбоновой кислоты получить продукт **6** прямой реакцией гидразина с кетокислотой **2** в этаноле не удалось. Исходная кислота **2** имеет *транс*-конфигурацию, что не позволяет напрямую получать дигидропиридазин. Для синтеза соединения **6** было опробовано несколько путей. Образование целевого продукта становится возможным, если провести эпимеризацию исходной кислоты **2**. Согласно литературным данным данный процесс легко протекает в присутствии кислот или оснований. Проведение реакции циклизации в условиях способствующих протеканию эпимеризации исходной кетокарбоновой кислоты или ее производных может привести к получению целевого дигидропиридазина **6**. Взаимодействие кислоты **2** с гидразин-гидратом в отсутствие растворителя не приводит к целевому продукту. Использование хлорангидрида и метилового эфира в качестве исходных веществ для синтеза **6** в отсутствие дополнительных оснований также не позволило получить целевой продукт. Возможно, это связано с недостаточной силой гидразина как основания.

Нами был предложен еще один возможный путь синтеза. Согласно ему ацилирование бензола производится ангидридом норборнендикарбоновой кислоты с образованием *эндо*-изомера лактона **4**. Реакция ацилирования проводится при комнатной температуре, так как при температуре 40 °C основным продуктом становится 5-*экзо*-бензоил-эндо-2-оксотрицикло[4.2.1.0<sup>4,8</sup>]нонан-3-он, что делает дальнейшую циклизацию весьма сложной. Полученный лактон **4** при кипячении в метаноле с избытком 90 %-ного гидразин-гидрата дает дигидропиридазин **5** способный к дегидратации с образованием целевого соединения **6**.

## НЕОЖИДАННЫЕ ПРОДУКТЫ АЛКИЛИРОВАНИЯ НАФТОЛОВ КАМФЕНОМ В ПРИСУТСТВИИ АЛКОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ

*Шумова О.А., Чукичева И.Ю.*

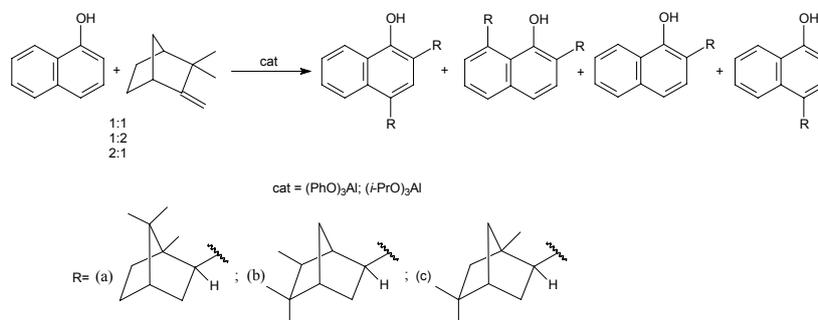
*Учреждение Российской академии наук Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН, 167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48  
chukicheva-iy@chemi.komisc.ru*

Алкилирование нафтолов обычно осуществляется алкенами в присутствии органоалюминиевых катализаторов, в частности хлоридом алюминия, а также олефинами, спиртами, алкилгалогенидами [1].  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолы широко используются при производстве химических и фармацевтических веществ. Например, производные, полученные алкилированием фенолов и нафтолов высшими третичными спиртами, на практике используют в качестве гермицидов [2a], а тетрагидронафтолы, являются известным средством против комаров [2b]. Множество производных  $\beta$ -нафтола, 2-гидрокси-6-нафтойной кислоты и 2-гидрокси-3-нафтойной кислоты проявляют противомикробную и противогрибковую активности [2c].

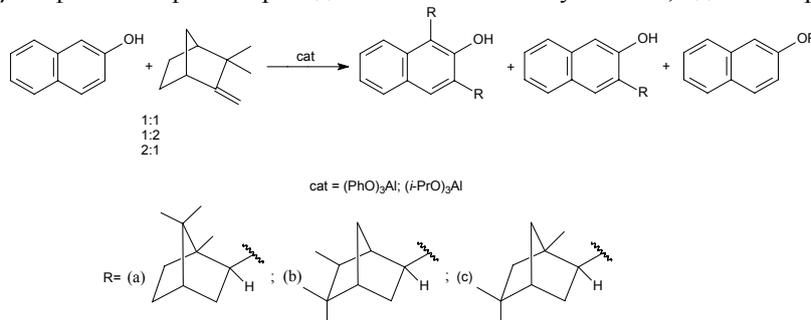
В представленной работе изучено алкилирование нафтолов камфеном в присутствии каталитических количеств органоалюминиевых соединений, таких как  $(\text{PhO})_3\text{Al}$  и  $(i\text{-PrO})_3\text{Al}$ . Проведенные ранее исследования алкилирования фенолов камфеном в присутствии феноксидов алюминия, показало, что реакция протекает в координационной сфере алюминия и состав продуктов реакции зависит от структуры алкилируемого фенола [3]. Этот вывод подтвержден в данной работе.

Особенностью алкилирования  $\alpha$ -нафтола камфеном, катализируемого фенолятом алюминия является образование в основном продуктов с изокамфильным строением терпенового фрагмента, тогда как взаимодействие фенола и камфена преимущественно приводило к образованию изоборнилфенолов.

Алкилирование  $\alpha$ -нафтола с камфеном в присутствии изопропилата алюминия является неселективной реакцией. Образуется продукты О- и С-алкилирования с различным строением терпенового фрагмента. Кроме того, в условиях данной реакции выделен фенилборниловый эфир, в подобных работах этот продукт не был получен.



Алкилирование  $\beta$ -нафтола камфеном приводит в основном к получению 1,3-диалкилированных продуктов.



1. Н.М. Friedman, A.L. Nelson. // Journal of Organic Chemistry. 1968. V. 34. № 10. P. 3211–3213.
2. a. Ng.Ph. Buu-Hoi, Henry le Bihan, Fernand Binon, Pierre Maleyran // Journal of Organic Chemistry. 1953. 18(1). P. 4-8; b. В.С. McKusick // J. Am. Chem. Soc. 1948. V. 70. P. 2196-2198; c. M.L.Khorana, S.Y. Pandit, A.D. Pishawikar // Journal of Pharmaceutical Sciences. 1967. V. 56. № 8. P. 993-997.
3. Чукичева И.Ю., Кучин А.В. // Росс. хим. журнал. 2004. Т. XLVIII. №3. С. 21-37.

*Работа выполнена при поддержке Российской академии наук (фундаментальные исследования, выполняемые по программе Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов»).*

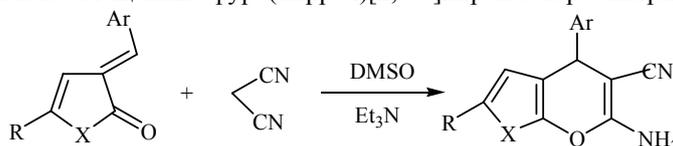
## ПЕРЕГРУППИРОВКА ПО ТИПУ ТОРПА-ЦИГЛЕРА В РЯДУ 3-АРИЛМЕТИЛИДЕН-3Н-ФУРАН(ПИРРОЛ)-2-ОНОВ

*Аниськова Т.В., Бурухина О.В., Егорова А.Ю.*

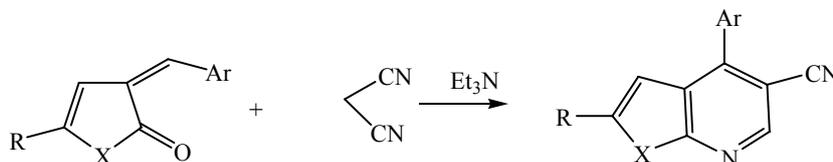
*Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского  
aniskovatv@mail.ru*

В последнее время интенсивно развивается химия функционально замещенных пиридинов. Это обусловлено как теоретическим интересом к указанному классу органических соединений, так и чрезвычайно широким диапазоном практического использования производных пиридинового ряда. Высокий практический потенциал производных пиридина стимулировал разработку таких методов их синтеза, которые позволили бы обойти инертность пиридинового ядра, получать замещенные пиридины.

Взаимодействие 5-арил-3-арилметилен-3Н-фуран(пиррол)-2-онов с малонитрилом было изучено в различных условиях, показано что в зависимости от условий проведения реакции, используемого растворителя, характера заместителя в арилметиленовом фрагменте фуран-2-она были получены различные продукты реакции. При использовании в качестве растворителя диметилсульфоксида образуются продукты реакции которые охарактеризованы как замещенные фуро(пиррол)[2,3-б]пиран-5-карбонитрилы с выходом до 88%.

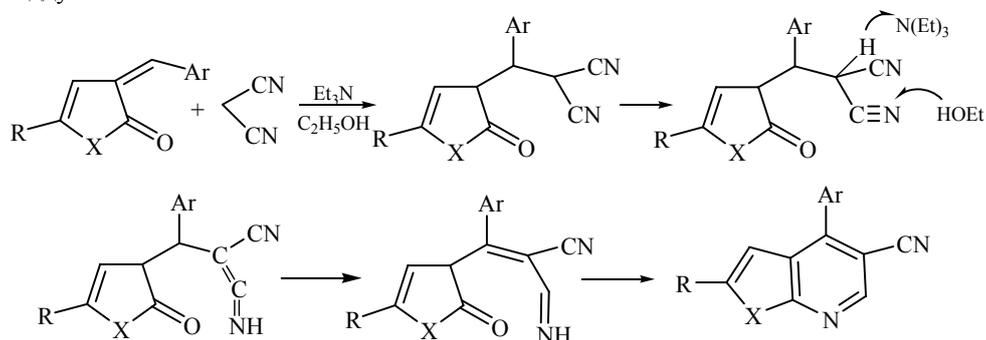


С целью получения различных пиридиновых систем, нами были изменены условия проведения реакции – заменен растворитель инертный диметилсульфоксид, на полярный и реакционноспособный этанол. Взаимодействие 5-арил-3-арилметилен-3Н-фуран(пиррол)-2-онов с малонитрилом проводилось при нагревании реагентов в растворе абсолютного спирта, в мольном соотношении 1:1 в качестве катализатора использовался триэтиламин.



4-Арил-2R-фуру[2,3-б]пиридин-5-карбонитрилы и 4-арил-2R-пиррол[2,3-б]пиридин-5-карбонитрилы выделены с выходами 45-65% и охарактеризованы с привлечением данных ИК, ЯМР<sup>1</sup>H – спектроскопии.

Под действием органического основания происходит генерация карбаниона малонитрила с присоединением его по экзоциклической двойной связи C=C арилметилен-3Н-фуран(пиррол)-2-она, с образованием аддукта Михаэля.



Дальнейшая активация интермедиата под действием основания способствует протеканию перегруппировки по типу Торпа-Циглера, последующая гетероциклизация приводит к образованию конечных продуктов реакции - фуру(пиррол)пиридинов.

Спектральные характеристики впервые синтезированных соединений полностью подтверждают предложенную структуру.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых №МК-635.2009.3. и РФФИ 10-03-00640-а.

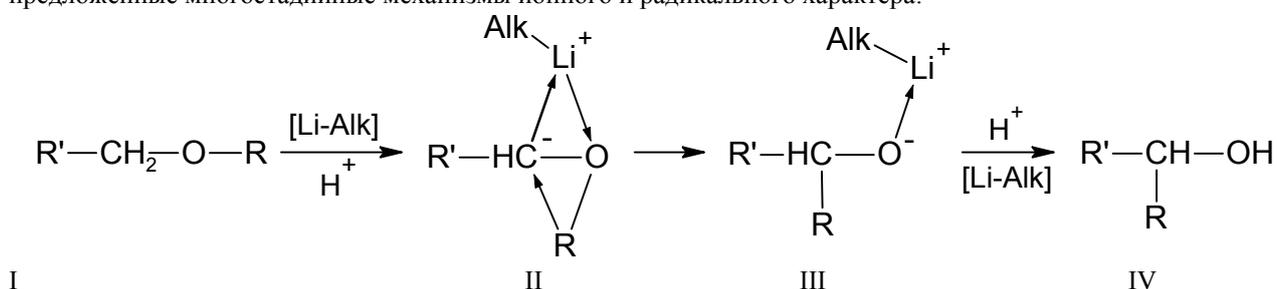
## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ АСПЕКТОВ ПРОТЕКАНИЯ И МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ [1,2]-ПЕРЕГРУППИРОВКИ ВИТТИГА

*Богданова Н.А., Мирошниченко М.В., Иванов Ю.В.*

*Дальневосточный технический рыбохозяйственный университет, Владивосток, РФ  
iyuv@yandex.ru*

Исследование механизма одной из самых распространенных реакций в органической химии — [1,2]-перегруппировки Виттига — является в настоящее время актуальной задачей в связи с важностью данной реакции в препаративной практике, т.к. она открывает широкие возможности для синтеза соединений [1].

Однако не совсем ясными остаются многие особенности ее протекания, в связи с чем не ослабевает интерес к изучению этой реакции современными квантовохимическими методами [2], результатом чего является предложенные многостадийные механизмы ионного и радикального характера:



Нами была предпринято теоретическое исследование термодинамической стабильности и возможности протекания реакции согласно ранее предложенной схеме с арильными и фторалкильными радикалами ( $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{F}$ ,  $\text{CHF}_2$ ,  $\text{CF}_3$ ). Расчеты *ab initio* были проведены в базе сгруппированных гауссовых функций STO 3-21G, STO 6-31G\*, а также с поправками по теории возмущения второго порядка MP/2. Для расчетов использовался программный комплекс GAMESS [3].

В ходе работы была проведена полная оптимизация геометрия исходных веществ (I), возможных интермедиатов (II, III) и продуктов реакции (IV). Также для соединений с алкильными радикалами были получены структуры предполагаемого переходного состояния. Была установлена незначительная зависимость энергетического эффекта реакции от используемого базиса, и учета корреляционных эффектов. Тогда как, рассчитанный барьер при включении поправок MP/2 снижался до 20%. С повышением электроотрицательности мигрирующей группы также повышается барьер и энергетический выигрыш процесса, что может быть объяснено большей степенью зарядового перераспределения и смещения реакции в этом случае в сторону ионного механизма.

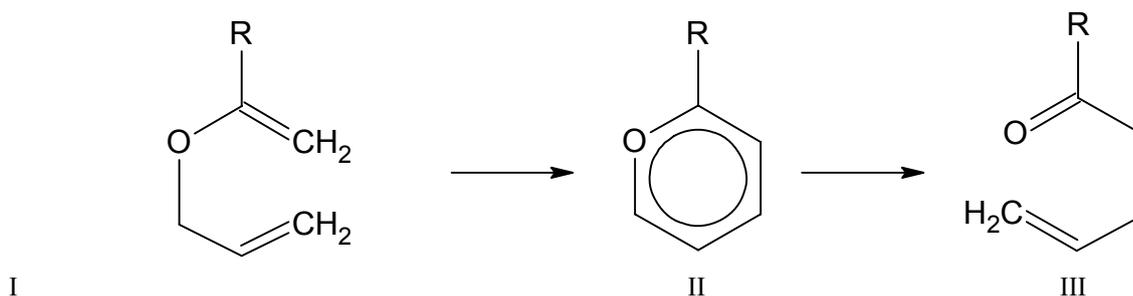
1. K. Tomooka, H. Yamamoto, T. Nakai. [1,2]-Wittig Rearrangement of Acetal Systems: A Highly Stereocontrolled Conversion of O-Glycosides to C-Glycosides, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, V. 118, P. 3317 - 3318.
2. S. Strunk, M. Schlosser. Wittig Rearrangement of Lithiated Allyl Aryl Ethers: A Mechanistic Study. *Europ. J. of Org. Chem.*, 2006, V. 2006, 19, P. 4393 — 4397.
3. M.W.Schmidt, K.K.Baldrige, J.A.Boatz, S.T.Elbert, M.S.Gordon, J.J. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* 1993, V. 14, P. 1347 - 1363,

## АБ ИНИТЮ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ КЛЯЙЗЕНА АРИЛ- И АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ ЭФИРОВ

*Быкова Е.П., Горшкова М.И., Иванов Ю.В.*

*Дальневосточный технический рыбохозяйственный университет, Владивосток, РФ  
iyuv@yandex.ru*

Перегруппировка Кляйзена открывает широкие возможности для синтеза карбонильных соединений, что обуславливает интерес исследователей к изучению данной реакции как в практическом, так и в сугубо теоретическом аспекте [1]. В частности, было предположено образование в ходе реакции промежуточного соединения «бензоидного» типа (II):



Нами была предпринято *ab initio* исследование термодинамических аспектов протекания и стабильности промежуточных продуктов реакции с арильными радикалами ( $R = \text{Ph}, \text{Me}, \text{Et}, i\text{-Pr}, t\text{-Bu}$ ) с целью установления влияния заместителя  $R$  на легкость протекания реакции. Расчеты проводились в базисе сгруппированных гауссовых функций поправками по теории возмущения Меллера-Плесета второго порядка MP2/STO 6-31G\*. Для всех соединений была проведена полная оптимизация геометрии. Для расчетов использовался программный комплекс GAMESS [2].

В ходе расчетов не было обнаружено частиц с минимумом на поверхности потенциальной энергии (кроме исходных веществ и продуктов), что подтверждает одностадийный механизм, предложенный ранее на основе полуэмпирических расчетов. Также показано, что с увеличением донорного эффекта заместителя при карбонильной группе также происходит увеличение энтальпийного эффекта реакции. Это возможно объясняется большей легкостью перераспределения  $\pi$ -электронов в пределах карбонильного углерода. В случае арильного заместителя, наиболее выгодной оказывается конформация, когда бензольное кольцо и двойная связь карбонильного (или метенового) углерода находятся в одной плоскости.

1. J. G. Hill, P. B. Karadakov, D. L. Cooper, A spin-coupled study of the Claisen rearrangement of allyl vinyl ether. *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling*, 2006, V. 115, N. 4, P. 212 - 220.
2. M.W.Schmidt, K.K.Baldrige, J.A.Boatz, S.T.Elbert, M.S.Gordon, J.J. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* 1993, V. 14, P. 1347 - 1363.

## ПОВЕДЕНИЕ 5-АРИЛ-3-АРИЛГИДРАЗОНО-3Н-ФУРАН-2-ОНОВ В УСЛОВИЯХ ПЕРЕГРУППИРОВКИ ФИШЕРА

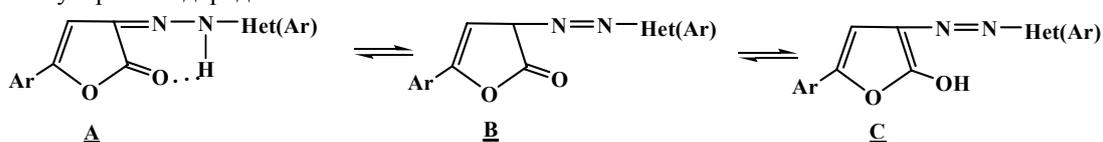
*Гавкус Д.Н., Борисов М.Ю., Егорова А.Ю.*

*Саратовский Государственный Университет им. Н.Г. Чернышевского  
btxxx1@mail.ru*

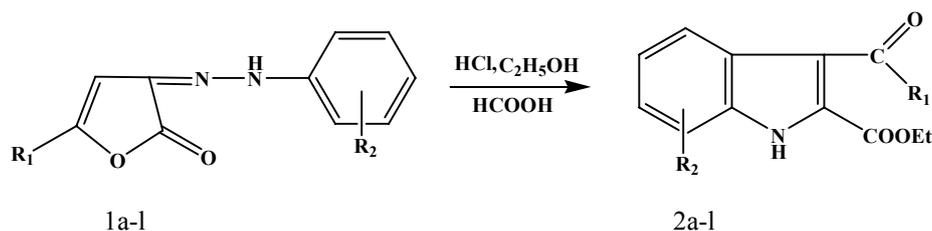
3-Арилгидразоно-3Н-фуран-2-оны содержат в своем составе несколько реакционных центров, обладающих высоким химическим потенциалом, в том числе иминовый фрагмент, позволяющий получать на их основе новые ряды гетероциклических соединений в том числе практически ценных.

Указанные соединения 1a-l получены реакцией азосочетания 5-арил-3Н-фуран-2-онов с солями арил(гетер)диазония.

Согласно спектральным характеристикам реакция азосочетания в ряду 3Н-фуран-2-онов приводит к образованию продуктов, существующих в форме «гидразона» (форма **A**), стабилизированного внутримолекулярной водородной связью.



Показано, что нагревание 2-арил(гетер)гидразоно-3Н-фуран-2-онов в 10% растворе хлороводорода в абсолютном этаноле либо кипячение в присутствии муравьиной кислоты приводит к образованию соединений 2a-l.



1,2 a  $R_1 = \text{CH}_3$ ,  $R_2 = \text{H}$ ; 1,2 b  $R_1 = \text{CH}_3$ ,  $R_2 = 2\text{-OH-C}_6\text{H}_4$ ; 1,2 c  $R_1 = \text{CH}_3$ ,  $R_2 = 2\text{-OH-4-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_3$ ; 1,2 d  $R_1 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $R_2 = \text{H}$ ; 1,2 e  $R_1 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $R_2 = 2\text{-OH-C}_6\text{H}_4$ ; 1,2 f  $R_1 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $R_2 = 2\text{-OH-4-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_3$ ; 1,2 g  $R_1 = \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $R_2 = \text{H}$ ; 1,2 h  $R_1 = \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $R_2 = 2\text{-OH-C}_6\text{H}_4$ ; 1,2 i  $R_1 = \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $R_2 = 2\text{-OH-4-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_3$ ; 1,2 j  $R_1 = \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_3$ ,  $R_2 = \text{H}$ ; 1,2 k  $R_1 = \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_3$ ,  $R_2 = 2\text{-OH-C}_6\text{H}_4$ ; 1,2 l  $R_1 = \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_3$ ,  $R_2 = 2\text{-OH-4-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_3$ ;

Продукты реакции 2a-l выделены с хорошими выходами и охарактеризованы по данным ИК-, ЯМР  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -спектроскопий как замещенные индолы. Установлено, что в изученных условиях в ряду гидразонозамещенных 3Н-Фуран-2-онов 1a-l протекает перегруппировка Фишера в условиях кислотного катализа. Протонизация соединений 1a-l сопровождается раскрытием фуранонового кольца, с образованием этилового эфира замещенной 4-оксоалкановой кислоты, с последующей индолизацией по классическому механизму перегруппировки Фишера и образованием замещенных индолов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (10-03-00640)*

## НОВЫЙ РЕГИОСЕЛЕКТИВНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ИЗОТИОЦИАНАТОКЕТОНОВ РЕАКЦИЕЙ ШТАУДИНГЕРА. ЭФФЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ 6-НЕЗАМЕЩЕННЫХ 4-ГИДРОКСИГЕКСАГИДРОПИРИМИДИН-2-ТИОНОВ

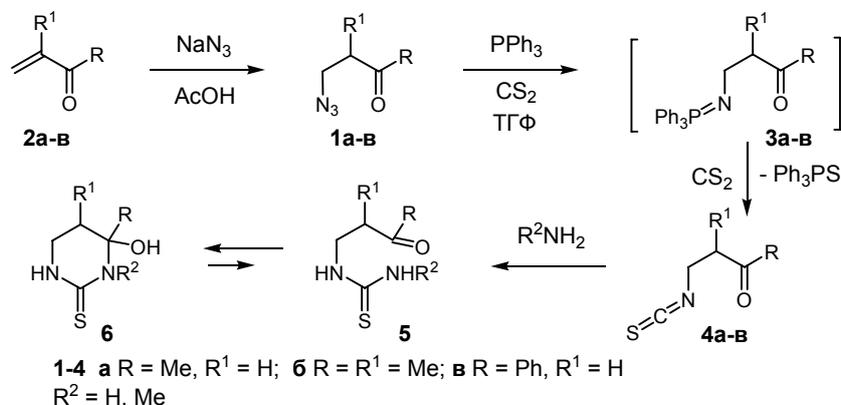
*Демьяченко Е.А., Фесенко А.А., Шуталев А.Д.*

*Кафедра органической химии, Московская государственная академия тонкой химической технологии  
им. М. В. Ломоносова, Москва, Российская Федерация  
shutalev@orc.ru*

$\beta$ -Изотиоцианатоальдегиды и -кетоны являются ценными исходными веществами в синтезах разнообразных азотсодержащих ациклических и гетероциклических соединений (обзоры см. [1-2]). Основным методом получения  $\beta$ -изотиоцианатоальдегидов и -кетонов заключается в присоединении тиоциановой кислоты к соответствующим  $\alpha,\beta$ -непредельным альдегидам и -кетонам. Однако при использовании в этой реакции соединений, не имеющих заместителей в  $\beta$ -положении, в качестве побочных продуктов в значительном количестве (до 50 %) образуются  $\beta$ -тиоцианатокарбонильные соединения [3-4]. Следует отметить, что вследствие близких физических свойств  $\beta$ -изотиоцианато- и  $\beta$ -тиоцианатокарбонильных соединений их разделение представляет сложную задачу. Это обстоятельство в значительной мере снижает препаративную ценность использования  $\beta$ -незамещенных  $\beta$ -изотиоцианатоальдегидов и -кетонов в синтезах гетероциклических соединений.

В настоящем сообщении излагаются результаты проделанной нами работы по направленному синтезу  $\beta$ -незамещенных  $\beta$ -изотиоцианатокетонов из  $\beta$ -азидокетонов, а также превращение полученных  $\beta$ -изотиоцианатокетонов в ранее труднодоступные 6-незамещенные 4-гидроксигексагидропиримидин-2-тионы.

Исходные  $\beta$ -азидокетоны **1а-в** были синтезированы присоединением азидоводородной кислоты к С=C связи винилметилкетона (**2а**), изопропенилметилкетона (**2б**) и винилфенилкетона (**2в**) соответственно. Выделенные из реакционных смесей азиды **1а-в** без очистки были использованы на следующей стадии.



Превращение азидогруппы соединений **1а-в** в изотиоцианатную группу мы проводили реакцией Штаудингера. С этой целью азиды **1а-в** обрабатывали эквивалентным количеством трифенилфосфина в ТГФ при 20 °С. При этом с выделением азота проходило образование иминофосфоранов **3а-в**, которые после добавления к реакционной смеси сероуглерода превращались в целевые изотиоцианатокетоны **4а-в**. Последние были синтезированы также реакцией азидов **1а-в** с трифенилфосфином в смеси ТГФ - CS<sub>2</sub>.

Полученные изотиоцианаты **4а-в** были очищены вакуумной перегонкой (в случае **4а,б**) или перекристаллизацией (в случае **4в**). Однако даже неочищенные соединения имели достаточно высокую степень чистоты для их последующего использования в синтезе гетероциклов без дополнительной очистки. Это было продемонстрировано нами превращением этих соединений в 6-незамещенные гидроксипиримидины **6** с хорошими общими выходами при обработке растворов изотиоцианатокетонов **4а-в** в ацетонитриле водным аммиаком или метиламином (1.5 эквивалента) (20 °С, 1 ч). При использовании в реакциях с аммиаком или метиламином очищенных образцов соединений **4а-в** пиримидины **6** были получены с выходами до 82 %.

1. R. P. Verma, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **178**, 365 (2003).
2. S. M. Sondhi, N. Singh, S. Rajvanshi, *Monatsh. Chem.*, **135**, 119 (2004).
3. G. Fierz, J. F. McGarrity, H. Dahn, *Helvetica Chimica Acta*, **58**, 1058 (1975).
4. А. В. Перетокин, А. Д. Шуталев, В. В. Чупин, А. М. Мергенова, Л. А. Игнатова, Ю. Ф. Малина, Б. В. Унковский, *ЖОрХ*, **21**, 1004 (1985).

## ЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИЯ 3-ФЕНИЛ-1,2,4-ТРИАЗИН-5(4Н)-ОНА С ЦИКЛИЧЕСКИМИ КЕТОНАМИ

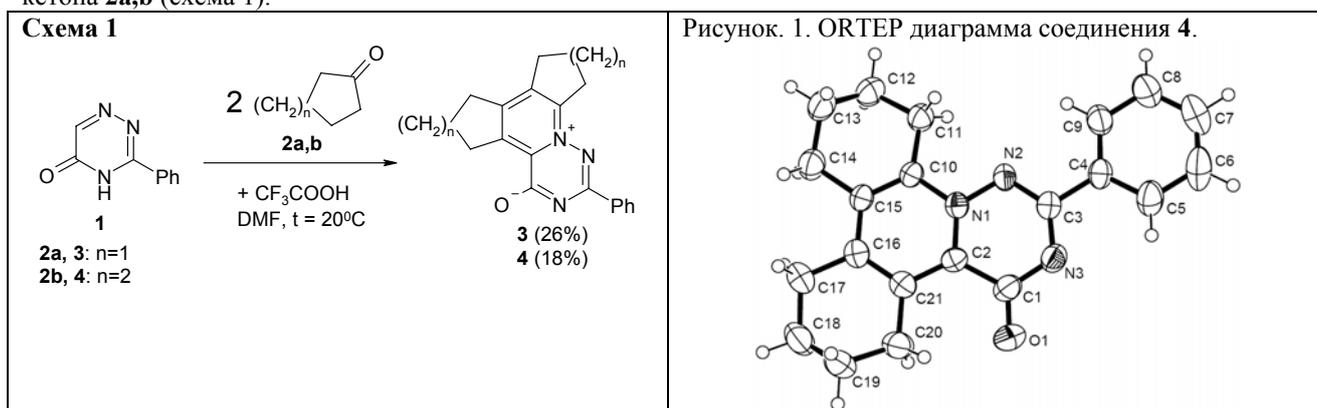
*Егоров И.Н.,<sup>1</sup> Ковалёв И.С.,<sup>1</sup> Цейтлер Т.А.,<sup>1</sup> Русинов В.Л.,<sup>1</sup> Чупахин О.Н.<sup>2</sup>*

*1 - Уральский государственный технический университет им. Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, Мира, 19*

*2 - Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, 620219, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 20  
i.n.egorov@gmail.com*

Аннелированные пиридины являются распространённым в природе классом органических соединений,<sup>1</sup> находящим широкое применение в фармацевтической области. Одни из первых трициклических пиридинов 1,2,3,6,7,8-гексагидродициклопента[b,d]пиридин и 1,2,3,4,7,8,9,10-октагидрофенантридин были синтезированы Чичибабиным в результате конденсации смеси аммиака и формальдегида с циклопентаном и циклогексаном соответственно.<sup>2</sup> В данной работе была исследована возможность введения в реакцию вместо смеси аммиака и формальдегида гетероцикла содержащего двойную C=N связь.

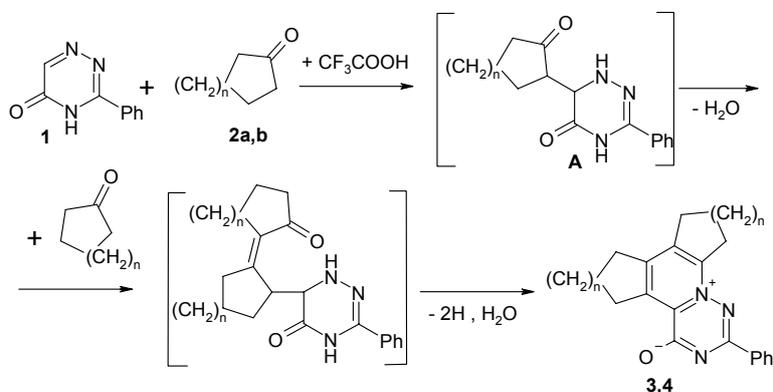
Нами было обнаружено, что при взаимодействии 3-фенил-1,2,4-триазин-5(4Н)-она (**1**) с циклическими кетонами **2a,b** в кислой среде образуются тетрациклические цвиттер-ионные продукты **3,4**, представляющие собой продукт конденсации молекулы 3-фенил-1,2,4-триазин-5(4Н)-она (**1**) с двумя молекулами циклического кетона **2a,b** (схема 1).



Строение полученных продуктов было доказано рядом методов, в том числе с помощью рентгеноструктурного анализа соединения **4** (рис. 1).

Предполагаемый механизм реакции включает образование на первой стадии реакции продукта нуклеофильного присоединения **A**, который затем присоединяет ещё одну молекулу циклического кетона. Полученное соединение окисляется кислородом воздуха, приводя к образованию тетрациклического продукта (схема 2).

**Схема 2**



1) Kumar, R.; Chandra, R. *Adv. Heterocycl. Chem.* **2001**, 78, 269.

2) A.E. Chichibabin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1939**, 6(3), 522.

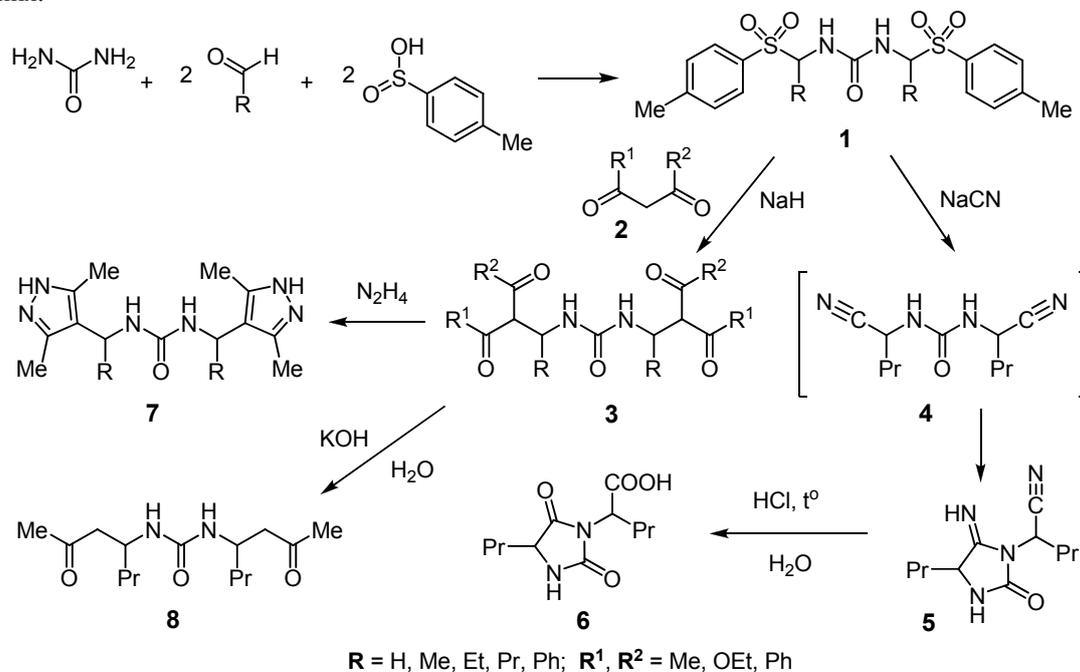
## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ 1,3-ДИ(ТОЗИЛМЕТИЛ)МОЧЕВИН В КАЧЕСТВЕ ЭФФЕКТИВНЫХ БИС-УРЕИДОАЛКИЛИРУЮЩИХ РЕАГЕНТОВ

*Жукова Н.С., Сивова Н.В., Шуталев А.Д.*

*Кафедра органической химии, Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова, Москва, Российская Федерация  
shutalev@orc.ru*

Ранее нами показано, что *N*-(тозилметил)мочевины являются эффективными уреидоалкилирующими реагентами и могут быть широко использованы в синтезе разнообразных азотсодержащих ациклических и гетероциклических соединений. В развитие этих исследований представлялось целесообразным осуществить синтез *N,N'*-ди(тозилметил)мочевин **1** и изучить их применение в качестве бис-уреидоалкилирующих реагентов.

*N,N'*-Ди(тозилметил)мочевины **1** были получены нами с высокими выходами при взаимодействии мочевины с двумя эквивалентами *p*-толуолсульфиновой кислоты и двумя эквивалентами альдегидов в воде при комнатной температуре в течение нескольких суток или при нагревании в воде при 80 °С в течение 1 ч. Следует отметить, что бис-сульфоны **1**, имеющие два хиральных центра образуются исключительно в виде одного из двух возможных диастереомеров, что установлено на основании данных спектроскопии ЯМР. Методом рентгено-структурного анализа для бис-сульфона **1** (R = Pr) определена относительная конфигурация этого соединения.



Как и ожидалось, соединения **1** являются ярко выраженными бис-уреидоалкилирующими реагентами и легко взаимодействуют с двумя эквивалентами разнообразных C-нуклеофилов, в качестве которых мы использовали еноляты ацетилацетона, бензоилацетона, ацетоуксусного, бензоилуксусного и малонового эфиров, а также цианид натрия. Таким образом, при реакции сульфонов **1** с указанными СН-кислотами **2** в присутствии гидрида натрия с высокими выходами образуются продукты замещения двух тозилных групп – мочевины **3**. В случае взаимодействия сульфона **1** (R = Pr) с NaCN первоначально получающийся продукт нуклеофильного замещения **4** самопроизвольно циклизуется в иминогидантоин **5**. Гидролизом последнего при нагревании его в концентрированной соляной кислоте в течение 1 ч было синтезировано производное гидантоина **6**.

Полученные бис-замещенные мочевины **3** являются высоко функционализированными соединениями и могут быть широко использованы в органическом синтезе. Так, с целью введения в молекулу фармакофорных пиразольных фрагментов нами была проведена реакция соединений **3** (R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Me) с избытком гидразин-гидрата в воде при комнатной температуре, в результате чего с высокими выходами получены ранее неизвестные бис-пиразолилзамещенные мочевины **7**. На примере соединения **3** (R = Pr, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Me) нами было также показано, что одна из ацетильных групп в обеих боковых цепях может быть легко отщеплена при обработке этого соединения водным раствором KOH при комнатной температуре с образованием мочевины **8** с выходом 76 %.

## ОРИГИНАЛЬНАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА ВАГНЕРА-МЕЕРВЕЙНА В РЯДУ 3А,6;4,5-ДИЭПОКСИИЗОИНДОЛОНОВ-1

Зайцев В.П.,<sup>1</sup> Зубков Ф.И.,<sup>1</sup> Айриян И.К.,<sup>1</sup> Курбанов А.В.,<sup>2</sup> Магеррамов А.М.<sup>2</sup>

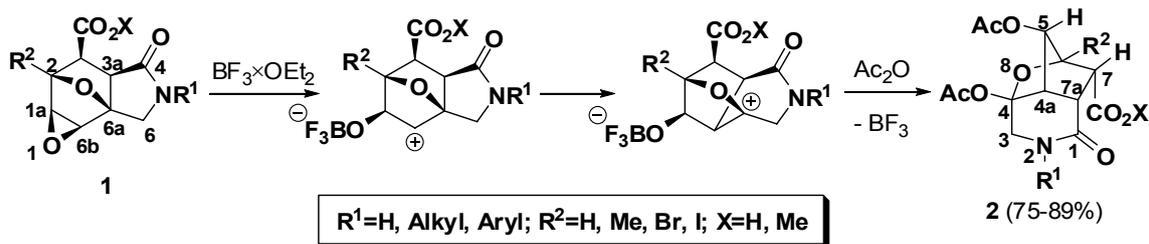
<sup>1</sup> - Российский университет дружбы народов, Москва, Российская Федерация

<sup>2</sup> - Бакинский государственный университет, Баку, Республика Азербайджан

vzaitsev@sci.pfu.edu.ru

Скелетная перегруппировка Вагнера-Меервейна привлекает внимание синтетиков благодаря возможности в одну стадию проводить сложную трансформацию углеродного скелета молекулы. Ранее нашим интернациональным коллективом на единичных примерах было показано, что 3-азатетрацикло[6.3.1.0<sup>1,6</sup>.0<sup>9,1</sup>]додеканы (октагидро-1*H*-(6,8*a*);(7,8)-диэпоксиизохинолины) и эпоксиено[6,7]изоиндоло[1,2-*a*]изохинолины под действием кислот Льюиса претерпевают оригинальную, катионно-катализируемую скелетную перегруппировку Вагнера-Меервейна<sup>1,2</sup>. В настоящей работе мы решили детально изучить ее протекание на примере более простых систем – 4-оксооктагидро-2,6*a*-эпоксиоксирено[*e*]изоиндол-3-карбоновых кислот и их производных, описанных нами ранее<sup>3</sup>.

Под действием эфирата трёхфтористого бора в уксусном ангидриде диэпоксиды **1** испытывают сигматропную перегруппировку Вагнера-Меервейна. Первоначальная координация кислоты Льюиса (или ацетильного катиона) по оксирановому атому кислорода приводит к раскрытию эпоксидного фрагмента. Дальнейшая миграция соседней  $\sigma$ -связи генерирует устойчивый третичный мезомерно-стабилизированный катион. Завершается перегруппировка Вагнера-Меервейна присоединением фрагментов уксусного ангидрида к ионным центрам.



Нами не было замечено критического влияния заместителей на протекание перегруппировки. Строение продуктов – 4,5-бис(ацетокси)-1-оксооктагидро-1*H*-4,6-эпоксициклопента[*c*]пиридин-7-карбоновых кислот и их эфиров **2** было доказано методом ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии и на одном примере рентгеноструктурным анализом.

Механизм образования соединений **2** принципиально не отличается от предложенного нами ранее механизма для перегруппировки Вагнера-Меервейна структурно-подобных объектов.<sup>1,2</sup>

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №10-03-00177-а

1. F.I. Zubkov, E.V. Nikitina, K.F. Turchin, G.G. Alexandrov, A.A. Safronova, R.S. Borisov, A.V. Varlamov. *J. Org. Chem.*, **2004**, *69*, 2, 432-438.
2. F. I. Zubkov, J. D. Ershova, A. A. Orlova, V. P. Zaytsev, E. V. Nikitina, A. S. Peregudov, A. V. Gurbanov, R. S. Borisov, V. N. Khrustalev, A. M. Maharramov, A. V. Varlamov. *Tetrahedron*, **2009**, *65*, 3789–3803.
3. А. В. Курбанов, В. Н. Хрусталёв, В. П. Зайцев, Е. В. Никитина, Ф. И. Зубков, А. В. Варламов. *Азербайджанский химический журнал*, **2009**, *4*, 66-75.

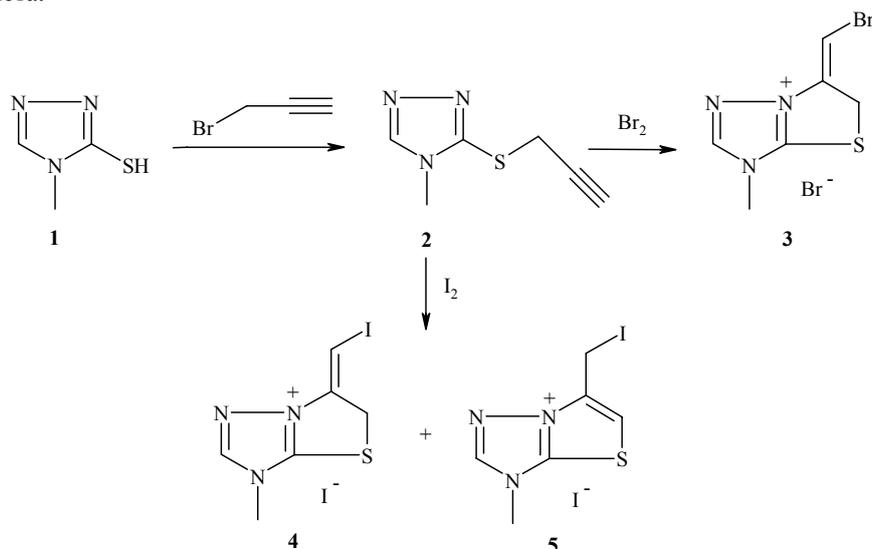
## СИНТЕЗ И ГАЛОГЕНЦИКЛИЗАЦИЯ 4-МЕТИЛ-3-ПРОПАРГИЛТИО-1,2,4-ТРИАЗОЛА

*Ильиных Е.С., Ким Д.Г.*

*Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия  
elena.ilinykh@mail.ru*

В литературе имеются данные о синтезе пропаргильных производных 3-меркапто-1,2,4-триазолов, проявляющих биологическую активность [1,2]. Авторы работы [3] указывают, что реакция 5-замещенных 3-пропаргилтио-1,2,4-триазолов с различными иодпроизводными бензола приводит к замыканию тиазоло[3,2-*b*][1,2,4]триазолиновых циклов. Ряд соединений, содержащих тиазоло[3,2-*b*][1,2,4]триазольную систему, используется в качестве противовоспалительных и болеутоляющих агентов [4].

В настоящей работе нами впервые изучена реакция гетероциклизации 4-метил-3-пропаргилтио-1,2,4-триазола (**2**) под действием галогенов с целью получения новых производных тиазоло[3,2-*b*][1,2,4]триазольного ряда, имеющих потенциальную биологическую активность. Галогенирование осуществляли в уксусной кислоте при эквимолярном количестве брома и при двукратном избытке иода. Соединение **2** получено взаимодействием 3-меркапто-4-метил-1,2,4-триазола (**1**) с 3-бромпропином в 2-пропанол в присутствии изопропилата натрия (способ 1) и в присутствии щелочи (способ 2). Строение синтезированных соединений доказано методами хромато-масс-спектрометрии и спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H. Следует отметить, что при хроматографировании пропаргилсульфида **2** вследствие высокой температуры в инжекторе и колонке происходит его частичная изомеризация. Сигнал протона пропинильной группы в спектре ЯМР <sup>1</sup>H соединения **2** проявляется в сильном поле в виде триплета.



В результате проведенных исследований установлено, что взаимодействие соединения **2** с бромом приводит к образованию бромида 6-бромметилено-3-метил-5H-[1,3]тиазоло[3,2-*b*][1,2,4]триазолия (**3**). В спектре ЯМР <sup>1</sup>H соединения **3** присутствуют сигнал протона бромметиленовой группы =CHBr в слабом поле, протоны группы –SCH<sub>2</sub>– дают сигнал в более сильном поле (в области 4 м.д.).

В отличие от реакции бромирования, реакция иодирования соединения **2** не останавливается на стадии образования одного продукта - иодида 6-иодметилено-3-метил-5H-[1,3]тиазоло[3,2-*b*][1,2,4]триазолия (**4**). Второй продукт, иодид 6-иодметил-3-метил-[1,3]тиазоло[3,2-*b*][1,2,4]триазолия (**5**), образуется в результате изомеризации соединения **4**. Соотношение изомеров **4** и **5** составляет 0,4 : 0,6, соответственно. В спектре ЯМР <sup>1</sup>H смеси иодидов **4** и **5** имеются сигналы в сильном поле, характерные для протонов групп –SCH<sub>2</sub>– и –CH<sub>2</sub>I, а также сигналы протонов =CHI и –SCH= в слабом поле.

В целом, в спектрах продуктов галогенциклизации **3-5** наблюдается смещение сигналов протонов 2-Н и N-Ме в более слабое поле по сравнению с исходным соединением **2**, что обусловлено появлением положительного заряда на атоме азота триазольного кольца в результате замыкания цикла.

1. Chaudhary PM., Chavan SR., Kavitha M., *et al.*, *Magn. Reson. Chem.* **2008** 46 (12) 1168.
2. Bohner, *et al.*, U.S. Patent 4123437; *Chem. Abstr.*, **1978** 72 17897 (1972).
3. Heravi MM., Kivanloo A., Rahimzadeh M., *et al.*, *Tetrahedron Lett.* **2005** 46 (10) 1607.
4. Doğdaş E., Tozkoparan B., Kaynak FB., *et al.*, *Arzneimittelforschung.* **2007** 57 (4) 196.

## ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ ОРТО-(1-ЦИКЛОАЛКЕНИЛ)АНИЛИНОВ

*Казарьянц С.А.,<sup>1</sup> Валидова Э.Р.,<sup>1</sup> Иванова С.Р.,<sup>1</sup> Салихов Ш.М.,<sup>2</sup> Абдрахманов И.Б.<sup>2</sup>*

*1 - Башкирский Государственный Университет, Уфа, Россия*

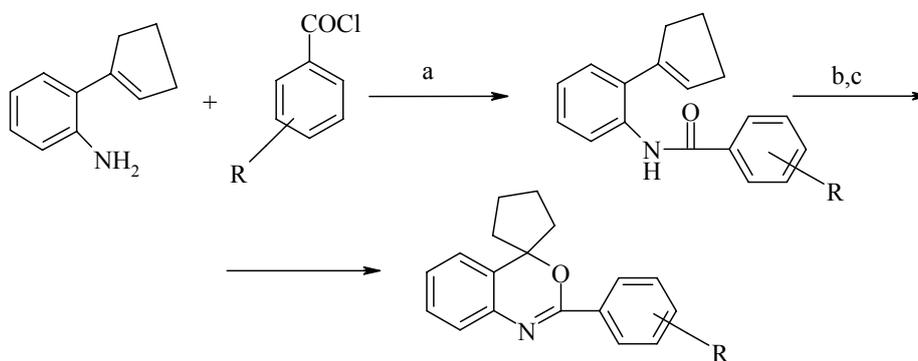
*2 - Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, Уфа, Россия*

*ksa.85@mail.ru*

Разработка препаративных способов осуществления ароматической амина-перегруппировки Кляйзена ввело в синтетическую практику широкий набор разнообразных орто-2-алкенилированных ариламинов. Использование этого типа соединений открыло новые возможности синтеза широкого круга азотсодержащих гетероциклических соединений различного типа. Нами впервые показано, что синтетический потенциал продуктов аминоперегруппировки по этому направлению может быть расширен их изомеризацией в орто-1-алкенилариламины [1]. Так на этой основе нами был предложен новый и оригинальный способ синтеза 4Н-3,1-бензоксазиновых структур.

Разработанные ранее методы гетероциклизации орто-(алкен-1-ил) анилинов [2] были применены к узкому кругу производных. Нами же поставлена задача приложения этого подхода к синтезу серии новых 4Н-3,1-бензоксазинов, а необходимых для корреляции их биологической активности, а также некоторых физико-химических параметров от природы заместителя в ароматическом ядре ацильной компоненты исходного амида.

Для определения влияния данного фактора мы использовали при получении исходного амида наиболее доступные ароматические карбоновые кислоты, отличающиеся природой заместителя и его местоположением в бензольном кольце. Орто-(циклопент-1-енил)анилин представляет собой соединение, имеющий нуклеофильный центр – атом азота, в непосредственной близости от двойной связи алкенильного заместителя, что предполагает возможность внутримолекулярной циклизации при атаке электрофильных реагентов с образованием пяти- или шестичленных циклических систем.



R = H, 3-Br, 4-Cl, 4-NO<sub>2</sub>, 4-CH<sub>3</sub>, 2-OCH<sub>3</sub>, 3,5-NO<sub>2</sub>, 4-NH<sub>2</sub>, 2-OH и 5-Cl, 2-OH и 3,5-Cl

Реагенты и условия: а) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; б) HCl(г), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; в) 10% NaHCO<sub>3</sub>

Установлено, что в условиях кислотно-катализируемой реакции с участием HCl также протекает внутримолекулярная циклизация соответствующих ариламидов в целевые 4Н-3,1-бензоксазины с количественными выходами.

В пользу образования в результате реакции бензоксазинового цикла служат данные ЯМР-спектроскопии. Так, в спектрах ЯМР <sup>13</sup>C гетероциклов, снятых в режиме JMOD, сигнал узлового атома углерода С-4 прослеживается в области 90.42 м.д., что согласуется с ранее полученными для 4Н-бензоксазинов данными [3]. В спектре ЯМР <sup>1</sup>H исчезают сигналы протонов атомов углерода двойных связей циклопентенильного фрагмента.

1. Гатауллин Р.Р., Афонькин И.С., Фатыхов А.А., Спирихин Л.В., Абдрахманов И.Б. // ЖОрХ. – 2001. – Т. 37 – Вып. 6. – С. 881.
2. Gataullin R.R., Afon'kin I.S., Fatykhov A.A., Spirikhin L.V., Abdrakhmanov I.B. // Mend. Commun. – 2001. – № 5. – С. 258.
3. Гатауллин Р.Р., Афонькин И.С., Фатыхов А.А., Спирихин Л.В., Тальвинский Е.В., Абдрахманов И.Б. // Изв. АН. Сер. хим. 2001. – №4. – С. 633.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ИЗОМЕРОВ ДИКАРБА-НИДО-УНДЕКАБОРАТА

*Князев С.П., Костюкович А.Ю.  
МИТХТ им. М.В. Ломоносова  
dfiblyp@gmail.com*

Дикарба-нидо-ундекабораты представляют собой 11-вершинные фрагменты икосаэдра. Они являются исходными соединениями для получения средних карборанов и практически значимых комплексов переходных металлов с дикарболлильными лигандами, которые нашли применение в каталитических системах, в качестве модификаторов полимерных композиций, в компонентах систем экстракции изотопов цезия и стронция из продуктов переработки ТВЭЛов ядерных реакторов, препаратов для нейтронозахватной терапии опухолей. Характерным свойством дикарба-нидо-ундекаборатов являются способность к перегруппировкам каркаса, в результате которых образуются новые изомеры положения атомов углерода в полиэдре. Всего возможно 9 изомеров дикарба-нидо-ундекаборатов (7,8-; 7,9-; 2,9-; 2,7-; 2,8-; 1,7-; 2,4-; 2,3- и 1,2-изомеры). Экспериментально получено 5 изомеров: 7,8-; 7,9- и 2,9-изомеры синтезированы расщеплением соответствующих клозо-карборанов(12) [1, 2], а 2,7- и 2,8-изомеры – в результате химически инициируемых термических перегруппировок 7,8- и 7,9-дикарба-нидо-ундекаборатов [3].

Цель данной работы – определение закономерностей строения и термодинамической стабильности всех возможных изомеров дикарба-нидо-ундекаборатов методами квантовой химии.

Оптимизация и расчет термодинамических параметров изомеров дикарба-нидо-ундекабората проводились в различных приближениях, в том числе B3LYP/6-31G\*\*, B3LYP/6-311+G\*\*, MP2/6-31G\*\*, MP2/6-311+G\*\*.

Например, в приближении B3LYP/6-311+G\*\* по данным расчета термодинамических параметров соединений получен следующий ряд понижения устойчивости дианионов дикарба-нидо-ундекаборатов(2-) (за 0 принято значение энергии наиболее стабильного  $7,9-C_2B_9H_{11}^{2-}$ ): 7,9- 0 ккал/моль); 7,8- (16,5 ккал/моль); 2,9- (27,4 ккал/моль); 2,8- (29,6 ккал/моль); 1,7- (33,7 ккал/моль); 2,7- (43,5 ккал/моль); 2,4- (58,5 ккал/моль); 1,2- (76,3 ккал/моль). Отметим, что в процессе оптимизации 2,3-изомер самопроизвольно перегруппируется в 7,8-изомер, что свидетельствует об отсутствии или очень низком потенциальном барьере этой реакции. Аналогичные параметры, получены в приближении MP2/6-311+G\*\*.

Для учета влияния специфических взаимодействий протиионов на устойчивость исследуемых соединений, рассчитаны энергии дилитиевых солей дикарба-нидо-ундекаборатов(2-). Катионы лития в этих структурах локализируются на месте недостающей вершины икосаэдра и в области боковой треугольной грани, наиболее удаленной от атомов углерода. Например, в приближении MP2/6-31G\*\* получен следующий ряд устойчивости дилитиевых солей изомеров дикарболлид-ионов: 7,9- (0 ккал/моль); 7,8- (7,8 ккал/моль); 2,8- (15,4 ккал/моль); 1,7- (17,1 ккал/моль); 2,9- (18,4 ккал/моль); 2,7- (25,1 ккал/моль); 2,4- (35,5 ккал/моль); 2,3- (44,3 ккал/моль); 1,2- (51,4 ккал/моль). Разница относительных энергий дилитиевых солей  $C_2B_9H_{11}^{2-}$  несколько ниже соответствующих параметров изолированных дианионов.

Моноанионы дикарба-нидо-ундекабората имеют мостиковый атом водорода в открытой грани полиэдра. Более стабильны их изомеры, в которых мостиковый атом водорода связан с атомами бора, находящимися на наибольшем удалении от атомов углерода каркаса. Наименьшая разница в энергиях изомеров положения мостикового атома водорода составляет 1,3 ккал/моль в  $2,4-C_2B_9H_{12}^-$  между положениями 7,11 и 9,10 (B3LYP/6-31G\*\*), а наибольшая – 10,0 ккал/моль в  $2,3-C_2B_9H_{12}^-$  между положениями 9,10 и 7,8. Мостиковый атом водорода может легко (с потенциальным барьером от 1,3 до 7,4 ккал/моль) перемещаться по открытой грани. В приближении B3LYP/6-31G\*\* потенциальные барьеры таких миграций (за ноль принимается энергия наиболее стабильной структуры) составляют: для  $7,8-C_2B_9H_{12}^-$  – 1,3 ккал/моль; 2,9- – 5,2 ккал/моль; 2,7- – 4,4 ккал/моль; 2,8- – 5,2 ккал/моль; 1,7- – 4,1 ккал/моль; 2,4- – 5,0 ккал/моль; 2,3- – 7,3 ккал/моль; 1,2- – 7,4 ккал/моль.

В приближении теории функционала плотности с использованием функционала B3LYP и базисного набора 6-311+G\*\* был определен ряд устойчивости в порядке уменьшения стабильности для всех изомеров положения атомов углерода моноанионов дикарба-нидо-ундекаборатов (рассчитывались структуры с наиболее выгодным расположением мостикового атома водорода): 7,9- (0 ккал/моль); 7,8- (16,2 ккал/моль); 2,9- (26,3 ккал/моль); 2,8- (25,4 ккал/моль); 1,7- (28,7 ккал/моль); 2,7- (38,1 ккал/моль); 2,4- (54,5 ккал/моль); 2,3- (65,0 ккал/моль); 1,2- (69,3 ккал/моль). Аналогичные данные были получены в приближении B3LYP/6-311+G\*\* для ряда литиевых солей  $C_2B_9H_{12}^-$ , в которых катион лития локализован возле боковой треугольной грани в 7,8-; 7,9-; и 2,7-изомере и на месте недостающей вершины икосаэдра в остальных изомерах: Li-7,9- $C_2B_9H_{12}^-$  – 0 ккал/моль; 7,8- 10,2 ккал/моль; 2,8- 19,7 ккал/моль; 2,9- 20,4 ккал/моль; 1,7-21,0 ккал/моль; 2,7- 32,7 ккал/моль; 2,4- 38,2 ккал/моль; 2,3- 49,6 ккал/моль; 1,2- 51,5 ккал/моль.

1. M.F. Hawthorne, D.C. Young, P.M. Garrett, D.A. Owen, S.G. Schwerin, F.N. Tebbe, P.A. Wegne, J. Am. Chem. Soc., 1968, 90 (4), pp 862–868.

2. D.C. Busby, M.F. Hawthorne, Inorg. Chem., 1982, 21 (11), pp 4101–4103

3. С.П. Князев, В.А. Братцев, В.И. Станко, ДАН СССР, т. 246, 368-372 (1979).

## ПЕРЕГРУППИРОВКИ В РЯДУ ДИКАРБА-НИДО-УНДЕКАБОРАТА

Князев С.П., Костюкович А.Ю.  
 МИТХТ им. М.В. Ломоносова  
 dftblyp@gmail.com

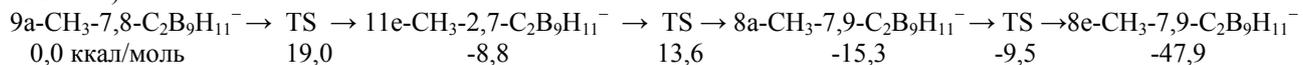
Характерным свойством 11-ти вершинных *нидо*-карборанов и других полиэдрических соединений бора является их способность к перегруппировкам. В значительной степени это свойство – следствие правила Уэйда [1] – закономерности, устанавливающей взаимосвязь между числом электронов, связывающих атомы каркаса, и типом полиэдра. Нарушение электронной системы полиэдрических соединений бора, в процессе восстановительных или окислительных реакций, приводит в соответствии с правилом Уэйда к раскрытию или замыканию полиэдрических молекул, соответственно. Другой тип перегруппировок – химически инициируемые термические перегруппировки был открыт в реакциях дикарболлид-ионов с галогеналкилами [2]. В результате этих перегруппировок были получены 2,7- и 2,8-изомеры дикарба-нидо-ундекаборатов. В отличие от термической перегруппировки 7,8-изомера дикарба-нидо-ундекабората в 7,9-изомер, наблюдаемой при температуре выше 300 °С [3], химически инициируемые термические перегруппировки 7,8-изомера в 7,9-изомер протекают при комнатной температуре.

Целью данной работы является исследование методами компьютерной химии закономерностей протекания термических и химически инициируемых термических перегруппировок дикарба-нидо-ундекаборатов.

Расчеты проводились в приближениях: HF/6-31G(d,p), B3LYP/6-31G(d,p), B3LYP/6-311+G(d,p), MP2//6-311+G(d,p) и др. Например, в приближении B3LYP/6-311+G\*\* рассчитаны параметры термической перегруппировки 7-фенил-7,8-дикарба-нидо-ундекабората(1-) в 7-фенил-7,9-дикарба-нидо-ундекаборат(1-), проходящей по данным Хоторна [3] выше 300 °С. По нашим данным этот процесс может протекать по двум возможным направлениям. Например, в одном из вариантов изомеризация, обусловленная миграцией 11-го атома бора на место недостающей вершины икосаэдра, дает промежуточный неустойчивый 7-фенил-2,7-дикарба-нидо-ундекаборат(1-) – потенциальные барьеры термического процесса по стадиям равны 47,4 и 38,7 ккал/моль.

Изомеризации незамещенного дианиона  $7,8-C_2B_9H_{11}^{2-}$  в 7,9-изомер происходит аналогично соответствующей реакции фенильного производного 7,8-изомера, и ее потенциальные барьеры равны 38,4 и 8,9 ккал/моль. Для незамещенного моноаниона  $7,8-C_2B_9H_{12}^-$  эти параметры составляют 47,4 и 38,7 ккал/моль.

Химически инициируемые термические перегруппировки, происходящие в реакциях дианионов дикарба-нидо-ундекабората с электрофильными агентами, идут при значительно более низких температурах, чем соответствующие термические перегруппировки (25 °С и ниже) [2]. Это обусловлено дестабилизацией начальной системы из-за нарушения электронной структуры полиэдра в процессе химической реакции. Например, 7,9-изомер с аксиально ориентированной метильной группой на 21,1 ккал/моль менее стабилен, чем соответствующая структура с экваториальной ориентацией заместителя и мостиковым атомом водорода. Миграция атома открытой грани, связанного с аксиально ориентированным заместителем 7,8 или 7,9-изомеров дикарба-нидо-ундекабората(1-), на место недостающей вершины икосаэдра ориентирует заместитель экваториально с образованием соответствующих производных 2,7 или 2,8 изомеров дикарба-нидо-ундекабората(1-). Таким образом, химически инициируемые термические перегруппировки обусловлены стремлением системы не только выгодно расположить атомы углерода в полиэдре, но и вывести заместитель в экваториальное положение. Ниже приведена схема подобной перегруппировки 7,8-изомера (расчет B3LYP/6-311+G\*\*):



Потенциальный барьер данной перегруппировки составляет 19,0 ккал/моль. Это согласуется с тем, что реакция идет уже при комнатной температуре. Промежуточный 2,7-изомер оказывается термодинамически устойчивей начальной структуры (в отличие от термических перегруппировок). Его удалось выделить экспериментально, как промежуточный продукт реакции [2].

Мы установили, что 2,9-изомер дикарба-нидо-ундекабората(1-) также теоретически может перегруппировываться в 7,9-дикарба-нидо-ундекаборат(1-). Механизм данной реакции следующий: атом углерода открытой грани 2,9-изомера мигрирует на место недостающей вершины икосаэдра, и образуется 1,7-изомер. Далее происходит миграция восьмого (одиннадцатого) атома бора с образованием 2,8-изомера. Далее мигрирует атом В(7) 2,8-дикарба-нидо-ундекабората – образуется 7,9-изомер.

Ниже приведена схема этой перегруппировки с указанием энергий основных, промежуточных и переходных состояний (расчет B3LYP/6-31G\*\*):



1. K. Wade, Chem. Commun., 1971, 792.

2. С.П. Князев, В.А. Братцев, В.И. Станко, ДАН СССР, т. 234, 837 (1977).

3. F.N. Tebbe, P.M. Garret, M.F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., v. 90(4), pp.869, 1968

## АНАЛОГИЯ «АНОМАЛЬНОЙ» РЕАКЦИИ ФАВОРСКОГО ПРИ ДЕЙСТВИИ ХАЛЬКОГЕНСОДЕРЖАЩИХ НУКЛЕОФИЛОВ НА ВИЦИНАЛЬНЫЕ ДИГАЛОГЕНИДЫ

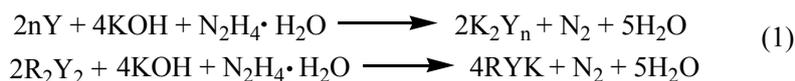
*Колесников А.В.,<sup>1</sup> Буруева Е.Н.,<sup>1</sup> Земирова И.А.,<sup>2</sup> Леванова Е.П.,<sup>1</sup> Грабельных В.А.,<sup>1</sup>  
Руссавская Н.В.,<sup>2</sup> Корчевин Н.А.<sup>2</sup>*

*1 - Иркутский институт химии имени А.Е. Фаворского, г. Иркутск, Россия*

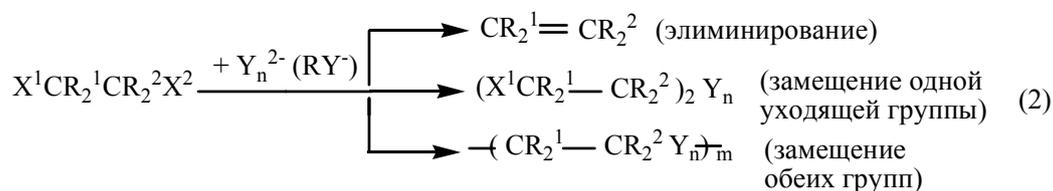
*2 - ГОУ ВПО Иркутский государственный университет путей сообщения, г. Иркутск, Россия  
venk@irioch.irk.ru*

Восстановительное дегалогенирование вицинальных дигалогенидов при действии нуклеофильных реагентов получило в литературе название «аномальной» реакции Фаворского [1]. Истинно «аномальная» реакция Фаворского протекает с жесткими нуклеофилами, восстановительные свойства которых практически не выражены. Более распространено дегалогенирование при действии нуклеофилов – восстановителей: иодид– [1, 2] и халькогенид– анионов [3]. Возможность «аномального» течения реакции нуклеофилов с вицинальными дигалогенидами зависит от природы нуклеофильного реагента, структуры дигалогенидного субстрата, природы используемого растворителя, температуры и других факторов.

Нами исследовано поведение вицинальных диэлектрофилов  $X^1CR_2^1-CR_2^2X^2$  с халькогенсодержащими нуклеофилами в водно-гидразиновых растворах, в которых осуществляется генерирование анионов  $Y_n^{2-}$  и  $RY^-$  ( $Y=S, Se, Te; n=1, 2; R=Alk$ ) из элементных халькогенов и диорганилдихалькогенидов [4], схема (1).



Возможность восстановительного элиминирования рассмотрена не только для дигалогенидов ( $X^1, X^2 = Hlg$ ), но и для некоторых кислородсодержащих субстратов ( $X^1 = Hlg, X^2 = OH; OR$ ; эпоксидный кислород), схема (2).



Дается оценка влияния объема соседних заместителей, количества атомов галогена, характера гибридизации атомов углерода, к которым присоединены уходящие группы, на направление процесса.

[1] Черкасова В.А. Об аномальной реакции Фаворского в ряду вицинальных галогенпроизводных. // Сб.: Реакционная способность и механизмы реакций органических соединений. Изд. ЛГУ. 1971. С. 127.

[2] Защитные группы в органической химии / Под ред. Дж. МакОми. М.: Мир. 1976. 392 с.

[3] Садеков И.Д., Минкин В.И. // Усп. химии. 1995. Т. 64. № 6. С. 527.

[4] Дерягина Э.Н., Руссавская Н.В., Паперная Л.К., Леванова Е.П., Сухомазова Э.Н., Корчевин Н.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2005. № 11. С. 2395.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИАЛКИЛФОСФИТОВ С ХЛОРАЛЬДИМИНАМИ

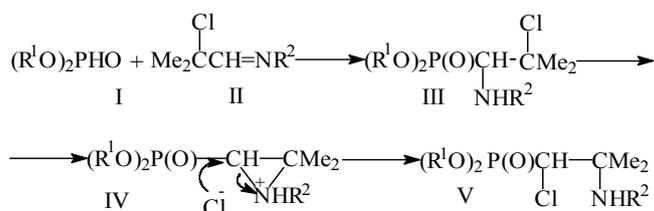
*Минниханова А.А., Газизов М.Б., Хайруллин Р.А.*  
 Казанский государственный технологический университет  
 alinatus@mail.ru

Среди фосфорорганических соединений (ФОС) большой интерес представляют соединения, содержащие аминоалкилфосфорильные фрагменты. Эти соединения обладают спектрами полезных свойств. Одним из основных методов получения аминоалкилфосфонатов является присоединение диалкилфосфитов к иминам.

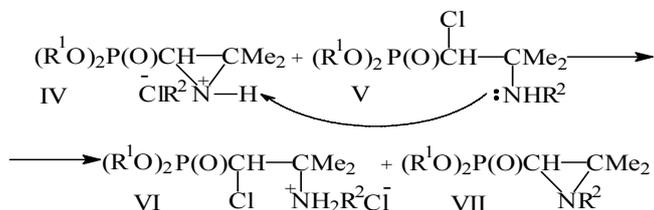
Ранее нами было показано, что 2-галогенозамещенные имины реагируют с диалкилфосфитами с образованием, кроме продуктов присоединения, новых типов ФОС. При этом было найдено, что строение конечных продуктов зависит от природы заместителей у P(IV) и N(III). Нами были изучены реакции диметил-, диэтил-, ди(2-хлорэтил)фосфористой кислот (I) с 2-хлоримидами (II), содержащими у атома азота *tert*-бутильный, изопропильный и бензильный радикалы.

Взаимодействие (I) с (II) протекает с первоначальным образованием продуктов присоединения (III). При R<sup>2</sup> = *t*-Bu и R<sup>1</sup> = Me продукт (III) является кристаллическим и хранится длительное время без изменений.

При стоянии реакционной смеси в течение 15-20 дней первичные продукты присоединения подвергаются дальнейшим превращениям. Когда R<sup>2</sup> = *i*-Pr и Bz, дальнейшее превращение продукта (III) происходит значительно легче по сравнению, когда R<sup>2</sup> = *t*-Bu. Вероятно, в случае R<sup>2</sup> = *t*-Bu циклический интермедиат (IV) образуется труднее, чем в случае R<sup>2</sup> = *i*-Pr и Bz из-за стерических препятствий.



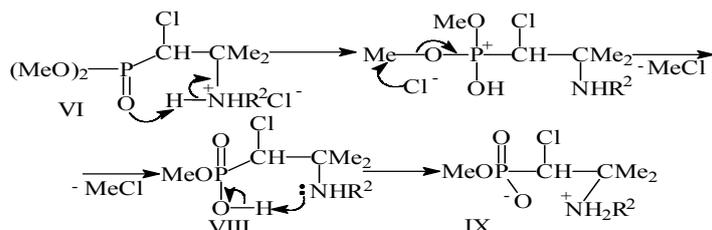
I, R<sup>1</sup> = Me (а), Et (б), ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (в). II, R<sup>2</sup> = *t*-Bu (а), Bz (б), *i*-Pr (в). III, R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = *t*-Bu (а); R<sup>1</sup> = Et, R<sup>2</sup> = *t*-Bu (б); R<sup>1</sup> = ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, R<sup>2</sup> = *t*-Bu (в); R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = Bz (г); R<sup>1</sup> = ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, R<sup>2</sup> = Bz (ж); R<sup>1</sup> = ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, R<sup>2</sup> = *i*-Pr (з);



VI R<sup>1</sup> = *i*-Pr, R<sup>2</sup> = Bz (а); R<sup>1</sup> = Bu, R<sup>2</sup> = Bz (б); R<sup>1</sup> = ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, R<sup>2</sup> = Bz (в); R<sup>1</sup> = ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, R<sup>2</sup> = *i*-Pr (г). VII R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = *t*-Bu (а); R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = Bz (б); R<sup>1</sup> = *i*-Pr, R<sup>2</sup> = Bz (в); R<sup>1</sup> = Bu, R<sup>2</sup> = Bz (г); R<sup>1</sup> = ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, R<sup>2</sup> = Bz (д); R<sup>1</sup> = ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, R<sup>2</sup> = *i*-Pr (е).

При реакции соединений (Iа) и (II б, в), образуются гидрохлорид 2-аминоалкилфосфоната (VI) и азиридинфосфонат-2 (VII). Обработкой реакционной смеси эфиром выделен кристаллический продукт, представляющий собой соль (VI). Из эфирного маточного раствора было выделено соединение (VII) с незначительной примесью продукта присоединения (III).

Соль (VI), когда R<sup>1</sup> = ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, R<sup>2</sup> = *i*-Pr и Bu – устойчива, а при R<sup>1</sup> = Me трансформируется в бетаин (IX).



IX, R<sup>2</sup> = *t*-Bu (а); R<sup>2</sup> = Bz (б);

В продукте (VI) фосфорильный кислород депротонирует аммониевый фрагмент, при этом образуется квазифосфониевый центр, который деалкилируется по схеме второй стадии реакции Арбузова. В промежуточном соединении (VIII) аминогруппа депротонирует фрагмент моноэфира фосфоновой кислоты, что приводит к образованию бетаиновой структуры (IX).

## ТАУТОМЕРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 2-(АДАМАНТИЛ-1)-1,4-ДИГИДРОКСИНАФТАЛИНА

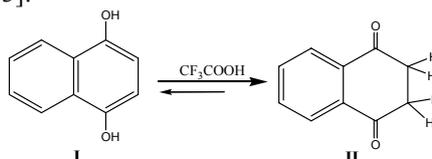
*Петерсон И.В.,<sup>1</sup> Соколенко В.А.,<sup>1</sup> Свирская Н.М.,<sup>1</sup> Чудин О.С.,<sup>1</sup> Рубайло А.И.<sup>2</sup>*

*1 - Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия*

*2 - Сибирский Федеральный Университет, Красноярск, Россия*

*defender200385@mail.ru*

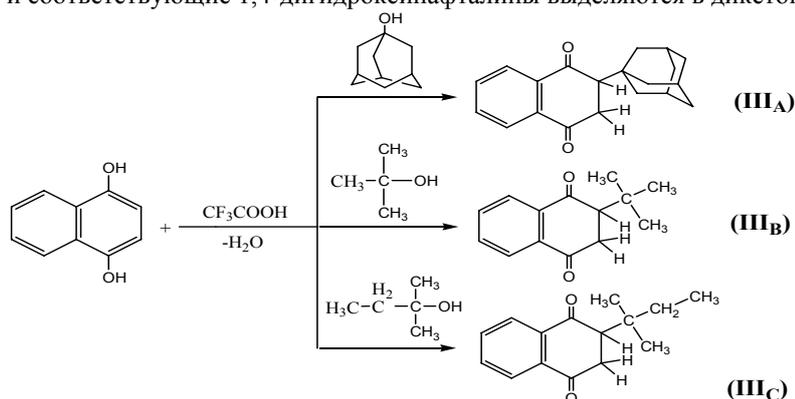
Реакция таутомерного превращение 1,4-дигидроксиафталина (**I**) в 1,2,3,4-тетрагидронафталин-1,4-дион (**II**) была подробно изучена авторами [1-3]:



Получаемый дикетон **II** стабилен при нормальных условиях, но быстро преобразуется в фенольную форму под воздействием щелочи NaOH [4].

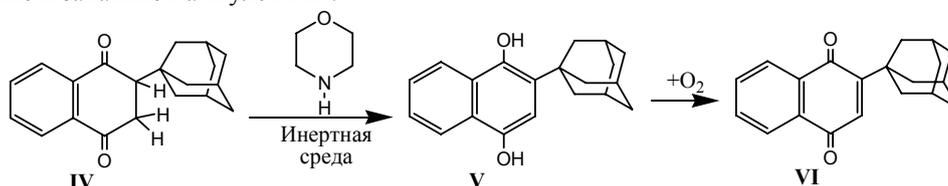
Известно, что при кислотном катализе (система HCl-CH<sub>3</sub>OH) алкилирование 1,4-дигидроксиафталина образует соответствующие моноэфиры. Попытка алкилирования третичными спиртами в этих условиях была безуспешной [3].

Нами изучено алкилирование соединения **I** третичными спиртами в среде трифторуксусной кислоты. Было показано, что происходит алкилирование соединения **I** в положение 2 с одновременной кето-енольной перегруппировкой и соответствующие 1,4-дигидроксиафталины выделяются в дикетонной форме:



Полученные дикетоны (**III<sub>A</sub>**, **III<sub>B</sub>**, **III<sub>C</sub>**) стабильны в обычных условиях, и могут служить удобным промежуточными продуктами в разнообразных синтезах.

Диенольную форму удалось получить взаимодействием дикетона **III<sub>A</sub>** с морфолином в инертной атмосфере непосредственно в запаянной ампуле ЯМР:



По результатам <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ЯМР-исследования (спектрометр Bruker Avance 600 MHz) было выявлено, что таутомерное превращение происходит крайне медленно с периодом полуреакции ≈ 13 часов. При контакте с кислородом полученное соединение превращается в 2-(адамантил)-1,4 нафтохинон за несколько минут.

1. R.H. Thomson, *J. Chem. Soc.* 1950, p.1737.

2. M.S. Pearson, B.J. Jenschky, *J. Org. Chem.* 1978, 43, p.4617.

3. H.Laatsch, *Liebigs Ann. Chem.* 1980, p.140

4. E.P. Kundig, A.E. Garcia, T. Lomberget. *Angew. Chem.Int. Ed.* 2006, 45, p.98

**ПРОТОТРОПНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ КАК СПОСОБ  
СТАБИЛИЗАЦИИ СИГМА-Н-КОМПЛЕКСОВ В ПРОЦЕССАХ  
МЕТАЛЛОПРОМОТИРУЕМОГО СН–СН-СОЧЕТАНИЯ 2,9-ДИМЕТИЛ-  
1,10-ФЕНАНТРОЛИНА В РАСПЛАВАХ PdCl<sub>2</sub>–2,9-ME<sub>2</sub>-PHEN 0,5H<sub>2</sub>O**

*Савинова А.И., Демидов В.Н., Симанова С.А.*

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)  
vndemidov@mail.ru*

В докладе представлены данные о *прототропных перегруппировках* промежуточных  $\sigma^H$ -комплексов – *дигидро*-би-2,9-диметил-1,10-фенантролинов как лигандов в координационных соединениях Pd(II), первоначально образующихся в процессах металлопрототируемого прямого C(sp<sup>2</sup>)H–C(sp<sup>2</sup>)H-сочетания координирующегося 2,9-диметил-1,10-фенантролина в бинарных расплавах [PdCl<sub>2</sub>]<sub>n</sub>–2,9-Me<sub>2</sub>-phen·0,5H<sub>2</sub>O. В результате последующих перегруппировок  $\sigma^H$ -комплексы переходят в более стабильные хромофоры и происходит формирование валентно-изомерных, таутомерных электрон-избыточных форм 2,9-диметил-1,10-фенантроцианина Pd(II) [(2,9-Me<sub>2</sub>-phen)Pd<sup>2+</sup>(μ-2,9-Me<sub>2</sub>-phencyanine)Pd<sup>2+</sup>(2,9-Me<sub>2</sub>-phen)]Cl<sub>4</sub> – соединений нового цианинового класса [1]. Проанализированы возможные маршруты и выделены стадии металлопрототируемого СН–СН-сочетания координирующегося к Pd<sup>2+</sup> 2,9-Me<sub>2</sub>-phen как процесса, включающего гетероароматическое нуклеофильное замещение атома водорода S<sub>N</sub><sup>H</sup>. Металлопрототирование в данном случае состоит в синхронной разноцентровой электрофильной и нуклеофильной активации гетероарена в результате его комплексообразования с Pd(II). На первой стадии предполагается образование стерически-искажённого соединения [Pd(2,9-Me<sub>2</sub>-phen)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>, а как иницирующая стадия самого процесса СН–СН-сочетания рассматривается нуклеофильная атака галогенид-иона на координированный гетероарен. Последняя в результате протонного переноса облегчает формирование C<sup>δ-</sup>…(H<sup>δ+</sup>…Cl<sup>-</sup>)-нуклеофила 2,9-Me-phen–H<sup>δ+</sup>, который затем присоединяется (A<sub>N</sub>) к электрофильно-активированному 2,9-Me<sub>2</sub>-phen-(C<sup>δδ+</sup>–H<sup>δδ+</sup>) с образованием C–C-димерных  $\sigma^H$ -аддуктов. С привлечением литературных данных [2] обсуждаются вопросы *региоселективности* металлопрототируемого СН–СН-сочетания 2,9-Me<sub>2</sub>-phen. С помощью метода возмущений МО полуколичественно рассмотрены варианты C–C-связывания 2,9-Me<sub>2</sub>-phen в единую π–π-конъюгированную систему хромофорных 2,9-диметил-1,10-фенантроцианиновых мостиковых лигандов.

Наиболее распространенные варианты стабилизации аналогичных *дигидро*- $\sigma^H$ -аддуктов в реакциях S<sub>N</sub><sup>H</sup> – это их ароматизация путём окисления, элиминирования гидрид-иона (*электрон-электрон-протон, EEP*), или элиминирования электрооакцепторов (викариозные процессы) [3]. Существенно более редки способы стабилизации, связанные с *протонным переносом* [4]. В нашем случае имеет место псевдоароматизация и именно протонный транспорт, что находит своё отражение при определённых температурных условиях в реализации *элиминирования протонов*. Рассмотрены стехиометрия, а также оптимальные температурные режимы синтеза *пурпурной* и *пурпурно-фиолетовой* валентно-изомерных, таутомерных форм 2,9-диметил-1,10-фенантроцианина Pd(II) [(2,9-Me<sub>2</sub>-phen)Pd<sup>2+</sup>(μ-2,9-Me<sub>2</sub>-phencyanine)Pd<sup>2+</sup>(2,9-Me<sub>2</sub>-phen)]Cl<sub>4</sub>. Обсуждаются ЭСП 2,9-диметил-1,10-фенантроцианиновых комплексов Pd(II) в растворах CHCl<sub>3</sub>, ДМФА, ДМСО, H<sub>2</sub>O. В видимой и ультрафиолетовой области проанализирована форма полос поглощения и сделаны отнесения полос к электронным переходам определённых типов. В растворах пурпурная и пурпурно-фиолетовая формы находятся преимущественно в агрегированной, сферолитоподобной форме. В твёрдом состоянии они представляют собой стеклообразные, супрамолекулярные конструкции. Выделенные формы охарактеризованы данными спектроскопии <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C ЯМР, ИКС и РФЭС.

Установлено, что пурпурно-фиолетовая форма [(2,9-Me<sub>2</sub>-phen)Pd<sup>2+</sup>(μ-2,9-Me<sub>2</sub>-phencyanine)Pd<sup>2+</sup>(2,9-Me<sub>2</sub>-phen)]Cl<sub>4</sub> обладает выраженными противоопухолевыми свойствами. Методом атомной силовой микроскопии обнаружено, что в системе [(2,9-Me<sub>2</sub>-phen)Pd<sup>2+</sup>(μ-2,9-Me<sub>2</sub>-phencyanine)Pd<sup>2+</sup>(2,9-Me<sub>2</sub>-phen)]Cl<sub>4</sub>–ДНК в водных средах для неё характерна темплатная самоорганизация [5].

1. Демидов В.Н., Симанова С.А., Савинова А.И., Пахомова Т.Б. Росс. химич. журн. 2009. Т. 53. № 1. С. 128-134.
2. Поддубный И.С. Химия гетероцикл. соедин. 1995. № 6. С. 774-815.
3. Charushin V.N., Churakhin O.N. Pure Appl. Chem. 2004. V. 76. No. 9. P. 1621-1631.
4. Матерн А.И., Чарушин В.Н., Чупахин О.Н. Успехи химии. 2007. Т. 76. № 1. С. 27-45.
5. Волков И.Л., Касьяненко Н.А., Соколов П.А., Зырянова И.М., Демидов В.Н. Тез. докл. XXIV Международ. Чугаевск. конф. по координац. химии. СПб, Репино, 2009. С. 579.

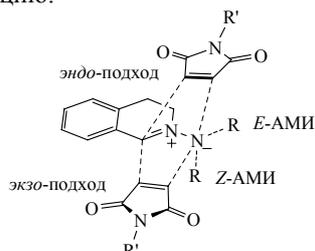
*Работа выполнена при поддержке РФФИ и ведомственной целевой программы РНП 2009–2011 г.*

## СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОСТЬ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ N-ЗАМЕЩЕННЫХ (3,4-ДИГИДРОИЗОХИНОЛИНИЙ-2-ИЛ)АМИДОВ: СРАВНЕНИЕ РАСЧЕТА МЕТОДОМ DFT И ЭКСПЕРИМЕНТА

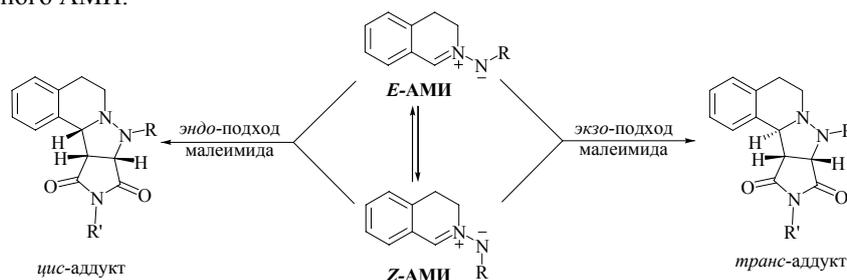
*Сайк С.П., Коптелов Ю.Б., Молчанов А.П.*

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Университетский пр., 26

Стереоселективность 1,3-диполярного циклоприсоединения N-замещенных (3,4-дигидроизохинолиний-2-ил)амидов определяется *экзо*- или *эндо*-подходом дипольрофила к азометинимиону (АМИ), который, в свою очередь, может иметь *E*- или *Z*-конфигурацию.



Мы сравнили данные модельных расчетов методом DFT (Gaussian 03, B3LYP, базис 6-31G(d)) и экспериментальные данные, полученные для реакции с N-замещенными малеимидами N-метил-АМИ, генерированных при термическом раскрытии диазиридинового кольца в 1-метил-1,3,4,8b-тетрагидро[1,2]диазирино[3,1-a]изохинолине, N-арил-АМИ, генерированных *in situ* из димеров АМИ или соответствующих солей, а также стабильных N-ароил-АМИ, полученных при ароилировании 1,3,4,8b-тетрагидро[1,2]диазирино[3,1-a]изохинолина или димера незамещенного АМИ.



По данным расчета (см. табл.) при взаимодействии с малеимидами менее стабильные *E*-азометинимины во всех случаях более реакционноспособны, чем соответствующие *Z*-азометинимины. Однако в условиях реакции доля *Z*-азометиниминов в реакционных смесях значительно выше, чем *E*-азометиниминов (~12000:1 для N-метил-АМИ, ~49:1 для N-арил-АМИ и ~50:1 для N-ароил-АМИ), поэтому можно полагать, что в циклоприсоединении участвуют именно *Z*-АМИ.

**Таблица.** Циклоприсоединение азометиниминов к N-фенил- и N-метилмалеимидам

R	R'	АМИ	подход	$\Delta G^\ddagger$ , ккал/моль	$\Delta\Delta G^\ddagger_{\text{endo/exo}}$ , ккал/моль	эксперимент
Me	Ph	<i>Z</i>	<i>эндо</i> -	25.1	+ 1.7	<i>транс</i> -/ <i>цис</i> - ~ 3 : 1
Me	Ph	<i>Z</i>	<i>экзо</i> -	23.4	<i>транс</i> - > <i>цис</i> -	
Me	Ph	<i>E</i>	<i>эндо</i> -	14.1		
Me	Ph	<i>E</i>	<i>экзо</i> -	14.3		
Ph	Me	<i>Z</i>	<i>эндо</i> -	28.7	+4.6	<i>транс</i> -/ <i>цис</i> - 1 : 0
Ph	Me	<i>Z</i>	<i>экзо</i> -	24.1	<i>транс</i> -	
Ph	Me	<i>E</i>	<i>эндо</i> -	20.1		
Ph	Me	<i>E</i>	<i>экзо</i> -	18.7		
Bz	Ph	<i>Z</i>	<i>эндо</i> -	28.2	-2.7	<i>транс</i> -/ <i>цис</i> - ~ 1 : 9
Bz	Ph	<i>Z</i>	<i>экзо</i> -	30.9	<i>цис</i> - > <i>транс</i> -	
Bz	Ph	<i>E</i>	<i>эндо</i> -	26.1		
Bz	Ph	<i>E</i>	<i>экзо</i> -	26.8		

При этом рассчитанные значения  $\Delta\Delta G^\ddagger_{\text{endo/exo}}$  подхода дипольрофила именно к *Z*-АМИ в целом хорошо согласуются с экспериментальными данными: *экзо*-подход к *Z*-N-метил-АМИ на 1.7 ккал/моль выгоднее, чем *эндо*-подход, что приводит к образованию смеси изомеров с преобладанием *транс*-аддукта (~3:1), для N-арил-АМИ разница составляет 4.6 ккал/моль и образуется только *транс*-изомер. Наконец, для N-ароил-АМИ уже *эндо*-подход на 2.7 ккал/моль выгоднее, что приводит к преобладанию *цис*-изомера (~9:1).

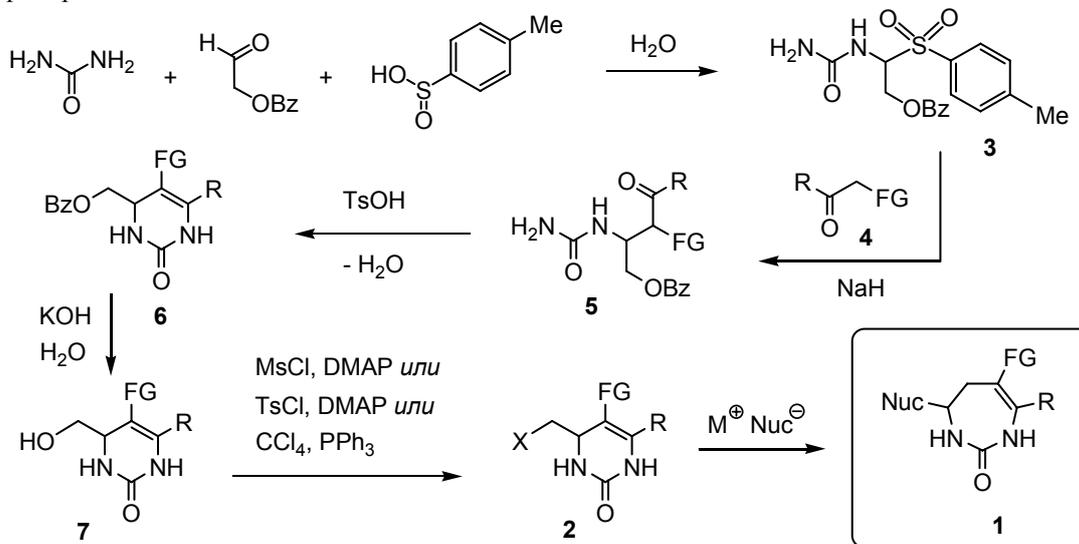
## ОБЩИЙ МЕТОД СИНТЕЗА ФУНКЦИОНИЛИРОВАННЫХ 2,3,4,5-ТЕТРАГИДРО-1Н-1,3-ДИАЗЕПИН-2-ОНОВ

*Трафимова Л.А., Фесенко А.А., Шуталев А.Д.*

*Кафедра органической химии, Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова, Москва, Российская Федерация  
shutalev@orc.ru*

6-Функционально замещенные 2,3,4,5-тетрагидро-1Н-1,3-дiazепин-2-оны (например, **1**) являются гомо-аналогами 5-функционализованных 1,2,3,4-тетрагидропиримидин-2-онов. Однако, в то время как методы получения последних достаточно хорошо разработаны, diaзепиноны **1** до настоящего времени остаются практически недоступными. В настоящем сообщении излагается разработанный нами общий метод их получения, основанный на синтезе 4-метилоксиметил-, 4-тозилксиметил- или 4-хлорметил-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-2-онов (**2**) с последующим расширением цикла, прототируемым нуклеофильными реагентами.

В качестве исходного соединения мы использовали легкодоступную мочевины **3**, полученную с выходом 87 % трехкомпонентной конденсацией мочевины, бензоилоксизетанала и *n*-толуолсульфиновой кислоты в воде при комнатной температуре в течение 24 ч. Тозильная группа в мочеvine **3** является легко уходящей и замещается при обработке **3** натриевыми енолятами разнообразных  $\alpha$ -замещенных карбонильных соединений **4**, в качестве которых нами использовались  $\beta$ -оксоэфиры (этиловый и метиловый эфиры ацетоуксусной кислоты, этиловый эфир бензоилуксусной кислоты), 1,3-дикетоны (ацетилацетон),  $\alpha$ -арилтиокетоны (фенилтиоацетон, фенилтиоацетофенон),  $\alpha$ -арилсульфонилкетоны (тозилацетон, тозилацетофенон). В результате реакции с высокими выходами были получены оксоалкилмочевины **5**. При кипячении последних в EtOH или в MeCN в присутствии TsOH протекает дегидратация промежуточно получающихся циклических форм с образованием тетрагидропиримидин-2-онов **6** с выходами до 93 %.



$\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ ;  $\text{FG} = \text{COOEt}, \text{COOMe}, \text{Ac}, \text{SPh}, \text{Ts}$ ;  $\text{X} = \text{MsO}, \text{TsO}, \text{Cl}$

$\text{M}^+ \text{Nuc}^- = \text{NaCN}, \text{NaCH}(\text{COOEt})_2, \text{NaSPh}, \text{фталимид калия}$

Гидролиз бензоатов **6** легко протекает при комнатной температуре в присутствии KOH в водно-спиртовых растворах, в результате чего с выходами до 91 % нами получены 4-гидроксиметилзамещенные тетрагидропиримидины **7**. Реакцией последних с MsCl или TsCl в присутствии *n*-диметиламинопиридина в хлороформе или дихлорметане синтезированы соответствующие 4-метилоксиметил- или 4-тозилксиметилпиримидины **2** ( $\text{X} = \text{MsO}, \text{TsO}$ ). При обработке соединений **7** трифенилфосфином и тетрахлорметаном в ацетонитриле были получены 4-хлорметилзамещенные пиримидины **2** ( $\text{X} = \text{Cl}$ ). Синтезированные пиримидины **2** являются ключевыми соединениями для синтеза diaзепинонов **1**. Последние образуются с высокими выходами при реакции пиримидинов **2** с такими нуклеофилами, как цианид натрия, натриймалоновый эфир, фенилтиолят натрия, фталимид калия.

Выявлена зависимость выхода diaзепинонов **1** от условий реакции. Выделены и охарактеризованы некоторые промежуточные и побочные продукты превращения **2** в **1**. Предложена схема протекания этого процесса, хорошо объясняющая найденные закономерности.

## НИТРОДЕБРОМИРОВАНИЕ И ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ НИТРОЗОДЕБРОМИРОВАНИЕ ТЕТРАБРОМ-О- И –П-КРЕЗОЛОВ

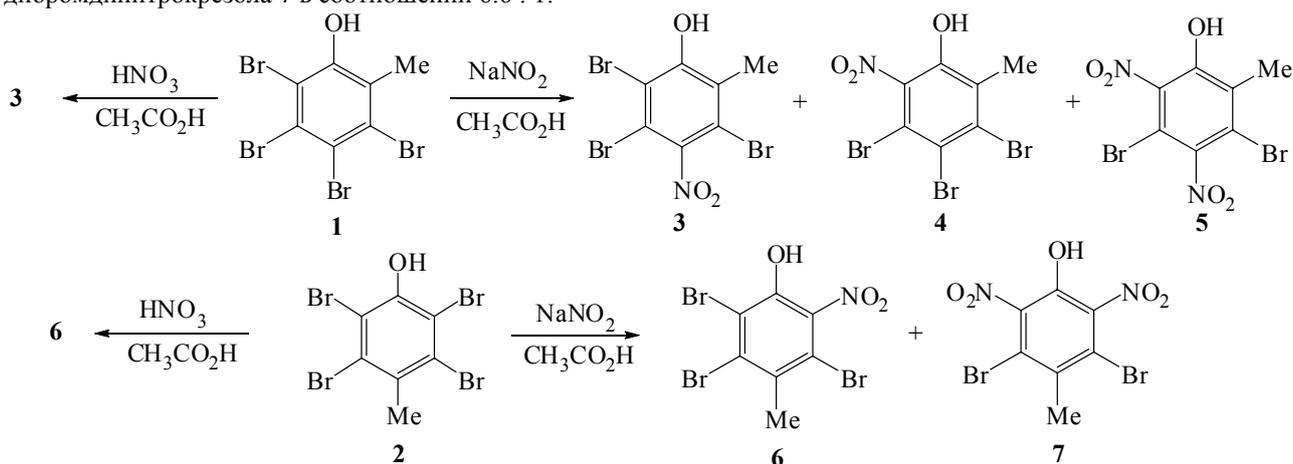
*Фадин М.В., Тарасова И.В., Васин В.А.*

*Мордовский государственный университет имени Н.П. Огарёва, Саранск, Россия;  
orgchem@mrsu.ru*

Хорошо известно, что нитро-группа в ароматических соединениях выполняет роль контролирующего элемента в реакциях электрофильного и нуклеофильного замещения в кольце и легко может быть заменена на другие атомные группировки через последовательное восстановление до amino-группы и диазотирование, или трансформирована иными способами. В связи с этим, разработка методов получения различных функционализированных, и, в частности, полибромированных ароматических нитросоединений, является актуальной задачей органического синтеза.

Ранее [1, 2] предпринимались попытки введения в ароматическое кольцо нитро-группы путём *in situ*-замещения атома брома в тетрабром-*o*- и –*n*-крезолах **1** и **2** при их нитровании дымящей ( $d\ 1.52\ \text{г/см}^3$ ) азотной кислотой. Однако в этих реакциях были получены сложные смеси оксо- и нитросоединений циклогексадиеновой структуры.

Мы изучили реакции окислительного нитродебромирования крезолов **1** и **2** в ледяной уксусной кислоте с использованием 10-кратного избытка  $\text{NaNO}_2$  при  $20\ ^\circ\text{C}$ . Установлено, что соединение **1** в этих условиях за 3 ч полностью превращается в смесь изомерных трибромнитрокрезолов **3**, **4** с дибромдинитрокрезолом **5** в соотношении 7.6 : 1.7 : 1. Из соединения **2** получена смесь, состоящая из трибромнитрокрезола **6** и дибромдинитрокрезола **7** в соотношении 6.6 : 1.



Было обнаружено также, что трибромнитрокрезол **6** может быть получен с выходом 46 % при нитровании тетрабромкрезола **2** концентрированной ( $d\ 1.36\ \text{г/см}^3$ ) азотной кислотой в ледяной уксусной кислоте при  $20\ ^\circ\text{C}$  в течение 3 ч. В аналогичных условиях тетрабромкрезол **1** даёт в качестве основного продукта трибромнитрокрезол **3** с выходом 51 %.

Строение нитропроизводных **3** – **7**, выделенных в индивидуальном виде колоночной и флэш-хроматографией, а также дробной кристаллизацией, подтверждается методами ИК и ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектроскопии.

При объяснении полученных результатов мы исходим из электрофильного механизма *in situ*-замещения атомов брома в ароматическом кольце крезолов **1** и **2** при действии генерируемых из  $\text{NaNO}_2$  нитрозоний-катионов. Образующиеся при этом промежуточные нитрозокрезолы окисляются до нитрокрезолов избытком азотистой кислоты или окислами азота, см. [3]. Нитрование соединений **1**, **2**, очевидно, происходит также по пути электрофильного *in situ*-замещения атомов брома при участии нитроний-катионов, образующихся из  $\text{HNO}_3$ .

Таким образом, нитродебромирование и окислительное нитродебромирование соединений **1** и **2** служит удобным способом получения труднодоступных полибромированных нитрофенолов, представляющих интерес в качестве удобных синтетических предшественников различных соединений с полибромированным фенольным остатком.

1. Hartshorn M.P., Ing H.T. *Aust. J. Chem.* **1982**, 35, 1635.

2. Gray M.J., Hartshorn M.P., Vaughan J.J. *Aust. J. Chem.* **1986**, 39, 59.

3. Беляев Е.Ю., Гидаспов Б.В. Ароматические нитросоединения. С-Пб.: «Теза», **1996**, 33.

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА S-N ПЕРЕГРУППИРОВКИ КЛЯЙЗЕНА В ПИРИМИДИНОВОМ РЯДУ

Фролов А.Л., Ким Д.Г.

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

gsorcal@gmail.com

Классическая перегруппировка Кляйзена, протекающая по O→C-типу, достаточно хорошо изучена на примере различных классов органических соединений. Привлекательным с теоретической точки зрения является исследование перегруппировки Кляйзена в соединениях, содержащих N- и S-аллильную группу.

На предмет возможности протекания перегруппировки Кляйзена S-N-типа были рассмотрены замещенные 2-аллилтиопиримидина и 2-аллилтио-4(3H)пиримидинона (рис. 1). Все расчеты были проведены с использованием программного пакета Firefly[1]. Геометрические параметры структур стационарных точек оптимизированы в рамках теории функционала плотности (B3LYP) с базисом 6-31++G\*\*. Для всех полученных стационарных точек найдено число отрицательных собственных значений матрицы Гессе. Связь найденных переходных состояний с минимумами на ППЭ, соответствующими структурам исходных веществ и продуктов реакции, подтверждены спуском по координате реакции по методу Гонзалеса-Шлегеля. Для всех переходных структур выполнен анализ критических точек в рамках теории QTAIM[2].

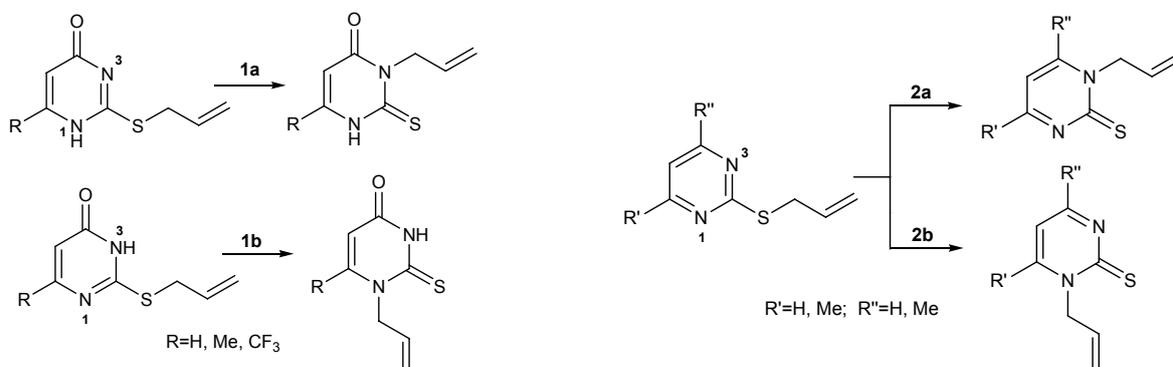


Рис. 1. Схема перегруппировки замещенных 2-аллилтиопиримидина и 2-аллилтио-4(3H)пиримидинона

В отличие от перегруппировки O→C типа отсутствие заместителей при атоме азота в переходном комплексе (рис. 2) позволяет атомам C<sub>1</sub> и C<sub>3</sub> аллильного фрагмента занять положение практически в одной плоскости с циклом на среднем расстоянии до атома S – 2,45 Å, до атома N – 2,00 Å, образуя шестичленный цикл в конформации «твист». Наибольшие расстояния между взаимодействующими атомами в переходных структурах наблюдаются в трифторзамещенных производных, что, вероятно, связано с влиянием стерического фактора. Величина электронной плотности связи S–C<sub>1</sub> в переходном комплексе для производных 4(3H)пиримидинона в среднем на 0,036 а.е. меньше чем в производных пиримидина, а связи N–C<sub>3</sub> на 0,002 а.е., что свидетельствует о большей прочности переходного комплекса реакции перегруппировки 2-аллилтиопиримидинов.

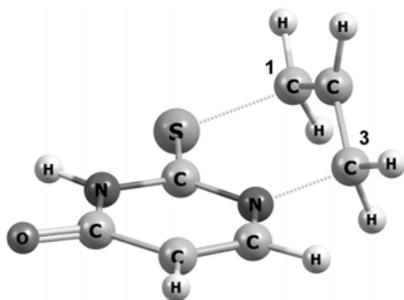


Рис. 2. Структура переходного состояния перегруппировки Кляйзена

Рассчитаны полные энергии стационарных точек, энергии активации и разность энергий продуктов реакции и исходных веществ с учетом энергии нулевых колебаний. Энергия активации перегруппировки 2-аллилтио-4(3H)пиримидинонов в положение 1 в среднем составляет 31,7 ккал/моль, а в положение 3 – 24,5 ккал/моль. При переходе от H к CF<sub>3</sub> группе происходит увеличение активационного барьера перегруппировки

1b. Энергия активации реакции 2-аллилтиопиримидинов возрастает при увеличении количества заместителей и в среднем составляет 38,5 ккал/моль. При перегруппировке несимметрично замещенного 4-метил-2-аллилтиопиримидина энергия активации реакции 2b на 2,8 ккал/моль меньше, чем 2a. Более предпочтительное образование N<sub>1</sub>-продукта может быть связано с влиянием как стерического фактора, так и электронных эффектов метильной группы. Термодинамически равновесие реакций 1b, 2a и 2b смещено в сторону образования S-аллилпроизводных, а реакции 1a – N-аллилпроизводных.

1. Alex A. Granovsky, Firefly version 7.1.G, www <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>

2. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. – М: Мир, 2001. – 532с.

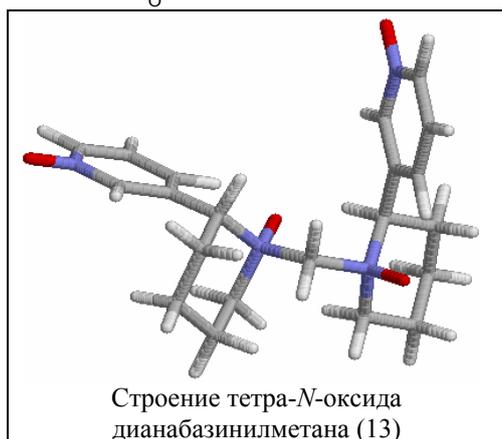
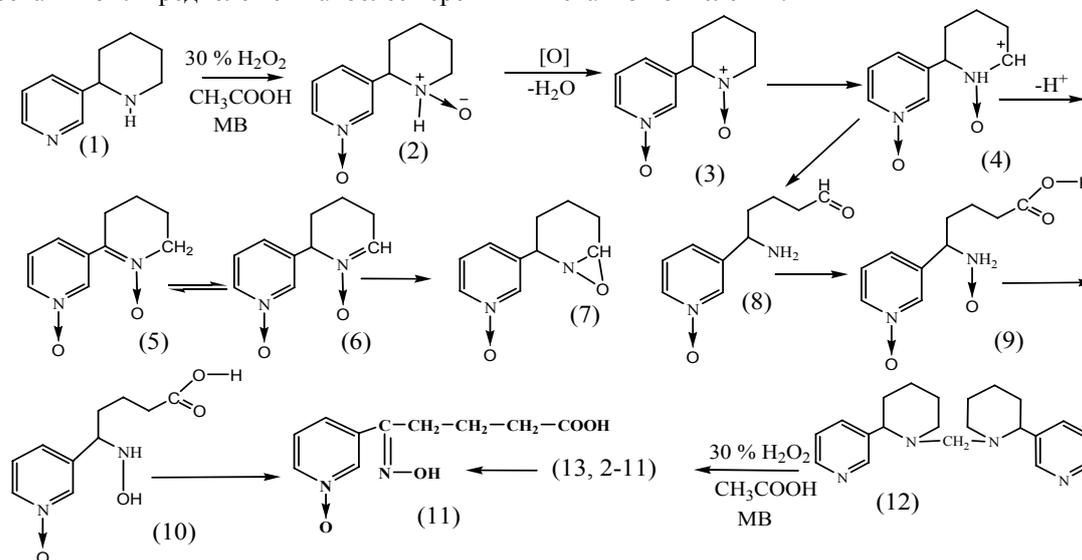
## ВЕРОЯТНЫЙ МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ АНАБАЗИНА ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

*Хрусталёв Д.П., Газалиев А.М.*

*Карагандинский государственный технический университет, Караганда, Республика Казахстан  
khrustalev@bk.ru*

Ранее [1] было установлено, что анабазин (1) и дианабазинилметан (12) окисляется 30%-ным раствором перекиси водорода в среде ледяной уксусной кислоты под действием микроволнового облучения (МВО) селективно с образованием - Ру-N-оксида δ-оксимино-δ-(пиридил-3) валериановой кислоты (11). Наилучшие выходы продукта (11) достигаются окислением анабазина и дианабазинилметана в идентичных условиях: мощность 70 Вт, время 20-30 минут. Окисление проводилось 30 % раствором перекиси водорода в среде ледяной уксусной кислоты.

Из этого наблюдения следует вывод, что, уменьшение времени реакции с 12 ч. до 30 мин. обусловлено влиянием термического и специфического термического эффекта. С использованием методов компьютерного моделирования был предположен наиболее вероятный механизм окисления:



Окисление (12) протекает через образование тетра-N-оксида дианабазинилметана (13). Метиленовый мостик, связывающий два анабазиновых кольца, испытывает на себе сильное электроноакцепторное действие со стороны атома азота, усиленное электроноакцепторным влиянием атома кислорода, связанного с атомом азота посредством семиполярной связи. Компьютерное моделирование (13) с использованием программы HyperChem 8.06 показало, что связь N-C между метиленовым мостиком и анабазиновым скелетом составляет 1,57Å. Обычно связь N-C значительно короче и составляет 1,48Å. Значения длин связи C-N также несколько больше и составляют 1,128 Å, против обычных 1,1Å. Положительный заряд на атомах водорода приблизительно на 30% больше, чем заряд на атомах водорода пиперидинового кольца и составляет 1,11 ед. заряда электрона. Таким образом, результаты компьютерного моделирования показывают стерическую доступность метиленового фрагмента для атаки атомарным кислородом, а завышенные значения длин связей между метиленовым атомом углерода и анабазиновым скелетом позволяют предположить, что именно эта связь разорвется первой в процессе окисления. Необходимо особенно подчеркнуть, что метиленовый мостик находится в непосредственной близости от семиполярной N-O связи. Это означает, что переменное электромагнитное поле будет индуцировать вращение двух анабазиновых фрагментов вокруг метиленового мостика, что приведет к увеличению внутренней энергии молекулы и будет способствовать ее разрушению.

[1] Хрусталев Д.П., Хамзина Г.Т., Фазылов С.Д., Мулдахметов З.М. Микроволновая активация в синтезе N-окисей азотсодержащих гетероциклов пиридинового ряда // ЖОХ. – 2008. – Т.78, №8. – С.1342-1343.

## СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОСТРАНСТВЕННО ЗАТРУДНЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАГИДРОХИНОЛИНОВ

*Хуснитдинов К.Р., Хуснитдинов Р.Н., Абдрахманов И.Б., Мустафин А.Г.*

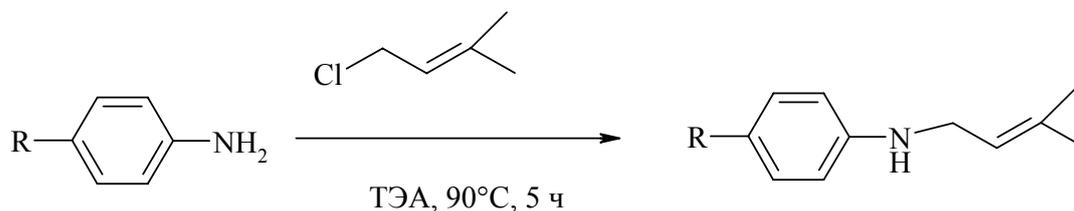
*ИОХ УНЦ РАН*

*chemhet@anrb.ru*

Известно, что пространственно-затрудненные индолины и тетрагидрохинолины являются эффективными антиоксидантами и при окислении дают стабильные нитроксильные радикалы /1, 2/

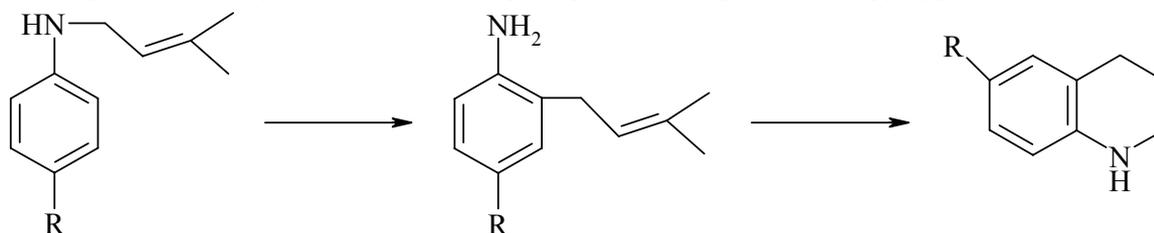
Пространственно затрудненные тетрагидрохинолины обычно получают с использованием о-галогенсодержащих анилидов алифатических кислот /1/. Нами предлагается удобный и перспективный метод получения пространственно затрудненных тетрагидрохинолинов с использованием ариламинов и производных изопрена – хлористого пренила. Методика синтеза тетрагидрохинолина заключается в следующем.

Гидрохлорированием изопрена синтезировали пренил хлористый, взаимодействием которого с ариламинами получали N-пренилариламины:



	Выход, %
R = H	71.0
R = CH <sub>3</sub>	66.0
R = OCH <sub>3</sub>	63.0
R = OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	61.0
R = Br	57.0

Полученные N-пренилариламины подвергали перегруппировке в присутствии ZnCl<sub>2</sub> в условиях кипения ксилола. В результате получали 1,1-диметилтетрагидрохинолины различной структуры.



	Выход, %
R = H	91.0
R = CH <sub>3</sub>	89.0
R = OCH <sub>3</sub>	85.1
R = OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	82.3
R = Br	76.4

Окислением синтезированных тетрагидрохинолинов перекисью водорода в присутствии вольфрамата натрия получали нитроксильные производные этих соединений.



Синтезированные соединения показали высокую эффективность в качестве антиоксидантов.

1. Kevin D. Raner and A. David Ward. // Aust. J. Chem., 44, 1749 – 1760.

2. Абдрахманов И.Б., Мустафин А.Г., Садыков Р.А., Толстикова Г.А. // Изв.С\АН ССР. Сер.хим. -1986. – 10. – с.2385 – 2387.

## 2-МЕРКАПТОБЕНЗОИЛГИДРАЗОНА АЛЬДЕГИДОВ И АЛЬДОЗ И ИХ ЦИКЛИЗАЦИЯ В ПРОИЗВОДНЫЕ БЕНЗО-1,3,4-ТИАДИАЗЕПИНА

Черница Б.В.,<sup>1</sup> Алексеев В.В.,<sup>2</sup> Лагода И.В.,<sup>3</sup> Ершов А.Ю.,<sup>1</sup> Шаманин В.В.<sup>1</sup>

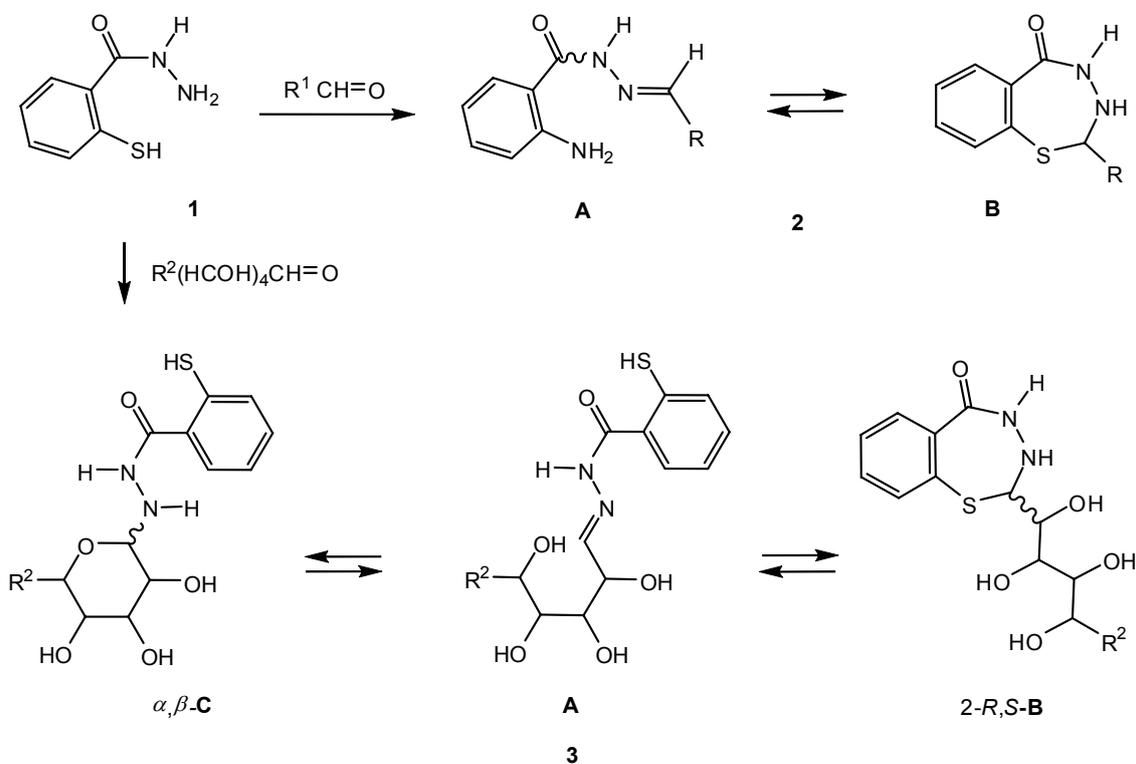
1 - Учреждение Российской академии наук Институт высокомолекулярных соединений РАН

2 - Военно-медицинская академия Министерства обороны Российской Федерации

3 - Научно-исследовательский испытательный центр (медико-биологической защиты)

ershov305@mail.ru

Продукты конденсации гидразида 2-меркаптобензойной кислоты **1** с ароматическими альдегидами ( $R = \text{XC}_6\text{H}_4$ ;  $X = 4\text{-NO}_2, 3\text{-NO}_2, 4\text{-Br, H, 4-Me, 4-MeO, 4-Me}_2\text{N}$ ) существуют в растворе ДМСО- $d_6$  в виде таутомерной смеси линейной **A** и циклической бензо-1,3,4-триазепиновой **B** форм. Линейная гидразонная форма представлена *Z,E'*-конформационными изомерами, отличающимися расположением относительно амидной связи C–N. Показано, что логарифмы констант таутомерного равновесия  $K_T$  коррелируют с  $\sigma$ -константами заместителей в ароматическом ядре.



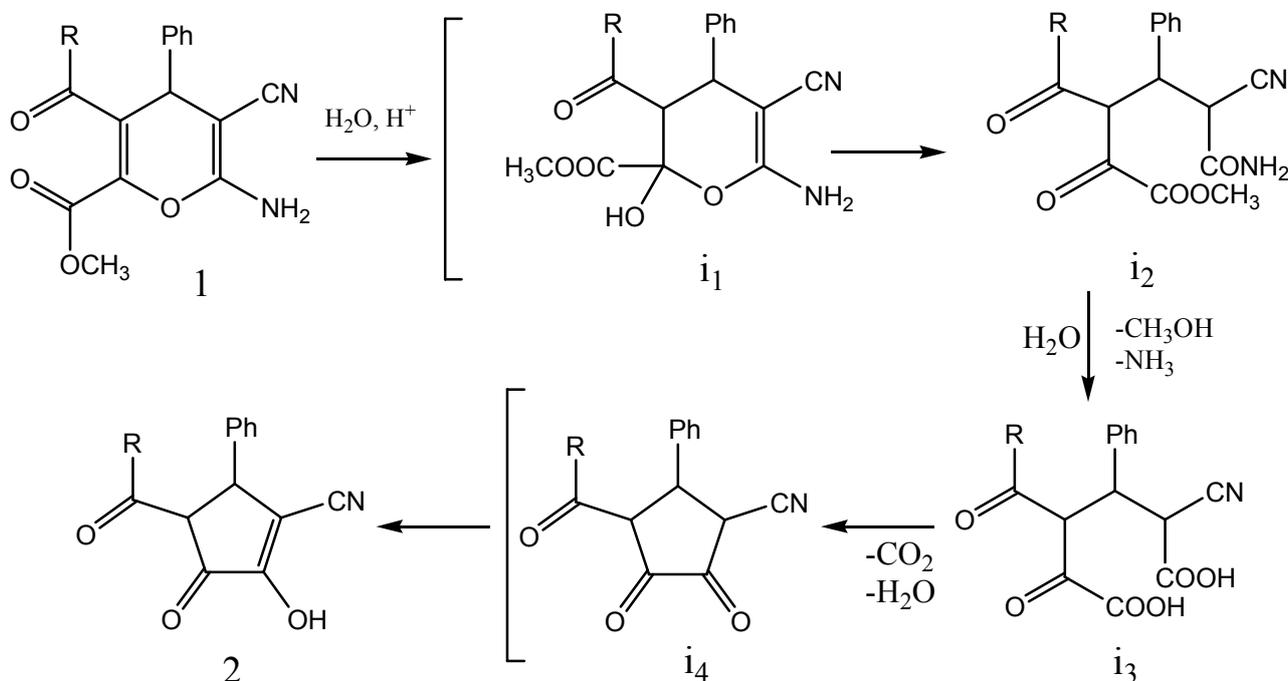
Для продуктов конденсации гидразида 2-меркаптобензойной кислоты с серией альдоз **3** ( $R^2 = \text{H, CH}_2\text{OH}$ : *L*-арабиноза, *D*-рибоза, *L*-рамноза, *D*-галактоза, *D*-глюкоза, *D*-манноза) в растворах ДМСО- $d_6$  наблюдается кольчато-линейно-кольчатое таутомерное равновесие между  $\alpha,\beta$ -изомерными пиранозными формами **C**, открытой альдозогидразонной формой **A** и семичленной бензо-1,3,4-триазепиновую форму **B**, представленной двумя *2R*-, *2S*-стереоизомерами.

## НОВАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА 2-АМИНО-3-ЦИАНО-4Н-ПИРАНОВ

Шевурдов В.П.,<sup>1</sup> Насакин О.Е.,<sup>1</sup> Андреев А.Ю.,<sup>1</sup> Гейн В.Л.<sup>2</sup><sup>1</sup> - Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, Чебоксары, Россия<sup>2</sup> - Пермская фармацевтическая академия, Пермь, Россия

SheverdovVP@yandex.ru

2-амино-3-циано-4Н-пираны представляют значительный интерес вследствие разнообразия их превращений и возможностей практического применения [1-4]. Традиционным методом синтеза 2-амино-3-циано-4Н-пиранов является взаимодействие метиленактивных карбонильных соединений с непредельными нитрилами. Для синтеза пиранов **1** мы использовали метил-2,4-диоксотутаноаты и бензиденмалонитрил. Мы обнаружили, что при нагревании пиранов **1** с 10% водным раствором серной кислоты происходит образование циклопентенонов **2**. Полагаем, что вначале происходит присоединение воды к двойной связи пиранового цикла. Следующие стадии – это дециклизация интермедиата **i**<sub>1</sub> до **i**<sub>2</sub>, гидролиз **i**<sub>2</sub> до **i**<sub>3</sub>. Процессы декарбоксилирования, дегидратации интермедиата **i**<sub>3</sub> до **i**<sub>4</sub> и изомеризации последнего в циклопентеноны **2** завершают превращения.



R = CH<sub>3</sub> (a); R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (b); R = 4-CH<sub>3</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(c); R = 4-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (d).

Структура соединений **1,2** определена методами рентгеноструктурного анализа, ИК-, масс-, ЯМР<sup>1</sup>H-спектроскопии.

1. Ю.А. Шаранин, М.П. Гончаренко, В.П. Литвинов. Успехи химии. 1998. Т. 67. С. 442-473.
2. Ю.М. Литвинов. Автореферат на соискание ученой степени канд. хим. наук. Москва 2009. 24 с.
3. V.V. Mulwad, C.A. Patil. Indian J. Chem., Sect. B. 2005. V. 44. P. 2355-2361.
4. C. Wiener, C.H. Schroeder, B.D. West, K.P. Link. J. Org. Chem. 1962. V. 27. P. 3086-3088.

## ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЕ АЛИФАТИЧЕСКОЕ НУКЛЕОФИЛЬНОЕ И АРОМАТИЧЕСКОЕ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В СИНТЕЗЕ АЛКИЛАРИЛФОСФИНАТОВ

*Эрхитуева Е.Б., Догадина А.В., Ионин Б.И.*

*Санкт-Петербургский Государственный Технологический институт (Технический Университет),  
Санкт-Петербург, Российская Федерация  
erhitouevae@yandex.ru*

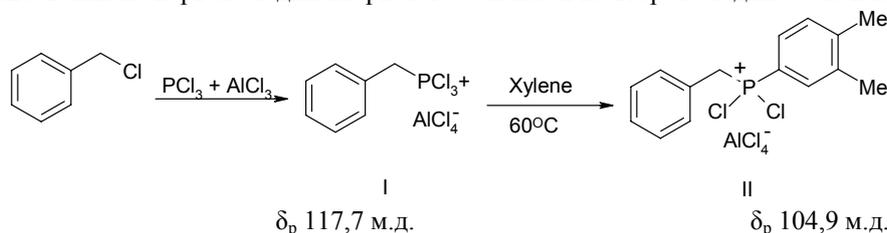
Несимметричные алкиларилзамещенные производные фосфора с С–Р связью представляют интерес как для синтеза асимметрических фосфорорганических соединений, так и для получения лигандов хиральных металлокомплексных катализаторов. Удобным методом синтеза алкилфосфонатов является реакция Киннера-Перрена, представляющая собой нуклеофильное замещение галогена в алкилгалогенидах при реакции с треххлористым фосфором и хлористым алюминием, где треххлористый фосфор выступает в роли нуклеофила:



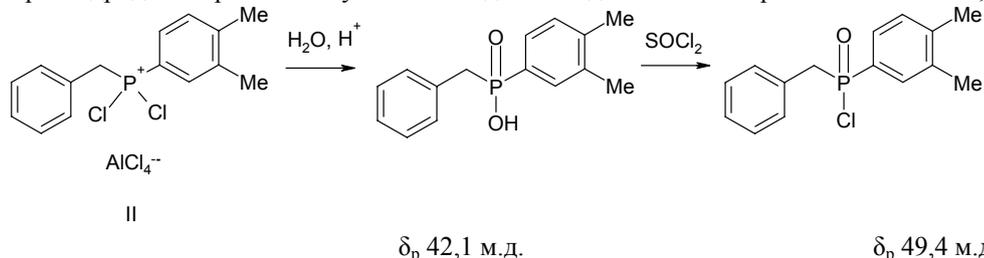
Для синтеза ароматических Р–С соединений используется экспериментально сходная реакция, но протекающая уже как электрофильное замещение водорода в ароматическом кольце, аналогично реакции Фриделя–Крафтса:



Есть основания полагать, что в этой реакции атакующей электрофильной частицей является фосфониевый катион  $\text{PHCl}_3^+$  в комплексе  $\text{PHCl}_3^+ \text{AlCl}_4^-$ . Действительно, с использованием метода ЯМР  $^{31}\text{P}$  показано, что аналогичный комплекс  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PHCl}_2^+ \text{AlCl}_4^-$ , включающий  $\text{HCl}$ , способен к дальнейшей реакции электрофильного замещения в бензольном кольце с образованием хлоридифенилфосфина в комплексе с  $\text{HCl}$  и  $\text{AlCl}_3$  [1]. Учитывая это, мы ввели комплекс А в реакции с ароматическими углеводородами. Наиболее эффективно она прошла при использовании на первой стадии хлористого бензила и на второй стадии – *o*-ксилола:



В более жестких условиях (температура на 2-й стадии  $\approx 100^\circ\text{C}$ ) проходит реакция с толуолом, в то же время ввести в реакцию бензол не удастся. Ход реакции контролировался с помощью спектроскопии ЯМР  $^{31}\text{P}$ . Процесс проводили до полной конверсии комплекса (I). Продукты выделены после гидролиза в виде соответствующих алкиларилфосфиновых кислот. Обработка кислот хлористым тионилем приводит к образованию хлорангидридов. Строение полученных соединений доказано спектроскопией ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ .



Таким образом, разработан метод синтеза труднодоступных алкиларилфосфинатов на основе последовательного проведения реакций нуклеофильного и электрофильного замещения. Отметим, что получить те же продукты при противоположной очередности двух реакций не удалось.

[1] Р. И. Тарасова, Т. В. Зыкова, Ф. Ш. Шагвалеев, Т. Ш. Ситдикова, В. В. Москва.//ЖОХ. 1991.Т.61.Вып.11. С. 2529-2532.

## SYNTHESIS OF 3-AMINOBENZO[*b*]THIOPHENES UNDER WILLGERODT-KINDLER CONDITIONS: A NOVEL PATHWAY FOR THE OLD REACTION

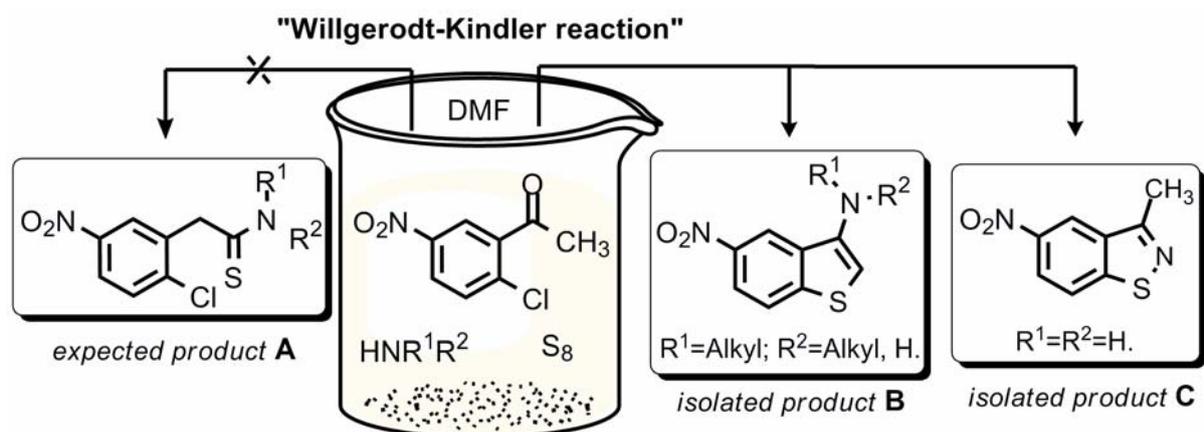
*Androsov D.A.,<sup>1</sup> Solovyev A.Y.,<sup>2</sup> Petrov M.L.<sup>1</sup>*

*1 - Department of Organic Chemistry, Saint-Petersburg State Institute of Technology, Saint-Petersburg, Russia*

*2 - Center for Photochemical Sciences, Bowling Green State University, Bowling Green, USA  
da\_androsov@hotmail.com*

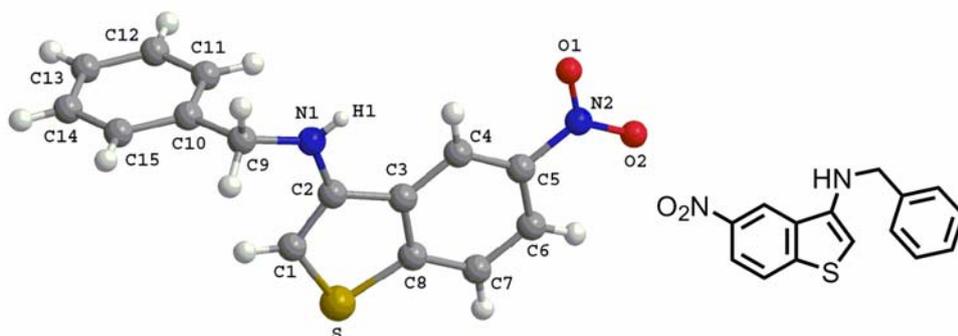
One can hardly imagine an experiment which appears more alchemy-like than a Willgerodt-Kindler reaction [1,2]: elemental sulfur is directly applied as a reagent, developing hydrogen sulfide while being heated up in a mixture with the substrate and an additional amine. However, the underlying mechanism is far from being completely understood, representing an extremely complex redox cascade.

We wish to report on a reaction of 1-(2-chloro-5-nitrophenyl)ethanone with primary and secondary amines under Willgerodt-Kindler conditions, which unexpectedly afforded 3-aminobenzo[*b*]thiophenes B ( $R^1=H$ , Alk;  $R^2=Alk$ ) and 3-methyl-5-nitro-benzo[*d*]isothiazole C ( $R^1=R^2=H$ ) [3].



$R^1=H, R^2=Me$  (46%);  $R^1=H, R^2=Allyl$  (47%);  $R^1=H, R^2=n\text{-Bu}$  (36%);  $R^1=H, R^2=Bn$  (30%);  
 $R^1=H, R^2=iso\text{-Pr}$  (14%);  $R^1=H, R^2=Cyclopentyl$  (40%);  $R^1=H, R^2=Cyclohexyl$  (19%);  
 $R^1=R^2=Me$  (4%);  $NR^1R^2=Pyrrrolidinyl$  (31%);  $NR^1R^2=Piperidinyl$  (10%);  
 $NR^1R^2=Morpholinyl$  (12%);  $R^1=R^2=H$  (78%).

### Scheme 1.

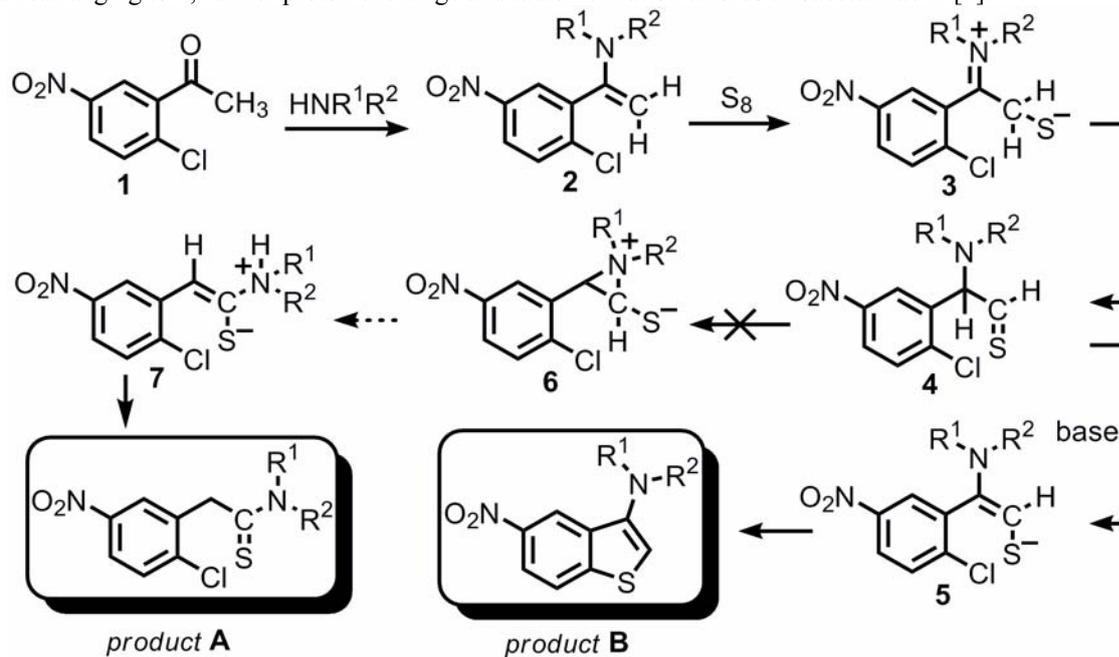


CHEM3D presentation of X-ray structure of *N*-benzyl-5-nitrobenzo[*b*]thiophen-3-amine

**Figure 1.**

A plausible mechanism of the reaction is shown below. The first stage of the reaction is enamine **2** formation by the ketone group of acetophenone **1** and the amine group of alkylamine. The intermediate **2** reacts with sulfur to give the

sulfide **3**. Subsequent formation of enthiolate **5**, followed by cyclization, leads to the final product **B**. As for conventional Willgerodt-Kindler reaction, the rearrangement reaction takes place when the amine group attacks thiocarbonyl **4** in a nucleophilic addition forming an aziridine ring **6** and the amine group moving along the central C-C bond rearranging to **7**, further proton exchange and tautomerization affords thioacetamide **A** [4].



**Scheme 2.**

[1] Willgerodt, C. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1888**, *21*, 534-536.

[2] Kindler, K. *Liebigs Ann. Chem.* **1923**, *431*, 187-207.

[3] Androsov, D. A., et al., *Tetrahedron*, **2010**, *xxx*, xxx. doi:10.1016/j.tet.2010.01.069.

[4] Mundy, B. P.; Eller, M. G.; Favalaro, F. G. *Name Reactions and Reagents in Organic Synthesis*, 2nd Edition, Wiley- Interscience, Hoboken, **2005**.

## CASCADE MANGANESE(III) ACETATE-PROMOTED RADICAL SUBSTITUTION – NEF REACTION OF 2-NITROINDOLE

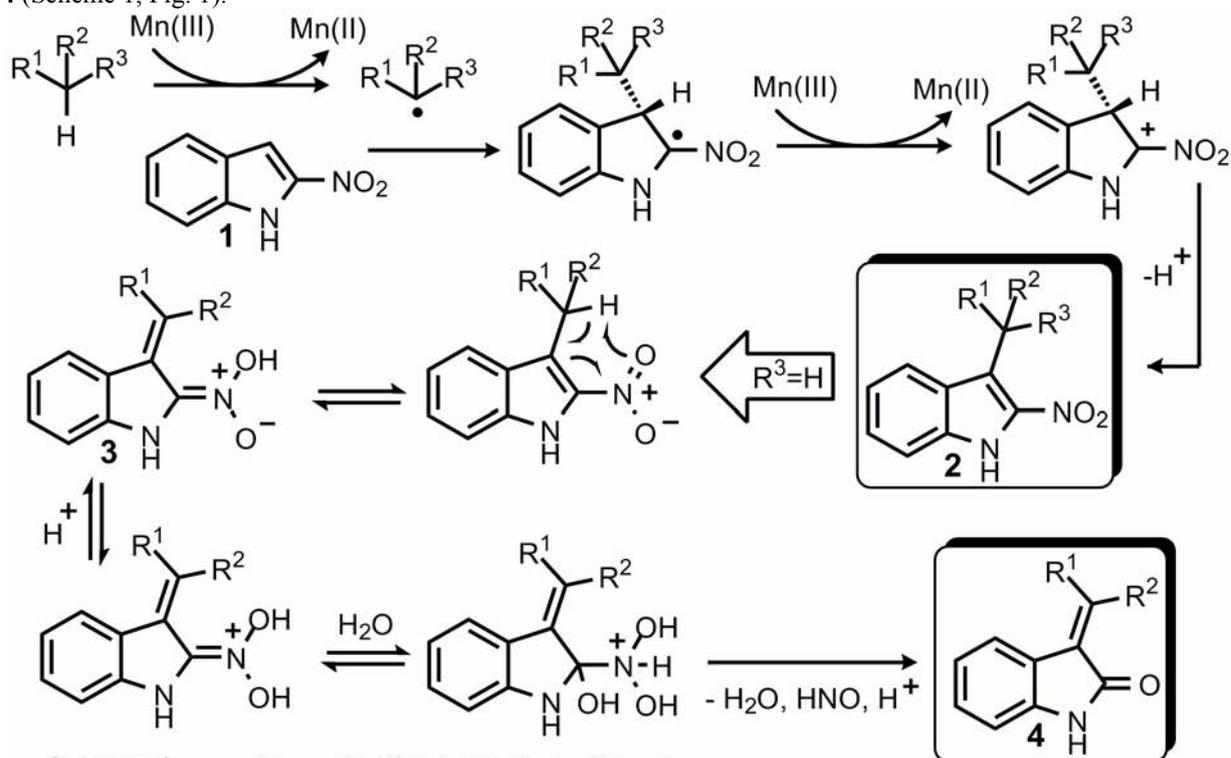
*Androsov D.A.,<sup>1</sup> Gribble G.W.<sup>2</sup>*

*1 - Department of Organic Chemistry, Saint-Petersburg State Institute of Technology, Saint-Petersburg, Russia*

*2 - Department of Chemistry, Dartmouth College, Hanover, USA  
da\_androsov@hotmail.com*

Over the past 40 years manganese(III)-promoted oxidative free-radical reactions have emerged as a powerful and versatile method for organic synthesis [1]. Recent applications include the tandem malonyl radical alkene addition and cyclization onto indole [2], a catalytic-based addition of carboxyalkyl radicals to alkenes [3], and the key step in the first total synthesis of mersicarpine [4], to name but a few.

We wish to report [5] that 2-nitroindole (**1**) undergoes manganese(III) acetate-promoted radical addition reactions with activated methylene and methine compounds in refluxing acetic acid. Whereas the reactions of **1** with 3-methylpentane-2,4-dione and 5-oxo-4-propionylheptane-nitrile with  $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (HOAc, reflux) afford the anticipated 3-substituted 2-nitroindoles **2a** and **2b**, respectively, the same reaction conditions with pentane-2,4-dione, malonitrile, dimethyl malonate, 1,3-diphenylpropane-1,3-dione, 1-phenylbutane-1,3-dione, and methyl 3-oxobutanoate unexpectedly give the corresponding 2-oxoindolin-3-ylidenes (**4a-f**), the products of an in situ Nef reaction [6] of intermediate **2**. Presumably, 2-nitroindole **2** undergoes tautomerization to a 2-aci-nitro species **3** followed by hydrolysis to **4** (Scheme 1, Fig. 1).



- 2a:**  $R^1=R^2=COOMe$ ,  $R^3=Me$  (53%);  
**2b:**  $R^1=R^2=COEt$ ,  $R^3=(CH_2)_2CN$  (48%);  
**4a:**  $R^1=R^2=COMe$  (52%);  
**4b:**  $R^1=R^2=CN$  (66%);  
**4c:**  $R^1=R^2=COOMe$  (55%);  
**4d:**  $R^1=R^2=COPh$  (49%);  
**4e1:**  $R^1=COPh$ ,  $R^2=COMe$  (*E*-isomer 27%);  
**4e1:**  $R^1=COMe$ ,  $R^2=COPh$  (*Z*-isomer 40%);  
**4f:**  $R^1=COMe$ ,  $R^2=COOMe$  (*E/Z*=1.7; 61%).

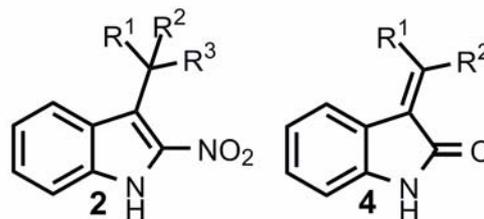


Figure 1.

Interestingly, 3-nitroindole is unreactive under these conditions ( $Mn(OAc)_3 \cdot 2H_2O$ , AcOH, reflux) with the same active CH compounds, which is perhaps due to the absence of a captodative stabilizing effect that the radical intermediate **A** generated from 2-nitroindole enjoys, whereas radical intermediate **B** does not (Fig. 2).

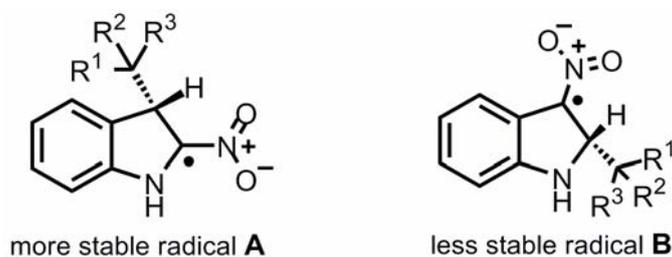


Figure 2.

[1] Snider, B. B. *Manganese(III)-based Oxidative Free-Radical Cyclizations in Transition Metals for Organic Synthesis*, 2nd ed.; Beller, M.; Bolm, C. Eds; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, **2004**; Vol. 1, pp 483-490.

[2] Byers, J. H.; et al. *C. R. Acad. Sci. Paris, Chimie/Chemistry* **2001**, 4, 471-476.

[3] Hirase, K.; et al. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 5974-5976.

[4] Magolan, J.; et al. *Org. Lett.* **2008**, 10, 1437-1440.

[5] Androsoy, D.A.; et al. *Tetrahedron Letters*, **2008**, 49(47), 6621-6623.

[6] Jia, Y.-M.; et al. *Synthesis* **2007**, 744-748.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СТАННАНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ С 2-ГАЛОГЕН(3-БУТЕНИЛ)БЕНЗОЛАМИ

*Абид-Албаки М. А.-Х. М., Ключинский С.А., Завгородний В.С.*

*Санкт-Петербургский Государственный Технологический институт (технический университет)*

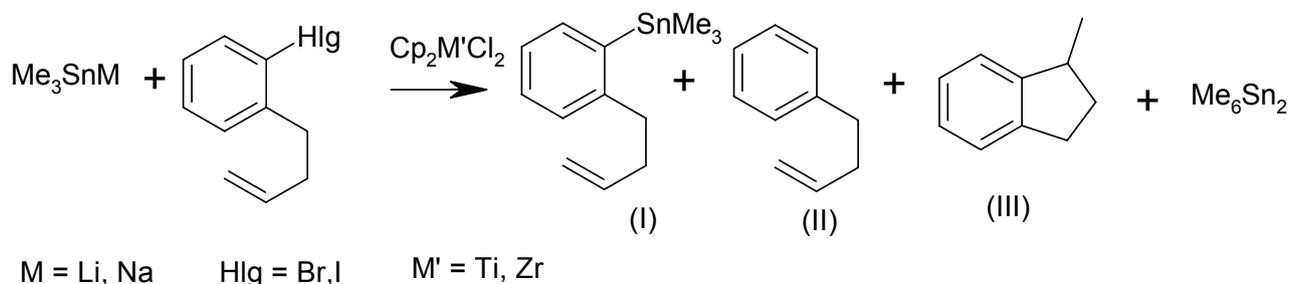
*Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, 26*

*v.zavg@yandex.ru*

Известно, что реакции станнанидов с арилгалогенидами протекает как нуклеофильное замещение с образованием арилстаннанов.

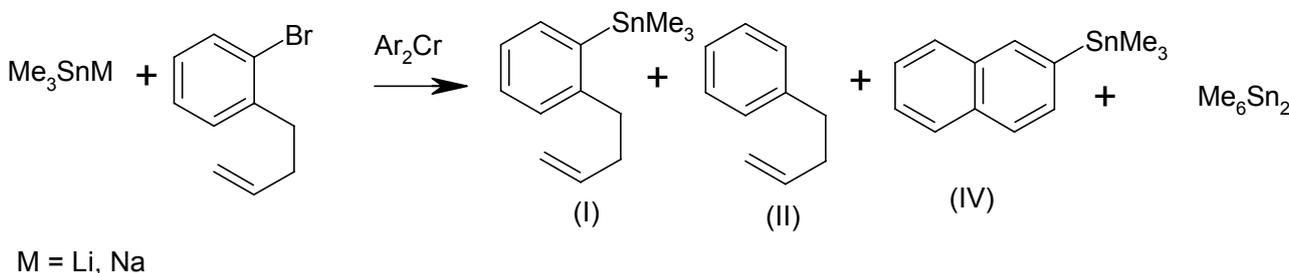
Ранее, на примерах реакций станнанидов с монозамещёнными ацетиленами мы показали, что в зависимости от растворителя и добавок производных переходных металлов (ППМ), взаимодействие этих реагентов можно направлять как по ионному, так и по радикальному пути.

С целью расширения синтетических возможностей триалкилстаннанидов щелочных металлов мы исследовали действие триметилстаннанидов лития и натрия в жидком аммиаке и тетрагидрофуране на 2-галоген(3-бутенил)бензолы в присутствии (ППМ). Реакция протекает с образованием продуктов станилирования (I), восстановления (II) и циклизации (III):



Соотношение этих продуктов существенно зависит от условий реакции. Так, в ТГФ триметилстананид натрия в присутствии циклопентадиенилтитандихлорида образует с 2-бромбутенилбензолом исключительно продукт (I) (св 80%). В ТГФ с остаточным количеством аммиака (комплексно связанного со станнанидом) в присутствии ППМ титана и циркония получают смеси соединений (II) и (III). Замена в этом случае брома на иод в арене приводит к увеличению количества продукта восстановления (II). В жидком аммиаке этот продукт становится единственным, не считая гексаметилдистаннана.

При использовании хромареновых добавок в ТГФ или ТГФ с остаточным количеством аммиака состав продуктов реакции принципиально не меняется, за исключением того, что в присутствии аммиака наблюдается дополнительно образование небольшого количества 2-триметилстаннилнафталина (IV), который в жидком аммиаке становится единственным продуктом реакции:



Если образование 2-триметилстаннил(3-бутенил)бензола протекает по пути нуклеофильного замещения, а образование продуктов (II) и (III) относится к радикальным процессам, то процесс ароматизации в случае образования нафталиновой структуры (IV) в условиях рассматриваемой реакции, объяснить пока не удаётся.

## ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩЕГО НАСТРОЕННОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ПОЛИ-2-ВИНИЛПИРИДИНА

*Аманов Э.Б., Зейналов Н.А., Ахмедова И.В.*

*Институт химических проблем им.акад. М.Ф.Нагиева Национальной Академии Наук Азербайджана  
elmararvana1@rambler.ru*

Сорбенты на основе винилпиридинов обладают комплексообразующими свойствами по отношению к ионам некоторых переходных металлов, в частности, меди, кобальта и никеля. Однако сорбционная емкость этих сорбентов по ионам комплексообразующих металлов невелика. Нами на примере поли-2-винилпиридина было показано, что частичная кватернизация полимеров с последующим сшиванием полученных образцов приводит к получению сорбентов с улучшенными сорбционными свойствами с этими же металлами. Несмотря на то, что в полученных нами сорбентах, сорбционная емкость больше промышленных аналогов, был разработан новый принцип получения полимерных комплексообразователей, использующих память полимерной композиции и заключающейся в предварительной настройке сорбента в несшитой форме на сорбируемый ион с последующей фиксацией оптимальных для сорбции конформаций путем межмолекулярного сшивания. Общая методика настройки заключается в осуществлении взаимодействия линейного комплексообразующего полимера и сорбируемого иона в растворе, с последующим сшиванием комплекса полимера с металлом и удалением ионов металла из сшитой системы. Кватернизацию осуществляли добавлением к раствору поли-2-винилпиридина концентрацией 1г/дл различных количеств бензилхлорида при 333 К и перемешиванием в течение 8 ч.

Образцы поли-2-винилпиридина растворяли в метаноле, добавляли N,N<sup>1</sup> –метиленакриламид, который использовали в качестве сшивающего агента, выливали их на тефлоновые подложки, установленные на уравнительном столике, и после испарения растворителя проводили сшивание путем облучения УФ-светом при 300-320 К в течение 6 ч. Степень набухания определяли взвешиванием сухих и набухших образцов сшитых сорбентов после удаления адгезионной воды центрифугированием при 1500 г в течение 5 мин и микроскопическим методом, используя микроскоп МИ-8.

Сорбцию осуществляли статическим методом из 0,05 М раствора хлористых солей меди, кобальта и никеля. Количество сорбированного металла определяли комплексонометрическими методами. Для определения количества пиридиновых функциональных групп, вступивших в реакцию кватернизации, была разработана ИК-спектроскопическая методика. Сущность данной методики заключалась в том, что снимали ИК-спектры гомополимера поли-2-винилпиридина, гомополимера четвертичной соли с бензилхлоридом, а также предварительно приготовленных искусственных смесей обоих гомополимеров, в которых их соотношение изменялось от 1:10 до 10:1. Далее снимали ИК-спектры образцов поли-2-винилпиридина, кватернизованных различными количествами бензилхлорида.

К кватернизованным образцам поли-2-винилпиридина, с концентрацией около 5 % прибавляли 0,1н водно-этанольные, взятые в соотношении 1:1, растворы хлористой меди, хлористого кобальта, хлористого никеля и сшивали. Для сшивания комплекса из измельченной смеси прессовали таблетки. Таблетки нагревали в течение 2-3 часов в вакуумированных до 10<sup>-4</sup> тор ампулах при 110-120<sup>0</sup>С.

Были исследованы набухаемость и сорбционные свойства настроенных на ионы меди, кобальта и никеля сорбентов, сшитых различными количествами сшивающего агента. Настройка частично кватернизованных поли-2-винилпиридина, на ионы меди, кобальта и никеля позволит существенно увеличить сорбционную емкость сорбентов по указанным ионам по сравнению с теми же образцами поли-2-винилпиридина, сшитыми без настройки. При этом больше увеличивается емкость сорбентов по отношению к тому металлу, на ионы которого они были настроены. Чем больше металла содержится в сшиваемых комплексах, тем эффективнее прием настройки.

В зависимости от настройки один и тот же полимер проявляет различные сорбционные свойства. Это свидетельствует о той роли, которую играет фиксация определенного расположения групп в сшитых макромолекулах в химических реакциях полимерных комплексообразователей.

## ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНА С ПАЛЛАДИЕМ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА В РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА

*Аманов Э.Б., Зейналов Н.А.*

*Институт химических проблем им.акад. М.Ф.Нагиева Национальной Академии Наук Азербайджана  
elmararvana1@rambler.ru*

Продукты реакции гидрирования ароматических и гетероциклических соединений представляют большой интерес и практическую ценность. Применение в качестве носителя полимерной композиции открывает новые возможности для регулирования каталитических свойств комплексов за счет использования преимуществ лигандного окружения металла. Развитие металлополимерных комплексов позволяет создавать новые практически важные каталитические процессы, протекающие с высокой селективностью по основному продукту, высоким выходом, низкими энергозатратами и малым загрязнением окружающей среды. Была исследована возможность использования металлополимерных комплексов в качестве катализаторов процесса гидрирования бензола в мягких условиях. С этой целью нами были получены комплексы поли-4-винилпиридина (П-4-ВП) с палладием и опробованы в качестве катализатора для гидрирования бензола. Чтобы комплексы распределялись во всем объеме, полимер должен набухать. Для этой цели полимер П-4-ВП подвергали частичной кватернизации. Кватернизацию осуществляли добавлением к раствору П-4-ВП с концентрацией 1 г/дл различных количеств бензилхлорида при 333 К и перемешиванием в течение 8 ч.

Для получения комплекса П-4-ВП с палладием (П-4-ВП/Pd) использован кватернизованный на 23% П-4-ВП частично который растворяли в этиловом спирте 1:100, при температуре 60<sup>0</sup>С, рН раствора доводили до 3-4. В этот раствор по каплям добавляли раствор PdCl<sub>2</sub> в этаноле в расчете от 0,25 до 1,5 моль на 1 г П-4-ВП. Смесь медленно титровали 0.1 н. раствором NH<sub>4</sub>OH до образования комплекса.

Выпавший светло-желтый комплекс отфильтровывали, промывали этанолом от непрореагировавших ионов металла и полимера, не вошедшего в комплекс, и сушили под вакуумом при комнатной температуре. Для активации катализатора его восстанавливали водородом или боргидридом (NaBH<sub>4</sub>) натрия. Катализатор в зависимости от степени восстановления меняет цвет от светло-пепельного до черного. Катализаторы в процессе работы с течением времени изменяются, снижается их активность и избирательность в результате побочных процессов, например, вследствие взаимодействия с примесями. Поэтому по прошествии определенного времени катализаторы вновь подвергают повторной обработке боргидридом натрия или заменяют свежим.

Гидрирование бензола в присутствии различных комплексов П-4-ВП/Pd осуществляли по следующей методике. В реактор загружали катализатор П-4-ВП/Pd, этанол и бензол. Реакционную систему 4-5 раз продували водородом. После продувки систему заполняли водородом, который циркулировал при помощи бесконтактного циркуляционного насоса. Процесс проводили при 18-20<sup>0</sup>С и атмосферном давлении в течение 4-5 часов.

Теоретически при гидрировании бензола продуктами реакции могут быть циклогексен, циклогексадиен и циклогексан. В нашем случае в ходе эксперимента конечным продуктом являлся циклогексан. При низкой концентрации палладий в катализаторе (0,25 моль) процесс гидрирования идет медленно, и получают циклогексен и циклогексан. При повышении концентрации от 0,5 моль до 1,5 моль конечным продуктом является циклогексан, который является ценным сырьевым продуктом. Ценность его определяется тем, что из него легко получают адипиновую кислоту и гексаметилендиамин, из которых получается нейлон. Дальнейшее повышение концентрации палладий в катализаторе (выше 1,5 моль) приводит к понижению выхода конечного продукта. Можно предположить, что при этой концентрации катализатора происходит ингибирование реакции гидрирования

Продукты реакции гидрирования проанализировали на газожидкостном хроматографе марки «ЦВЕТ» 500.

Таким образом, установлено, что процесс гидрирования бензола при использовании нового металлополимерного катализатора при 18-20<sup>0</sup>С и атмосферном давлении продолжается до 6-7 часов и выход достигает 25-30% циклогексана.

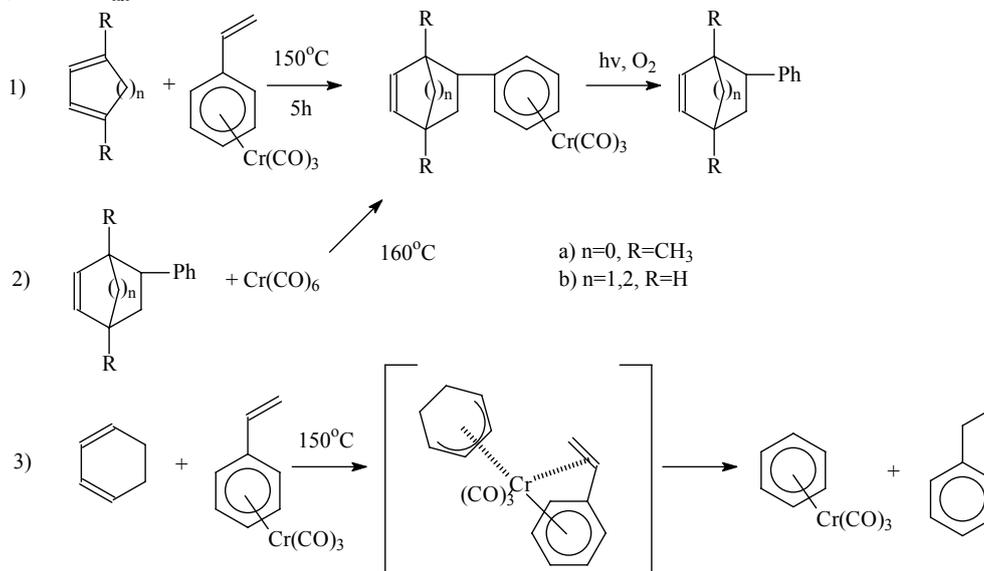
## ПОЛУЧЕНИЕ АДДУКТОВ [2+4] –ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ $\eta^6$ -СТИРОЛХРОМТРИКАРБОНИЛА К ОТКРЫТЫМ И ЦИКЛИЧЕСКИМ АРЕНАМ

Артемов А.Н., Сазонова Е.В., Ревин М.В., Рыбкин К.В., Лазарев М.А.

Научно-исследовательский институту химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского  
lazarev@ichem.unn.ru

Реакция диенового синтеза является одним из наиболее универсальных методов получения моно- и полициклических углеводородов с хорошими выходами и высокой селективностью. Поэтому, развивая наши работы по неопределённым аренхромтрикарбонильным комплексам, мы исследовали возможность протекания реакции Дильса-Альдера с участием гексадиена-2,4, цикlopentадиена, циклогексадиена-1,3 и хромтрикарбонильного комплекса стирола, выступающего в этой реакции в качестве электрофила. Реакция проводилась в запаянных ампулах с двукратным избытком диена в среде инертного растворителя – октана.

Так, гексадиен-2,4 реагировал со  $\eta^6$ -стиролхромтрикарбонилем (СХТ), давая с 40% выходом 3,6-диметил-4-(фенилхромтрикарбонил)циклогексен-1 в виде темно-желтого масла. В аналогичной реакции цикlopentадиена и СХТ получен с выходом 20% 5-(фенилхромтрикарбонил)бицикло[2.2.1]гептен-2 в виде бледно-желтого твердого вещества с  $T_{пл}$  50-52°C.



В отличие от предыдущих примеров, циклогексадиен-1,3 реагировал с СХТ (реакция 3) с образованием желтого легко возгорающегося вещества, которое было идентифицировано как  $\eta^6$ -(бензол)хромтрикарбонил (выход 85%,  $T_{пл}$  159-161°C). Образование этого продукта возможно за счет распада промежуточного комплекса, в котором хромтрикарбонильная группа взаимодействует с циклогексадиеновым кольцом, что ведет к его дегидратации и последующей ароматизации. Образование  $\eta^6$ -(бензол)хромтрикарбонила и отсутствие в реакционной смеси свободного стирола подтверждает приведенное выше уравнение 3.

Строение веществ, полученных в результате диенового синтеза, было подтверждено с помощью ряда физико-химических методов (ЯМР, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии), а также анализом продуктов декомплексации хромтрикарбонильных аддуктов реакции 1 на воздухе при облучении их растворов УФ-светом. Чистота препаратов была подтверждена ТСХ, ГЖХ, ВЭЖХ.

Параллельно с реакцией циклоприсоединения были проведены эксперименты с некомплексованными аддуктами реакции Дильса-Альдера при взаимодействии их с гексакарбонилем хрома в кипящей смеси диглимонан (1:1). При этом с хорошими выходами были получены комплексные аддукты (реакция 2). Физико-химические данные и спектральные характеристики указывают на идентичность этих соединений с ранее полученными по реакции циклоприсоединения.

Таким образом, была показана принципиальная возможность функционализации моно- и бициклических алкенов хромтрикарбонильными группами, как в результате [2+4]-присоединения диенов к  $\eta^6$ -стиролхромтрикарбонилу, так и прямым взаимодействием специально синтезированных аддуктов с гексакарбонилем хрома. Установлен также необычный тип ароматизации циклогексадиена в присутствии СХТ.

## КОМПЛЕКСЫ ПОЛИДИФЕНИЛДИАЦЕТИЛЕНА С КИСЛОТАМИ ЛЬЮИСА КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

*Ахмедов И.Д., Мельникова Н.Е., Джафарова И.А., Зейналов Н.А.*

*Институт химических проблем им. М.Ф.Нагиева НАН Азербайджана, г.Баку, пр. Г.Джавида, 29  
shamotardiqov@mail.ru*

Каталитическая система для полимеризации виниловых мономеров получена путем допирования полисопряженной  $\pi$ -донорной системы – полидифенилдиациллена (ПДФДА) кислотой Льюиса – этилалюминийдихлоридом (ЭАДХ). Аллюминийорганические соединения позволяют, как известно, проводить полимеризацию в сравнительно мягких температурных условиях с высокими качественными параметрами, однако отличаются чрезвычайно высокой чувствительностью к следам влаги и крайней нестабильностью, потому задача получения полимеркомплексного катализатора, который был бы лишен этих недостатков, весьма актуальна.

Выбор ПДФДА обусловлен характерной для всех соединений с системой сопряжения сравнительной легкостью образования молекулярных комплексов с переносом заряда и его хорошей растворимостью во многих растворителях.

Полагали, что комплексообразование ПДФДА с ЭАДХ должно привести к формированию полимерной структуры, в которой вдоль главной цепи располагаются каталитически активные центры. Количество таких центров можно регулировать, изменяя количественное соотношение числа мономерных звеньев в ПДФДА и числа молекул ЭАДХ. Оно варьировалось в диапазоне 1:1–6:1.

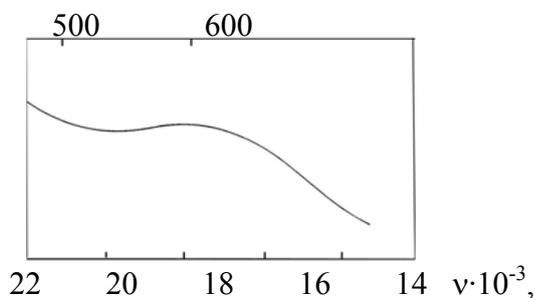
ПДФДА линейной структуры получали термической полимеризацией дифенилдиациллена в запаянных ампулах, предварительно откачанных до  $10^{-3}$  мм рт.ст., при  $170^{\circ}\text{C}$  в течение 6 часов. Полимер растворяли в бензоле, осаждали этанолом и сушили до постоянного веса.  $\bar{M}_n$  полученного ПДФДА составляет 1100–1500.

УФ-спектр ПДФДА характеризуется широким максимумом в области коротких волн и монотонным длинноволновым спадом, охватывающим значительную часть видимой области.

Гомогенные комплексы ПДФДА с ЭАДХ получали смешением приготовленных с использованием вакуумных систем и ампул с перегородками растворов ПДФДА в хлористом метилена и ЭАДХ в гептане. Исследования растворимости макрокомплексов в смесях этих растворителей показали, что они остаются растворимы в смесях, содержащих не менее 40% хлористого метилена и не более 60% гептана. Это удается реализовать для макрокомплексов, в которых не более, чем на 4 мономерных звена ПДФДА приходится 1 молекула ЭАДХ.

После смешения компонентов комплекса – раствора ПДФДА коричневого цвета и бесцветного раствора ЭАДХ в гептане – смесь приобретает зеленое окрашивание – от изумрудно-зеленого до густозеленого, почти черного.

В УФ-спектре поглощения системы ПДФДА/ЭАДХ обнаруживается максимум в районе 610 нм (рис. 1). Интенсивность его меняется в зависимости от количественного соотношения составляющих комплекса. Для комплекса состава ПДФДА/ЭАДХ=2:1 (на 2 мономерных звена ПДФДА приходится 1 молекула ЭАДХ) она наибольшая. Очевидно, каталитический комплекс такого количественного состава обладает наибольшей активностью.



Исследования каталитической активности системы ПДФДА/ЭАДХ в процессах полимеризации виниловых мономеров (стирола) в диапазоне температур  $-10 \div -50^{\circ}\text{C}$  показали высокие конверсии (>95%) и молекулярные массы  $\bar{M}_n \sim 10^5$ , что более, чем на порядок, превышает те, что удается достичь в контрольных экспериментах (с индивидуальным ЭАДХ).

ИК-спектроскопические исследования структуры образцов полистирола, полученных на полимеркомплексном катализаторе, показали ее полную идентичность со структурой образцов, полученных в контрольных экспериментах, что позволяет сделать вывод, что, наряду с высокой активностью, полимерный комплекс проявляет максимальную селективность.

Исследования стабильности предложенной системы показали, что после 3-х часового выдерживания на открытом воздухе ее активность падает на 20–25%.

## ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИНЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПО РЕАКЦИИ ДИБРОМЭТАНА, БРОМОФОРМА С АЛЮМИНИЕМ

*Ахмедов И.Д., Мельникова Н.Е., Алиева З.М.*

*Институт химических проблем им. М.Ф.Нагиева НАН Азербайджана, г.Баку  
shamotardiqov@mail.ru*

Реакцию взаимодействия дибромэтана с Al(I) осуществляли при 60°C в течение 30–50 минут, реакцию бромформа с Al(II) – при 27–30°C, время реакции 10–15 минут. Мольное соотношение [AlkHal]/[Al]=3:2. Экзотермическая реакция, значительно ускоряющаяся при повышении температуры, протекает на поверхности металла. В результате реакций образуются две фракции: растворимая в алкилгалогенидах, ароматических углеводородах, и нерастворимая, представляющая собой тонкий угольно-черный порошок.

Растворимые фракции имеют камфорный запах и оранжево-красный цвет, характерный для полиенов. Они легко высаждаются в гептане. Молекулярные массы, определенные методом криоскопии, составляют для продукта I – 760, для продукта II – 600.

Структура растворимых фракций изучалась после осаждения методами УФ-, ИК-, ПМР-, <sup>13</sup>C ЯМР-спектроскопии.

В УФ-спектрах продуктов реакций I и II обнаружены полосы поглощения в области 210–260, 280 нм, характерные для полиенов с системой сопряженных двойных связей.

Полосы валентных колебаний фрагментов сопряженных полиенов обнаружены на участке 1550–1772 см<sup>-1</sup> и в ИК-спектрах продуктов обеих реакций.

В ИК-спектре продукта I имеются полосы поглощения при 500–600 см<sup>-1</sup> (связь C–Br), 2870–2958 см<sup>-1</sup> (валентные колебания связи C–H), 3446 см<sup>-1</sup> (валентные колебания водорода, связанного с атомом углерода в состоянии sp<sup>2</sup>-гибридизации в присутствии заместителя =C–H), 790–840 см<sup>-1</sup> (деформационные колебания группировки >C=C–H), 1380, 1460 см<sup>-1</sup> (деформационные колебания >CH и >CH<sub>2</sub>-связей).

В ИК-спектре продукта II определены полосы поглощения при 3010–3070 см<sup>-1</sup>, отвечающие за валент-

ные колебания водорода в =C–H<sub>2</sub> <math>\begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{matrix}</math>-группах.

В дальней ИК-области ненасыщенные атомы углерода рядом с бромом =C–Br дают характеристические полосы поглощения при 595, 270 см<sup>-1</sup>.

В ПМР-спектрах продуктов I и II обнаружен широкий пик в диапазоне 0,5–3 ppm с максимумом при 0,9 ppm, характерный для полимерных систем. Химические сдвиги в диапазоне 1,3–2,25 ppm указывают на протоны в группировках >CH-, CH<sub>2</sub>-, находящиеся по соседству с заместителем Br.

В спектре ЯМР <sup>13</sup>C продукта II выявляется химический сдвиг при 20 ppm, характерный для полиеновых систем, содержащих Br у углеродного атома с двойной связью =C–Br.

Таким образом, продукты реакций I, II представляют собой полиены с системой сопряжения. Образованию полимера предшествует дегидробромирование, генерирование дибромкарбенов (в случае с бромформом), формирование AlBr<sub>3</sub>.

Следует отметить, что выделенные из реакционной зоны продукты реакций I, II представляют собой гетерогенные высокоактивные каталитические системы, являющиеся комплексами полиенов с AlBr<sub>3</sub>. Здесь AlBr<sub>3</sub> закреплен на поверхности полимерных носителей, что обеспечивает стабильность, устойчивость к каталитическим ядам и высокую селективность, выгодно отличающие эти каталитические системы от индивидуальных катализаторов Фриделя-Крафтса.

## СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(III) И ПОЛИАМИДА, СОДЕРЖАЩЕГО ФРАГМЕНТЫ 2,2-БИПИРИДИНА В БОКОВОЙ ЦЕПИ

*Большбат Е.Е.,<sup>1</sup> Гойхман М.Я.,<sup>2</sup> Подешво И.В.,<sup>2</sup> Лорецян Н.Л.,<sup>3</sup> Кукушкин В.Ю.,<sup>1</sup> Якиманский А.В.<sup>3</sup>*

*1 - СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия*

*2 - ИВС РАН, Санкт-Петербург, Россия*

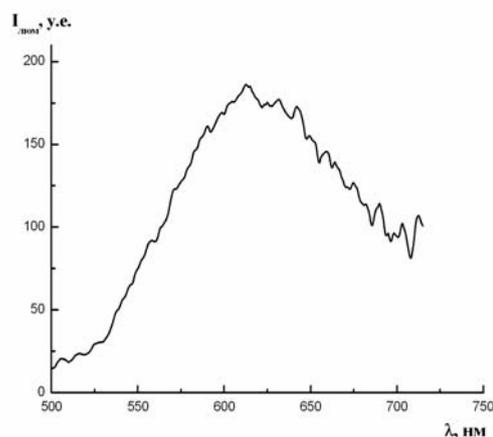
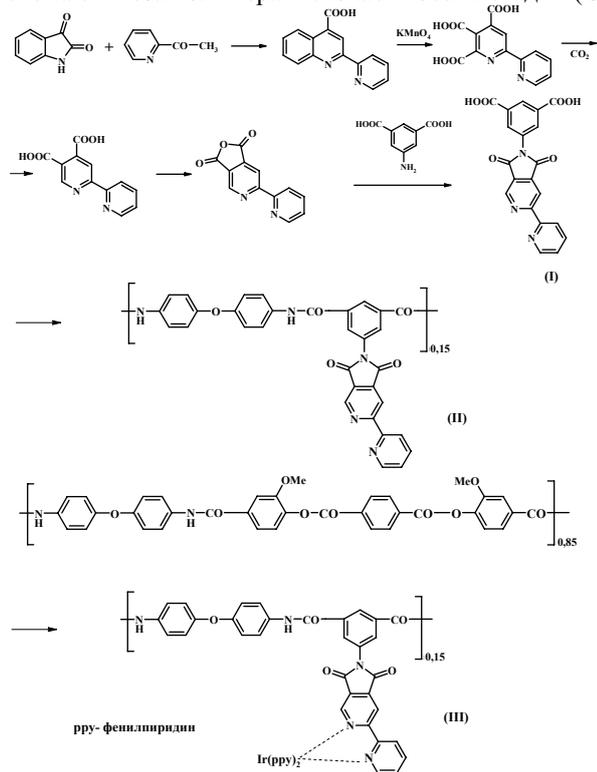
*3 - ИВС РАН, Санкт-Петербург, Россия*

*katya.bolbat@gmail.com*

Среди целого ряда комплексов переходных металлов с полимерами, содержащими звенья органических лигандов в основной цепи или боковых группах, наименее изученными являются металлополимерные комплексы иридия(III). Особый интерес, привлекаемый к ним в последние годы, вызван значимыми окислительно-восстановительными и ярко выраженными фотолюминесцентными свойствами таких соединений. Благодаря узкой полосе свечения, длительному времени жизни возбужденного состояния и высокому квантовому выходу они могут найти практическое применение при создании лазерных, люминесцентных, светодиодных и высокоскоростных переключающих устройств.

Нам представлялось интересным получить металлополимерные комплексы иридия(III) на новых полимерных матрицах, содержащих в качестве лигандов боковые звенья бипиридилных лигандов – фрагменты 2-пиридил-3,4-пиридиндикарбоновой кислоты.

Для этого был синтезирован новый бифункциональный лиганд (I), на основе которого получен полимерный полидентатный макролиганд - полиамид с боковыми бипиридиновыми группами (II). Общая схема синтеза полимера включает восемь стадий (Схема 1):



**Рисунок 1**

Взаимодействием полиамида (II) с двудерным мостиковым комплексом  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2]_2\text{Cl}_2$  получен металлополимерный комплекс иридия(III) и изучены его физико-химические и люминесцентные свойства. Из результатов проведенных исследований следует, что полученный металлополимерный комплекс способен образовывать прочные термостойкие пленки, обладающие интенсивной фотолюминесценцией в области 610-620 нм (Рисунок 1).

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 09-03-00408-а и 09-03-12173-офи\_м.

## ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩЕГО ИНИЦИАТОРА НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, КАТАЛИЗИРУЕМУЮ ОБРАЗУЮЩИМИСЯ IN SITU СОЕДИНЕНИЯМИ НУЛЬВАЛЕНТНОГО НИКЕЛЯ

*Валетова Н.Б., Аржанцева С.Е., Гришин Д.Ф.*

*Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета им. Н.И.Лобачевского, Нижний Новгород, Россия  
ilis@uic.nnov.ru*

Применение металлоорганических и металлокомплексных соединений для регулирования молекулярно-массовых характеристик и кинетических параметров полимеризации виниловых мономеров относится к числу приоритетных направлений развития синтетической химии полимеров. В работах [1,2] были предложены оригинальные каталитические системы на основе дибромидов бис(трифенилфосфин) никеля в присутствии бромбензола и цинковой пыли, которые способны инициировать полимеризацию акриловых мономеров, в частности, метилметакрилата (ММА). При этом активные каталитические центры, способствующие протеканию полимеризации, образуются из исходных компонентов непосредственно в процессе синтеза макромолекул (in situ).

В плане развития указанного направления и поиска новых эффективных инициаторов-регуляторов роста цепи нами изучена полимеризация метилметакрилата при 65°C в присутствии  $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ , цинковой пыли и различных арилбромидных инициаторов: бромбензола, пара-хлор бромбензола, пара- и мета-бромацетофенона и пара-бромбензонитрила.

Показано, что при полимеризации ММА в присутствии  $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{Zn}$  и бромбензола выход полиметилметакрилата (ПММА) за 5 часов достигает 8 %, значение среднечисленной молекулярной массы ( $M_n$ ) полимера составляет  $5.0 \cdot 10^3$ . Введение атома хлора в молекулу инициатора бромбензола в пара-положение практически не влияет на выход полимера и значение  $M_n$  (9 % и  $5.2 \cdot 10^3$ , соответственно).

Пара- и мета-бромацетофенон, содержащие акцепторную ацильную группы в ароматическом кольце проявляют различную активность, как компоненты инициатора. Так, введение электроноакцепторной группы в мета-положение по отношению к атому галогена не способствовало существенному увеличению выхода полимера - за 5 часов конверсия не превышала 11 %. В случае пара-бромацетофенона выход ПММА достиг 20 % за аналогичный период. При этом  $M_n$  осталась практически без изменения ( $5.3 \cdot 10^3$ ). Более значительное увеличение выхода полимера также достигнуто путем введения в систему инициатора, содержащего в пара-положении ароматического кольца бромбензола акцепторную нитрильную группу. Так, синтез ПММА в присутствии  $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{Zn}$  и пара-бромбензонитрила приводил к синтезу полимера с выходом 26 % и  $M_n 4.5 \cdot 10^3$  (за 5 часов).

Установлено, что полимеризация ММА в присутствии каталитической иницирующей системы  $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{Zn}$  и инициаторов с электроноакцепторными группами (пара-бромацетофенона и пара-бромбензонитрила) приводит к синтезу полимеров с конверсией 65 и 98 %, соответственно. При этом зависимость конверсии мономера от времени близка к линейной. Значения среднечисленной молекулярной массы ПММА, синтезированного в присутствии данных инициаторов, равномерно увеличиваются с ростом конверсии мономера, а кривые молекулярно-массового распределения при этом смещаются в высокомолекулярную область. Указанные особенности характерны для радикальной полимеризации в режиме «живых» цепей. Экспериментально доказано, что небольшое количество никеля входит в состав полимерной цепи.

Таким образом, строение галогенсодержащего инициатора оказывает ключевое влияние на конверсию и молекулярно-массовые характеристики полимеров, синтезируемых в присутствии никельсодержащих каталитических систем. В частности, установлено, что введение в пара-положение арилгалогенида сильных акцепторных групп приводит к существенному росту выхода полимера. Выявленные закономерности полимеризации ММА в присутствии изученных инициаторов свидетельствуют о непосредственном участии компонентов металлокомплексного катализатора в стадии роста цепи.

[1]. Гришин Д.Ф., Валетова Н.Б., Ильичев И.С., Прохорова М.Г., Белецкая И.П. // Известия АН. Серия химическая. 2006. №11. С.2027-2029.

[2]. Ильичев И.С., Валетова Н.Б., Москалев М.В., Гришин Д.Ф. // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 4. С. 556-561.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-03-00100) и Аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы».

## ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА В ФЕНИЛВИНИЛИДЕН И БЕНЗИЛИДЕНКЕТЕН НА МАРГАНЦЕВОМ И МАРГАНЕЦ-ЖЕЛЕЗНОМ ЦЕНТРАХ

*Верпекин В.В., Чудин О.С., Антонова А.Б.*

*Институт химии и химической технологии СО РАН*

*vvv@sany-ok.ru*

Ацетилен-винилиденовая перегруппировка, происходящая на металлическом центре в мягких условиях, является общим методом синтеза винилиденовых комплексов переходных металлов [1]. Фенилвинилиденовый комплекс  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{CHPh}$  (**1**) получен из фенилацетиленом и  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$  согласно Схеме 1 [2, 3].

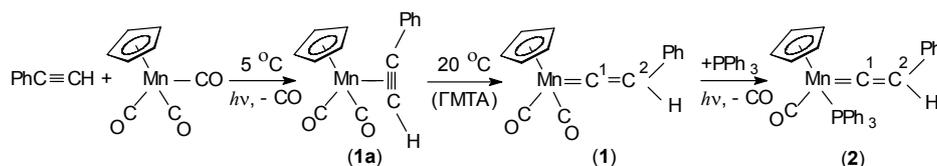


Схема 1.

Реакции карбонилирования винилиденовых лигандов представлены редкими примерами [1]. В то же время они представляют практический интерес, поскольку металлоорганические соединения, участвующие в подобных реакциях, рассматриваются как модели возможных интермедиатов в процессах Фишера-Тропша.

Первым примером карбонилирования винилиденового лиганда было присоединение одной из групп CO фрагмента  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$  к винилиденовому атому  $\text{C}^1$  в ходе реакции между  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{C}^2\text{HPh}$  (**1**) и  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , приводящей к  $\eta^4\text{-}\{\text{C}[\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}](\text{CO})\text{CHPh}\}\text{Fe}(\text{CO})_3$  (**3**) [4] (Схема 2).

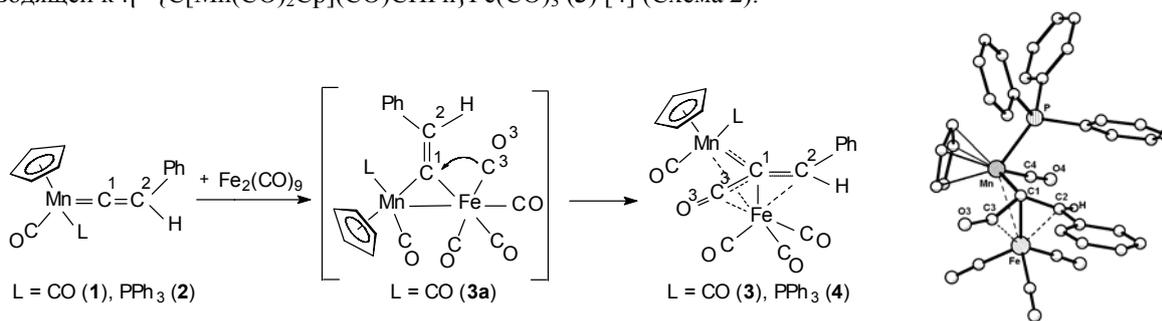


Схема 2.

Рис. 1. Молекулярная структура комплекса **4** [5].

Присоединением фрагмента  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$  к  $\text{Cp}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Mn}=\text{C}=\text{CHPh}$  (**2**) нами получен новый комплекс  $\eta^4\text{-}\{\text{C}[\text{Mn}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Cp}](\text{CO})\text{CHPh}\}\text{Fe}(\text{CO})_3$  (**4**) [5]. Согласно данным РСА для комплексов **3** [4] и **4** (Рис. 1), фенилвинилиден  $\text{C}^1=\text{C}^2\text{HPh}$  превратился в бензилиденкетен  $[\text{PhC}^2\text{H}=\text{C}^1=\text{C}^3=\text{O}^3]$ , не существующий в свободном состоянии. Комплексы **3** и **4** являются гетерометаллическими аналогами триметиленметановых комплексов переходных металлов, таких как  $\eta^4\text{-}[\text{C}(\text{CH}_2)_3]\text{Fe}(\text{CO})_3$  [6] и  $\eta^4\text{-}[\text{C}(\text{CH}_2)_2(\text{CHPh})]\text{Fe}(\text{CO})_3$  [7], где роль двух метиленовых групп играют фрагменты  $[\text{Mn}(\text{CO})(\text{L})\text{Cp}]$  (L = CO или  $\text{PPh}_3$ ) и  $[\text{C}^3=\text{O}^3]$ , изоляльные метилены  $[\text{CH}_2]$ , а третьим заместителем при центральном атоме  $\text{C}^1$  служит фенилметилена  $[\text{C}_2\text{HPh}]$ .

ИК и ЯМР спектры **3** показывают, что две изомерные формы, "триметиленметановая" **3** и  $\mu$ -винилиденовая **3a**, могут существовать в растворах в равновесии. Напротив, комплекс **4** [5] существует как стабильная "триметиленметановая" форма и в кристаллах, и в растворах. Таким образом, карбонилирование винилидена, включенного в  $\text{Cp}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Mn}=\text{C}=\text{CHPh}$  (**2**), приобретает необратимый характер.

Работа поддержана Красноярским Краевым Фондом науки (Грант 17G002), Президиумом Российской Академии наук (Проект № 18.18) и Грантом Лаврентьевского конкурса молодежных проектов СО РАН.

[1] A.B. Antonova, *Coord. Chem. Rev.*, 2007, **251**, 1521-1560.

[2] A.N. Nesmeyanov, G.G. Aleksandrov, A.B. Antonova, K.N. Anisimov, N.E. Kolobova, Yu.T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.*, 1976, **110**, C36-C38.

[3] A.B. Antonova, N.E. Kolobova, P.V. Petrovsky, B.V. Lokshin, N.S. Obezyuk, *J. Organomet. Chem.*, 1977, **137**, 55-67.

[4] V.G. Andrianov, Yu.T. Struchkov, N.E. Kolobova, A.B. Antonova, N.S. Obezyuk, *J. Organomet. Chem.*, 1976, **122**, C33-C36.

[5] A.B. Antonova, O.S. Chudin, A.D. Vasiliev, V.V. Verpekin, W.A. Sokolenko, *J. Organomet. Chem.*, in press.

[6] A. Almenningen, A. Haaland, K. Wahl, *Acta Chem. Scand.*, 1969, **23**, 1145.

[7] M.R. Churchill, K. Gold, *Inorg. Chem.*, 1969, **8**, 401.

## ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРЕНИЯ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ КОБАЛЬТА(III) И ХРОМА(III) В СМЕСЯХ ВОДА - Н-БУТАНОЛ

Вологдин Н.В., Феофанов Д.А., Фабинский П.В., Федоров В.А.

СибГТУ, г. Красноярск

chem@sibstu.kts.ru

Исследование структуры и свойств смешанных растворителей имеет большое практическое значение для теоретических аспектов разработки технологических процессов, так и для развития теории растворов. В этом направлении давно ведутся интенсивные работы, но растворы неэлектролитов, особенно в области низких температур и низкой концентрации органического компонента изучены недостаточно.

В данной работе исследовано поведение трис-ацетилацетонатов кобальта(III) (acacCo) и хрома(III) (acacCr) в водно – н-бутанольных растворителях при разных температурах и различном содержании спирта в составе смешанного растворителя. Комплексы, полученные по известной модифицированной методике [1]. Диапазон концентраций ограничен растворимостью бутанола-1 в воде. Растворимость изучали в диапазоне температур от 15 до 45°C. Измерения концентрации насыщенных растворов комплексов проводили прямым спектрофотометрическим методом [2, 3] на спектрофотометре СФ-26. Растворы термостатировали при интенсивном перемешивании в шейкере Elpan type 357, и контролировали по установлению равновесия между твердой и жидкой фазой.

Полученные результаты обрабатывали по уравнению вида:

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2;$$

Где  $x_1 - \Delta T/T$ ,  $y - \ln S$ ,  $a_2 - (\Delta T/T)^2$ . По коэффициентам этого уравнения рассчитывали термодинамические параметры процесса растворения ацетилацетонатов. Зависимость изменения энтальпии, энтропии, энергии Гиббса и адиабатической теплоемкости, в процессе растворения, от содержания спирта в растворе представлена в таблице .

Таблица – термодинамические параметры процесса растворения ацетилацетонатов кобальта и хрома

С моль/ литр	Co(acac) <sub>3</sub>				Cr(acac) <sub>3</sub>			
	ΔCp	ΔG	ΔH	ΔS	ΔCp	ΔG	ΔH	ΔS
0	0,41±0,06	13,8±0,1	-13,2±0,8	-26,9±0,8	1,01±0,04	14,5±0,1	-16,7±0,8	-31,2±0,8
0,1	0,39±0,05	13,7±0,1	-11,7±0,7	-25,4±0,7	0,82±0,06	14,3±0,1	-13,0±1,2	-27,3±1,2
0,2	0,30±0,05	13,6±0,1	-10,0±0,7	-23,5±0,7	0,81±0,04	14,2±0,1	-12,0±0,7	-26,2±0,7
0,3	0,25±0,03	13,5±0,1	-8,4±0,4	-21,9±0,4	0,59±0,03	14,0±0,1	-9,8±0,5	-23,7±0,5
0,4	0,37±0,05	13,4±0,1	-7,7±0,8	-21,1±0,9	0,55±0,01	13,8±0,1	-7,7±0,2	-21,5±0,2
0,5	0,45±0,04	13,3±0,1	-7,7±0,8	-21,0±0,8	0,65±0,03	13,6±0,1	-7,1±0,6	-20,7±0,6
0,6	0,35±0,03	13,2±0,1	-5,8±0,6	-19,0±0,6	0,79±0,05	13,6±0,1	-5,6±1,4	-19,2±1,5
0,75	0,41±0,01	13,0±0,1	-4,6±0,3	-17,6±0,3	0,67±0,06	13,3±0,1	-3,0±2,2	-16,4±2,2
0,8	0,48±0,03	13,0±0,1	-3,9±0,7	-16,9±0,7	0,63±0,08	13,3±0,1	-2,2±3,2	-15,5±3,2
0,9	0,36±0,04	12,9±0,1	-1,9±1,3	-14,8±1,3	0,31±0,05	13,1±0,1	0,01±0,00	-13,0±17,2
10,9	0,06±0,52	9,8±0,1	23,9±2,0	14,1±2,1	0,42±0,13	9,2±0,1	31,1±1,1	21,9±1,2

1. Брауэр Г., Вайгель Х., Кюнль У., и др. Руководство по неорганическому синтезу. М.: Мир. 1986. Том 5. С. 1622.

2. Нефедов А.А., Тарасова А.В., Федоров В.А. // Журн. неорган. химии. 2003. Т.48. №4. С. 677.

3. Федоров В.А., Тетенкова Е.В., Фабинский П.В. и др. // Журн. общ. химии. 2008. Т.78. №5. С. 734.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ РЕАКТИВОВ РЕФОРМАТСКОГО С 2-АРИЛМЕТИЛЕН-3,4-ДИГИДРОНАФТАЛИН- 1(2H)-ОНАМИ

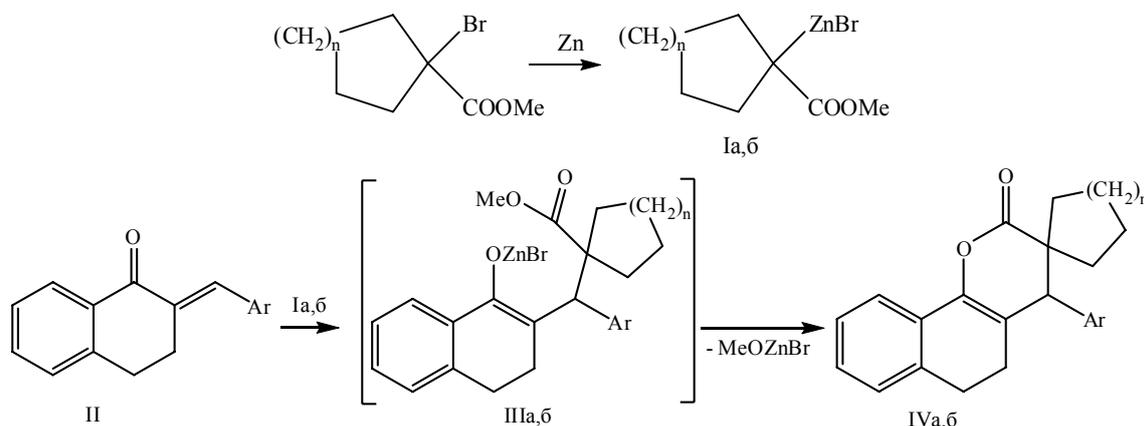
*Гаврилов А.Г., Кириллов Н.Ф.*

*Пермский государственный университет, Пермь, Россия*

*kirillov@psu.ru*

Соединения, содержащие пираноновый фрагмент, обладают различной биологической активностью [1]. Ранее было установлено, что реактивы Реформатского, полученные из метиловых эфиров 1-бромциклоалканкарбоновых кислот и цинка, реагируют с непредельными кетонами с образованием замещенных спироциклопиранионов [2,3]. Нами было изучено взаимодействие реактивов Реформатского (Ia,б) с 2-арилметилден-3,4-дигидронафталин-1(2H)-онами (II).

Как показали наши исследования, реактивы Реформатского (Ia,б) присоединяются к фрагменту C=C-C=O соединений II в положении 1 – 4 с образованием бромцикло-енолятов (IIIa,б), которые в ходе реакции циклизуются с выделением бромциклометилата. В результате реакции с выходом 60 - 80% были выделены соответствующие 4-арил-5,6-дигидроспиро[бензо[h]хромен-3,1'-циклопентан]-2(4H)-оны (IVa) и 4-арил-5,6-дигидроспиро[бензо[h]хромен-3,1'-циклогексан]-2(4H)-оны (IVб).



Строение полученных соединений (IVa, б) подтверждено данными ИК и ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии. В ИК спектрах присутствуют характерные полосы поглощения в области  $1680 - 1695 \text{ см}^{-1}$ , принадлежащие C=C связям, и в области  $1750 - 1760 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие карбонилам лактонных групп. Наиболее характерной особенностью спектров ЯМР  $^1\text{H}$  является присутствие синглетов в области 3.02 – 3.21 м. д., принадлежащих метиновым протонам C $^4\text{H}$ , и двух мультиплетов неэквивалентных метиленовых протонов C $^5\text{H}_2$ , C $^6\text{H}_2$  хроменового цикла в области 2.2 – 2.4 и 2.7 – 2.9 м. д.

1. Katritzky A., Ramsden Ch., Scriven E., Taylor R. Comprehensive heterocyclic Chemistry III. Hardbound. Elsevier. 2008. V. 7. P. 707 – 716.
2. Кириллов Н.Ф., Гаврилов А.Г. ЖОХ. 2008. Т. 78. Вып. 7. С. 1189 – 1191.
3. Кириллов Н.Ф., Гаврилов А.Г. ЖОрХ. 2008. Т. 44. Вып. 7. С. 975 – 976.

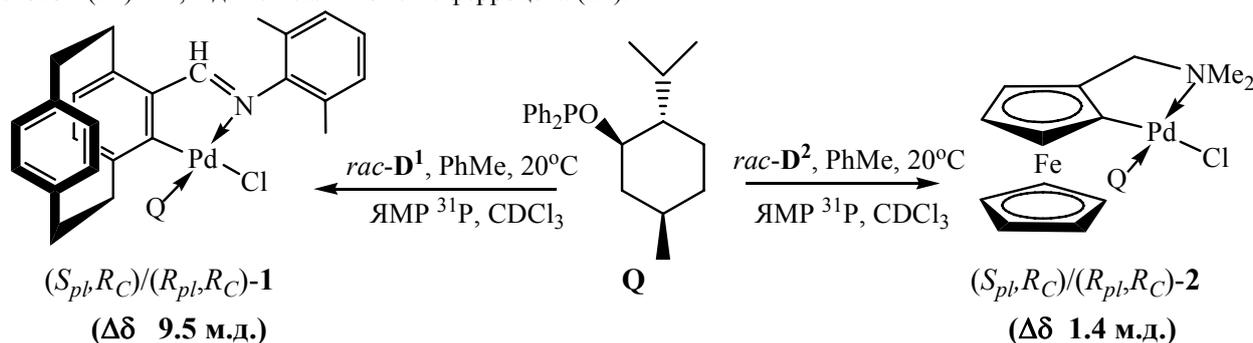
## НОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНАНТИОМЕРНОЙ ЧИСТОТЫ CN-ПАЛЛАДАЦИКЛОВ

Горунова О.Н.,<sup>1</sup> Турубанова Е.И.,<sup>2</sup> Зыков П.А.,<sup>1</sup> Ливанцов М.В.,<sup>2</sup> Гришин Ю.К.,<sup>2</sup>  
Кочетков К.А.,<sup>1</sup> Дунина В.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> - Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,  
Москва, Российская Федерация

<sup>2</sup> - Химический факультет Московского Государственного университета им. М.В. Ломоносова,  
Москва, Российская Федерация  
olg111@yandex.ru

Энантиомерно чистые CN-палладациклы нашли широкое применение в качестве реагентов для хирального распознавания. Они используются для разделения энантиомеров, для определения энантиомерной чистоты и абсолютной конфигурации различных субстратов, в качестве матриц для стехиометрического и каталитического асимметрического синтеза. Поэтому проблема определения энантиомерной чистоты (ЭЧ) CN-палладациклов особенно актуальна. Использование для этих целей спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H достаточно проблематично в случае структур с усложненным углеродным скелетом, а оптические методы определения ЭЧ крайне ненадежны и неприемлемы для контроля энантиомерного состава *in situ*. Поэтому нас привлекла идея применения спектроскопии ЯМР <sup>31</sup>P для решения этой аналитической задачи. Для ее реализации мы остановились на использовании в качестве хирального дериватизирующего агента известного фосфинита (1*R*,2*S*,5*R*)-MenthOPPh<sub>2</sub> (**Q**), производного доступного природного терпена (1*R*,2*S*,5*R*)-ментола. Возможности нового метода проиллюстрированы на примере планарно хиральных димерных циклопалладируемых производных имида с [2.2]парацикофановым остовом (**D**<sup>1</sup>) и *N,N*-диметиламинометилферроцена (**D**<sup>2</sup>):



Хиральная дериватизация рацемических и оптически активных димеров **D**<sup>1</sup> и **D**<sup>2</sup> фосфинитом (*R*<sub>C</sub>)-**Q** проводилась *in situ* стандартной реакцией раскрытия μ-хлоридных мостиков. Присутствие в спектре фосфинитного производного оптически активного CN-димера (*S*<sub>pb</sub>,*S*<sub>pl</sub>)-**1** только одного сигнала однозначно подтверждает его полную энантиомерную чистоту (> 98 %*ee*), а наличие в спектре ЯМР <sup>31</sup>P двух сигналов для аналогичных диастереомерных производных (*S*<sub>pb</sub>,*R*<sub>C</sub>)/(*R*<sub>pl</sub>,*R*<sub>C</sub>)-**2** с соотношением интегральных интенсивностей 95.5 и 4.5 позволяет корректно определить энантиомерный состав (91% *ee*) скалемического CN-димера (*S*<sub>pb</sub>,*S*<sub>pl</sub>)-**2**, полученного асимметрическим синтезом по методу Соколова.[1]

Преимущества этого метода несомненны: (i) диастереомерные фосфинитные аддукты **1** и **2** образуются количественно *in situ* при комнатной температуре; (ii) *транс*(*P,N*)-координация лиганда (*R*<sub>C</sub>)-**Q** с CN-палладациклами осуществляется региоспецифично; (iii) прочная координация фосфинита (*R*<sub>C</sub>)-**Q** исключает осложнения от динамических процессов; (iv) дисперсия сигналов диастереомерных аддуктов (*S*<sub>pb</sub>,*R*<sub>C</sub>)/(*R*<sub>pl</sub>,*R*<sub>C</sub>)-**1** и (*S*<sub>pb</sub>,*R*<sub>C</sub>)/(*R*<sub>pl</sub>,*R*<sub>C</sub>)-**2**, полученных из димеров *rac*-**D**<sup>1</sup> (Δδ 9.5 м.д.) и *rac*-**D**<sup>2</sup> (Δδ 1.4 м.д.) обеспечивает корректное определение энантиомерного состава этих CN-палладациклов; (v) разработанный нами метод универсален и применим к любым палладациклам CN-типа.

Таким образом, нами разработан удобный и универсальный способ привлечения спектроскопии ЯМР <sup>31</sup>P для определения энантиомерного состава CN-палладациклов, основанный на использовании в качестве хирального дериватизирующего агента фосфинита (*R*<sub>C</sub>)-MenthOPPh<sub>2</sub>, легко доступного из природного спирта – (*R*<sub>C</sub>)-ментола.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РАН, грант ОХНМ-1.

[1]. V.I. Sokolov, L.L. Troitskaya. *Chimia*, **1978**, 32, 122.

## НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ ГУАНИДИНОВ К НИТРИЛЬНЫМ ЛИГАНДАМ В КОМПЛЕКСАХ ПЛАТИНЫ

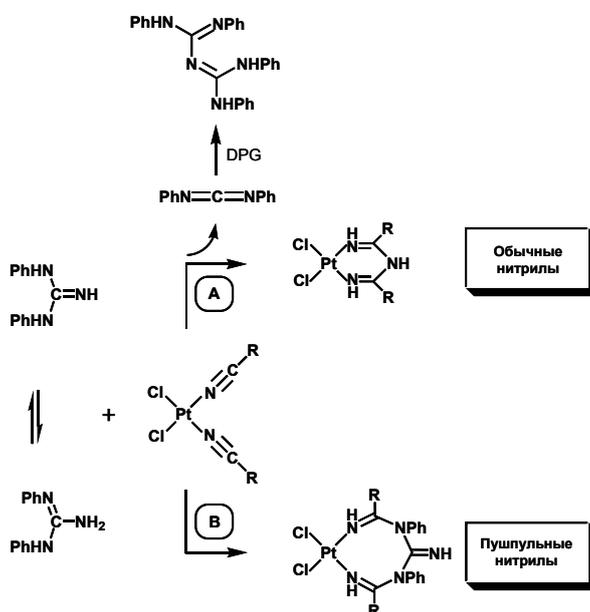
*Гущин П.В.,<sup>1</sup> Бокач Н.А.,<sup>1</sup> Грибанов А.В.,<sup>2</sup> Кукушкин В.Ю.<sup>1</sup>*

*1 - Санкт-Петербургский государственный университет, Химический факультет*

*2 - Институт высокомолекулярных соединений РАН, 199004, Санкт-Петербург, В. О. Большой пр. 31  
p\_v\_gushchin@mail.ru*

Металлопротированные реакции находят широкое применение как в препаративной химии, так и в промышленности, являясь ключевыми в процессах металлокомплексного катализа. В частности, процессы с участием органонитрилов приводят к получению целого ряда практически значимых веществ, выпускаемых во всем мире миллионами тонн в год, таких как акриламид и фталоцианины, а также веществ, имеющих биологическую и фармакологическую значимость, таких как никотинамид и S-(+)-ибупрофен.

В докладе рассматриваются реакции нитрилов, активированных координацией к платине(II и IV), с такими специфическими имидами  $\text{HN}=\text{CR}_n$  как гуанидины ( $\text{R}_n = (\text{NMe}_2)_2, (\text{NHPh})_2$ ) [1,2]. Будут показаны закономерности и специфика реакций нуклеофильного присоединения гуанидинов к металлоактивированным нитрилам.



Будет рассматриваться промотирующая роль платины в реакции присоединения гуанидинов к координированным нитрилам. Будет обсуждаться влияние степени окисления металлоцентра на направление процесса нуклеофильного присоединения гуанидинов к нитрилам; эти работы осуществлены на примере реакции 1,1,3,3-тетраметилгуанидина  $\text{HN}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$  (TMG) и 1,3-дифенилгуанидина  $\text{HN}=\text{C}(\text{NHPh})_2$  (DPG) с нитрильными комплексами платины(II) и платины(IV). Будет уделено отдельное внимание влиянию таких факторов как природа гуанидина и роль заместителя при тройной связи  $\text{C}\equiv\text{N}$  нитрильного лиганда на направление платина-протированной реакции нуклеофильного присоединения гуанидинов к нитрилам. Будет отмечено, что металлопротированные превращения функционализированных органонитрилов позволяют получать соединения, обладающие значимыми люминесцентными свойствами. Работы в этом направлении дают возможность детально исследовать металлопрототируемую конверсию нитрилов и расширяют возможности для синтеза новых координационных соединений с заданной функциональностью. Будут показаны новые типы реакционной способности координированных нитрилов в реакции с гуанидинами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 08-03-12027-офи), Правительства Санкт-Петербурга (грант для молодых ученых 2.5/21-04/003-2009), а также Президента РФ (премия для поддержки молодых ученых 2009 г., грант № МК-643.2009.3).

1. P.V. Gushchin, M.R. Tyan, N.A. Bokach, M.D. Revenco, M. Haukka, M.-J. Wang, C.-H. Lai, P.-T. Chou, V.Yu. Kukushkin // *Inorganic Chemistry*. 2009. Vol. 47. № 24. P. 11487–11500.
2. P.V. Gushchin, N.A. Bokach, K.V. Luzyanin, A.A. Nazarov, M. Haukka, V.Yu. Kukushkin // *Inorganic Chemistry*. 2007. Vol. 46. № 5. P. 1684–1693.

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ МЕДИ С ГУМУСОВЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

*Дину М.И.*

*Институт Водных Проблем, Москва, Россия  
marinadinu@rambler.ru*

Гумусовые вещества (ГВ) относятся к органическим объектам стохастического характера, наряду с такими классами соединения как, например, нефть, лигнин.[4]

По своей химической природе это рандомизованные полимеры ароматических оксиполикарбоновых кислот [4,5] Благодаря специфическому строению — гидрофобному ароматическому каркасу и богатству функциональными группами — гумусовые вещества проявляют макролигандные свойства. Они образуют комплексы с ионами металлов [5], что определяет, по Д. И. Орлову [3], их протекторные свойства в биосфере: связывая экотоксиканты в комплексы, гумусовые кислоты снижают их биодоступность. И.В. Перминова [4] и др. ученые [5] на этом основании, рассматривают данные вещества, как перспективный класс соединений для получения детоксирующих агентов, природного происхождения.

В связи с чем, чрезвычайно важно изучение процессов комплексообразования гумусовых веществ с металлами различными физико-химическими методами. Целью проводимой работы являлось определение констант устойчивости комплексов Cu-ГВ полярографическими и потенциметрическими методами.

Выделение гумусовых веществ осуществлялось по методике Д.С. Орлова.[3] Для вольтамперометрического анализа концентрация металла во всех растворах оставалась постоянной и составляла 0,0007 мг/л. Концентрация гумусовых веществ менялась от 2 мгО/л до 50 мгО/л. При потенциметрическом исследовании концентрация металла составляла 0,4 мг/л, количества ГВ 30 мгО/л и 100 мгО/л.

Вольтамперометрический анализ проводился на приборе ТА-4 по методу добавок, благодаря чему фиксировалось полное восстановления металла, связанного в комплекс. Потенциметрический анализ проводился на рН-метре марки АНИОН 4100.

Расчет константы устойчивости комплексов полярографическим методом осуществлялся по методике из работы Я. Инцеди [2] на основании сдвига потенциала полувольты, для расчета по результатам потенциометрии использовался метод Бьеррума .[2]

Основные результаты исследования представлены в таблице 1.

Таблица 1. Константы устойчивости комплексов меди с гумусовыми веществами степной зоны

Метод исследования	Количество лиганд	pK
потенциометрия	1	9,86
вольтамперометрия	1,03	9,7

По результатам исследования можно говорить о достаточно высокой степени связывания ионов меди с гумусовыми веществами. Предположительно, образование связи Cu-ГВ происходит через кислород-, азот-, серосодержащие фрагменты гумусовых соединений. На что указывает значительное снижение интенсивности ИК-спектров кислородсодержащих и азотсодержащих групп и незначительное снижение интенсивности спектров для серосодержащих фрагментов, при спектрометрическом анализе качественного состава ГВ, без соответствующей соли меди и с добавленным раствором соли. [1]

1. Дину М.И. Сопоставление комплексообразующих способностей фульвокислот, гуминовых кислот и гиметомелановых кислот//Материалы «IX Молодежная конференция по органической химии». Екатеринбург, 2008, С. 95-99
2. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. М., 1979, 376 с.
3. Орлов Д.С. Химия почв. М., 1985. 376 с.
4. Перминова И.В., Данченко Н.Н. др. Детоксикация тяжелых металлов, полиароматических углеводородов и пестицидов гумусовыми веществами в водах и почвах//Материалы международного конгресса «Вода: экология и технология», Москва, 1994 С. 1136-1143
5. Тюрин И.В. Органическое вещество почв и его роль. М., 1965. 319 с

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛАНАРНЫХ БИЯДЕРНЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ, ОБЛАДАЮЩИХ РАСШИРЕННОЙ СИСТЕМОЙ $\pi$ -ЭЛЕКТРОННОГО СОПРЯЖЕНИЯ

*Дубинина Т.В.,<sup>1</sup> Борисова Н.Е.,<sup>2</sup> Трашин С.А.,<sup>1</sup> Томилова Л.Г.<sup>2</sup>*

*1 - Институт физиологически активных веществ Российской академии наук, Российская Федерация,  
142432 Черноголовка Московской обл., Северный пр-д, 1*

*2 - Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет,  
Российская Федерация, 119992 Москва, Ленинские горы  
dubinina.t.vid@gmail.com*

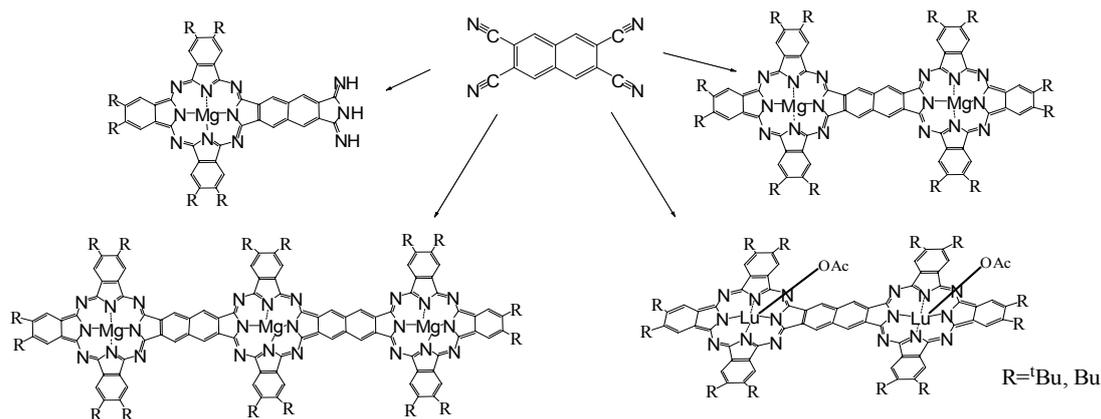
В работе представлены синтез и исследование строения и свойств новых планарных биядерных фталоцианинов, обладающих расширенной системой  $\pi$ -электронного сопряжения как за счет нафталинового мостика, так и за счет периферической системы, что обуславливает поглощение данного класса соединений в ближней ИК области. Это открывает возможность их использования в качестве твердофазных и жидкофазных ИК-светофильтров, а также ИК-меток.

Синтезированы магниевые комплексы бутил- и *трет*-бутилзамещенных планарных биядерных фталоцианинов, сочлененных общим нафталиновым мостиком. Выделены и охарактеризованы неописанные ранее триядерный фталоцианиновый комплекс и несимметричнозамещенный фталоцианин состава  $A_3B$ . Исследования триядерного фталоцианинового комплекса с помощью просвечивающей электронной микроскопии показали образование в растворе наночастиц со средним размером 30 нм.

Взаимодействием синтезированных биядерных магниевых комплексов с серной кислотой получены свободные фталоцианиновые лиганды. На их основе металлизацией ацетатами соответствующих металлов синтезирован ряд фталоцианиновых комплексов РЗЭ с практически количественными выходами.

Также были синтезированы представители нового типа биядерных нафталоцианиновых комплексов, сочлененных общими бензольным или нафталиновым мостиками.

Обнаружено, что все синтезированные биядерные фталоцианины обладают интенсивным поглощением в ближней ИК области, достигающим 958 нм в случае биядерного нафталоцианина магния, сочлененного бензольным кольцом. Для однозначного отнесения полос поглощения в ЭСП, были изучены спектры люминесценции и показано наличие расщепления Q-полосы.



Исследованы нелинейно-оптические свойства синтезированных фталоцианиновых комплексов, при этом оказалось, что наибольшее значение отклика проявляет несимметричнозамещенный фталоцианин состава  $A_3B$ .

Были подобраны оптимальные условия ЯМР эксперимента, за счет добавления этиленгликоля, в качестве координирующего агента, приводящего к дезагрегации комплексов.

Впервые проведено исследование электрохимических и спектроскопических свойств биядерных фталоцианинов планарного строения, сочлененных общим нафталиновым мостиком. Наряду с термодинамической обратимостью процессов окисления, обнаружены существенные кинетические затруднения при восстановлении окисленной формы.

Полученные соединения охарактеризованы данными ИК, ЯМР, ЭСП и масс-спектрометрии.

## КООРДИНАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ 1,3-ФЕНИЛ-5-(БЕНЗТИАЗОЛ-2-ИЛ)ФОРМАЗАНА С ИОНАМИ ПАЛЛАДИЯ(II)

*Зайдман А.В.,<sup>1</sup> Резинских З.Г.,<sup>1</sup> Первова И.Г.,<sup>1</sup> Слепухин П.А.,<sup>2</sup> Липунов И.Н.<sup>1</sup>*

*1 - Уральский государственный лесотехнический университет*

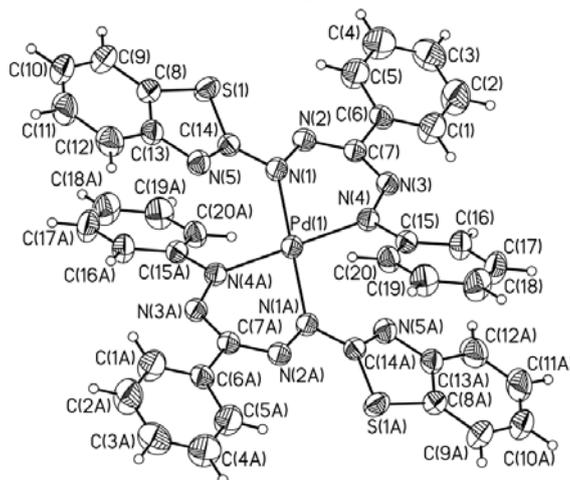
*2 - Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН*

*Zaidman@yandex.ru*

Координационные соединения палладия, полученные на основе органических лигандов, широко используются в качестве ИК-светофильтров, эффективных катализаторов различных реакций, фото- и термочувствительных элементов, а также играют особую роль при протекании ряда биологически важных процессов. Практическое применение металлокомплексов определяется их пространственным строением, обусловленным координационными возможностями органических лигандов, методом и условиями синтеза металлхелатов.

Известно, что формазаны, являясь амбидентными лигандами с несколькими донорными центрами, в зависимости от заданных условий могут образовывать металлхелаты с различными физико-химическими свойствами и геометрией координационного узла.

В данной работе впервые установлено поведение 1,3-дифенил-5-(бензтиазол-2-ил)формазана как бидентатного лиганда при синтезе моноядерного комплекса Pd(II) состава  $L_2Pd$  методом медленной диффузии. Координационное окружение атома палладия – искаженное квадратное. Лиганды образуют два шестичленных хелатных цикла с участием атомов азота N1, N4 формазанового фрагмента, атомы азота и серы гетероциклического фрагмента в комплексообразовании участия не принимают.



Общий вид структуры 1,3-дифенил-5-(бензтиазол-2-ил)формазаната палладия (II) в тепловых эллипсоидах 50 % вероятности. Индексом «А» отмечены симметрически эквивалентные атомы.

Однако при взаимодействии 1,3-дифенил-5-(бензтиазол-2-ил)формазаната палладия с аммиаком был получен биядерный комплекс – дихлоробис[1,3-дифенил-5-(бензтиазол-2-ил)формазанат]дипалладия(II) [1]. Атом палладия координирован по вершинам искажённой квадратной пирамиды со вторым атомом палладия в аксиальной позиции. В этом случае для 1,3-дифенил-5-(бензтиазол-2-ил)формазана характерно поведение как тридентатного лиганда, причем основание пирамиды образовано атомами N1, N4 формазанового фрагмента одной молекулы лиганда, атомом азота бензтиазольного фрагмента второго лиганда и атомом хлора с реализацией пяти- и шестичленного металлоцикла. Металлоформазановый цикл находится в нетипичной для сопряжённых систем хелатов конформации конвертов.

[1] Липунова Г.Н., Резинских З.Г., Маслакова Т.И. // Коорд. химия. 2009. Т.35. №3. С.217.

*Работа выполнена по заданию Министерства образования и науки РФ на проведение научных исследований по теме 1.2.06.*

## ПОЛУЧЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ С КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

*Золотарева Н.В., Семенов В.В.*

*Учреждение Российской академии наук Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева  
РАН, Нижний Новгород, Россия  
natkamel@yandex.ru*

$\beta$ -Дикетоны представляют собой один из немногих классов органических соединений, способных обеспечивать производным редкоземельных металлов целый комплекс полезных качеств, таких как летучесть, устойчивость на воздухе, растворимость в органических средах. Комплексы с  $\beta$ -дикетонами и их производными широко используются при создании лазерных систем, органических светоизлучающих диодов, волоконно-оптических линий связи, а также в иммунофлуоресцентном анализе. В свою очередь, кремнийорганические соединения обладают термической, фотолитической устойчивостью, прозрачностью, гидрофобностью. Перечисленные свойства могут передаваться комплексам лантаноидов, содержащим кремнийорганические лиганды. В связи с этим цель работы заключалась в нахождении способов синтеза соединений, имеющих в молекуле и бэта-дикетонную и кремнийорганическую группы. Новый лиганд I получен путем гидросилилирования аллилпроизводного  $\beta$ -дикетона триэтоксисиланом в присутствии катализатора Спайера. Лиганды II – V, относящиеся к классу  $\beta$ -дикетонов, иминенолов и енаминкетонов, синтезированы из ацетилацетона и кремнийорганических аминов  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OR})_3$ , ( $\text{R} = \text{Et}, \text{SiMe}_3$ ) или изоцианата  $\text{O}=\text{C}=\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OEt})_3$ . Лиганд III, содержащий объемистую силоксановую группу, стабилизирует комплексы и способствует хорошей совмещаемости их с полидиметилсилоксановыми каучуками. На их основе получены координационные соединения европия, тербия и эрбия. Используя процессы золь-гель химии были найдены условия формирования из них прозрачных пленок и стекол, исследованы люминесцентные свойства полученных органо-неорганических веществ.

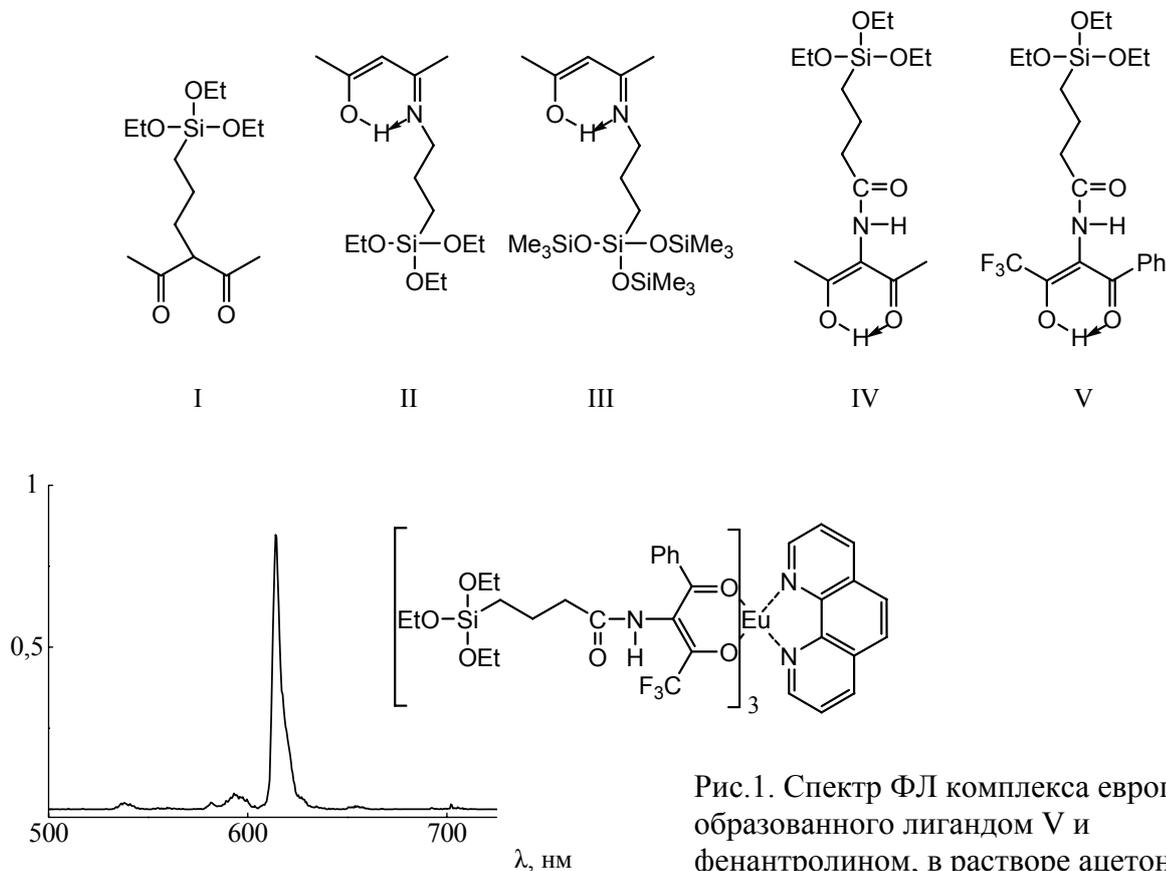


Рис. 1. Спектр ФЛ комплекса европия, образованного лигандом V и фенантролином, в растворе ацетонитрила,  $C = 2 \cdot 10^{-6}$  М.

## НАНОРАЗМЕРНЫЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРЫ ХЛОРИДОВ МОЛИБДЕНА –АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ АЦЕТИЛЕНА

Ильин Е.Г.,<sup>1</sup> Паршаков А.С.,<sup>1</sup> Ротов А.В.,<sup>1</sup> Минин В.В.,<sup>1</sup> Буряк А.К.,<sup>2</sup> Кочубей Д.И.<sup>3</sup>

1 - Институт общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова РАН, Москва

2 - Институт физической химии и электрохимии им. А. В.Фрумкина РАН, Москва

3 - Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

*tant\_nb@list.ru*

Высшие галогениды молибдена и вольфрама являются эффективными катализаторами полимеризации ацетилена [1] и циклической и линейной олигомеризации ацетиленовых соединений [2]. Сведения относительно состава и строения каталитически активных комплексов этих реакций, ограничены.

В представленной работе методами химического и физико-химического анализа – РФА, масс-спектрометрии (MALDI – TOF – MS), EXAFS, ЭПР, ЯМР, ИК-, Раман-спектроскопии и атомно - силовой микроскопии изучены продукты взаимодействия  $\text{MoCl}_5$  с ацетиленом в бензоле и толуоле.

Образующиеся вещества близки по составу к  $\text{MoCl}_{1,9\pm 0,1}(\text{C}_{30\pm 1}\text{H}_{30\pm 1})$  и представляют собой нерастворимые в воде и основных органических растворителях, парамагнитные, нестабильные на воздухе мелкодисперсные чёрные порошки, устойчивые в вакууме и инертной атмосфере до 350°C .

Наиболее интенсивные линии в масс-спектре отвечают отрицательным ионам с отношением  $m/z = 2158$  и 2271, что свидетельствует о присутствии в веществе крупных ассоциатов. В EXAFS–спектре координационного окружения молибдена наблюдаются расстояния Mo-C, Mo-Cl и два чётко выраженных расстояния Mo-Mo, что указывает на образование металлоорганического кластера хлорида молибдена. Учитывая отношение  $\text{Cl}:\text{Mo} \leq 2$  и данные масс-спектрометрии кластеру может отвечать состав  $[\text{Mo}_{13}\text{Cl}_{24}(\text{C}_{13}\text{H}_{10})]^-$ . Наблюдаемое необычно короткое расстояние молибден-углерод - 1,71 Å указывает на образование связи повышенной кратности и подтверждает определяющую роль металлокарбеновых фрагментов в процессе каталитической полимеризации ацетилена с участием галогенидов молибдена и вольфрама [3].

По данным ЯМР-<sup>13</sup>C, ЭПР, ИК- и Раман-спектроскопии установлено, что органическая часть вещества - полиацетилен транс-трансoidalной структуры.

На основании результатов исследования сделано заключение о том, что выделенные вещества представляют собой органо-неорганические композиты-наноразмерные металлоорганические каталитически активные кластеры хлоридов молибдена в транс-полиацетиленовой матрице. Предполагаемое строение кластера молибдена обсуждается.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН, программа «Разработка методов получения химических веществ и материалов».

1.Voronkov M.G., Pukhnarevich V.B., Sushchinskaya S.P., Annenkova V.Z. Annenkova V.M. and Andreeva N.J., Polym.Sci., Polym. Chem. Edn., 18, 53, 1980.

2. Masuda T., Yun-Xiang Deng and Higashimura T., Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, 2798, 1983.

3. Тёмкин О.Н., Соровский образ. ж., 2001, т.7, №6, с. 32-41.

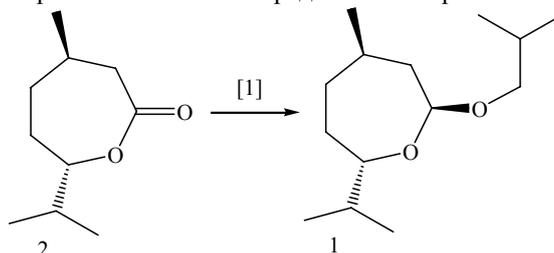
## НОВАЯ РЕАКЦИЯ В ХИМИИ АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Ишмуратов Г.Ю.,<sup>1</sup> Выдрина В.А.,<sup>1</sup> Яковлева М.П.,<sup>1</sup> Валева Э.Ф.,<sup>1</sup> Муслухов Р.Р.,<sup>1</sup> Толстиков Г.А.<sup>2</sup>

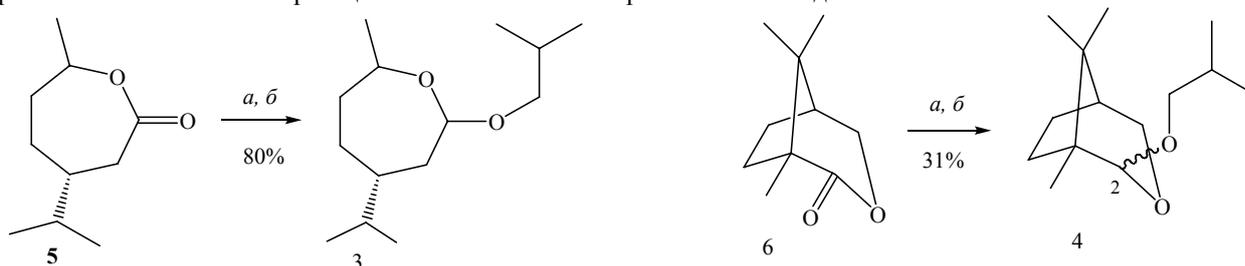
1 - Учреждение Российской академии наук Институт органической химии Уфимского научного центра РАН

2 - Учреждение Российской академии Новосибирский институт органической химии им. Н.Н.Ворожцова СО РАН  
insect@anrb.ru

Ранее нами сообщалось о синтезе стереоизомерно чистого *O*-изобутил-производного ментолактола (**1**) при низкотемпературной (-70°C) обработке двукратным (и более) мольным количеством диизобутилалюминийгидрида (-)-ментолактона (**2**) в хлористом метиле и предлагалась вероятная схема его образования [1].



В данном сообщении нами демонстрируются новые примеры синтеза *O*-изобутильных производных лактолов (**3** и **4**) исходя из карвоментолактона (**5**) и β-камфолида (**6**) в аналогичных условиях. Это дает основание утверждать о необычном поведении диизобутилалюминийгидрида с семичленными лактонами в хлористом метиле в новой реакции в химии алюминийорганических соединений.



Реагенты: *a* –  $\geq 2$  экв. ДИБАГ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , -70°C; *б* –  $\text{H}_2\text{O}$

Следует отметить, что при использовании традиционных растворителей (толуол, ТГФ) для низкотемпературного (-70°C) гидридного восстановления лактонов (**II**, **V**, **VI**) количественно образуются соответствующие лактолы.

1. Ишмуратов Г.Ю., Яковлева М.П., Выдрина В.А., Хасанова Э.Ф., Муслухов Р.Р., Ишмуратова Н.М., Толстиков Г.А. *Химия растительного сырья*. 2007, 23.

## МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ И БИОГЕОХИМИЧЕСКИЙ КРУГОВОРОТ ЭЛЕМЕНТОВ: N, Fe, Mn и P

Карпенко Е.В.,<sup>1</sup> Карпенко В.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>СПбГАУ, <sup>2</sup>ООО «Агроэкос»; E-mail: vkarpenko@mail.ru.

В феномене круговорота веществ в природе биогеохимические циклы азота, железа, марганца и фосфора (N, Fe, Mn, P) рассматриваются каждый в отдельном цикле. При этом, в основном уделяют внимание циклу N, иногда P, и мало уделяется внимания циклам Fe и Mn. Биогеохимический цикл N рассматривается с позиций микробиологии: азотфиксация \ денитрификация. В цикле P резервуаром этого элемента считают горные породы, из которых он высвобождается в результате эрозии с дальнейшим смывом с осадками в озера, реки и, в конечном итоге, аккумуляцией в мировом океане. Возврат P в биогеохимический цикл рассматривают через трофические связи: морские осадки → рыбы → морские птицы → экскременты птиц → гуано.

Циклы Fe, Mn рассматривают с позиций микробиологии и химии органических соединений, как правило, через механизм образования железо-марганцевых конкреций. Причем, образование железо-марганцевых конкреций изучают с позиций Ox/Red условий образования, моделируя условия в лаборатории.

Во всех отдельно изучаемых биогеохимических циклах N, Fe, Mn, P не отрицается участие живых организмов, а наоборот даже подчеркивается. Однако, из-за сложности химических, биохимических и биогеохимических механизмов подробно не рассматриваются.

В других областях естествознания – экология, почвоведение, микробиология, геоэкология, геология, изучается феномен образования *гуминовых веществ*. При этом, гуминовые вещества характеризуют через *гуминовые кислоты* (ГК). Показана значительная роль ГК в связывании тяжелых металлов (ТМ). Впервые *гуминовые кислоты* выделил Ф.Ахард (F.K. Ahard, 1786), обрабатывая щелочью торф. В результате такой обработки получился бурно-черный раствор. Добавив в раствор «купоросной кислоты» Ф.Ахард получил бурно-черный осадок, который после высушивания горел также хорошо, как торф. В течении 224-х летней истории изучения многих поколений ученых было показано огромное значение ГК в процессах почвообразования, сельском хозяйстве, биогеохимии, экологии, медицине, ветеринарии и других отраслях знаний. Но до сих пор выделяют ГК также, (или почти также) как это делал Ф. Ахард. Природные тела (торф, сапропель, морской ил, почвы, уголь) обрабатывают 0,1 М растворами NaOH, КОН или пирофосфатами этих солей и получают ГК.

Используя стандартные методологические подходы, принятые в органической химии (элементный анализ, ЯМР, ЭПР, МС, хромато-МС и др. дорогостоящие методы), пытаются вывести структурные формулы *гуминовых кислот*. Подразумевается, что их много, но все они устроены одинаково (несмотря на то, что выделяются из разных природных тел), хотя и имеют разные молекулярные массы (ММ). Предложено более десятка структурных формул, как правило, гипотетических. На наш взгляд, на сегодняшний день, стандартный методологический подход не принес никаких результатов из-за сложности изучаемого объекта. Стандартный методологический подход, принятый в органической химии и блестяще себя оправдавший, в этой отрасли знания, в применении к сложным объектам не даст результатов и в будущем.

Нами предложен молекулярно-генетический метод изучения феномена ГК, основанный на разработках, принятых в микробиологии, молекулярной биологии и генетике. В основе методики лежат способы выделения *дезоксирибонуклеиновой кислоты* (ДНК), основанной на работах следующих ученых: J. Marmur (1961), B. Hirt (1967), R.V. Sawula et. al.(1972), P.Querry (1973) и Dellaporta et.al.(1983). В качестве объекта исследований использовались пыльца растений и дерново-подзолистая тяжелосуглинистая почва. Так как содержание ДНК в пыльце растений изначально высокое, то на стадии «отработки» методики ДНК можно было наблюдать визуально. Это позволило корректировать все промежуточные операции ещё на стадии разработки методики. Степень очистки ДНК, выделенной из пыльцы растений, была удовлетворительной. В дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почве *гуминовые кислоты* (ГК) не были обнаружены. Вместо ГК выделялась ДНК почвы, белки щелочной природы, липидная и/или фосфолипидная фракция, фракция неразложившихся растительных остатков и остатки клеточных стенок грибов (определялись при микроскопировании), фракция «восков», фракция полифенольных соединений и мелкая фракция кремнезёма, составляющего материнскую породу. Содержание ДНК в почве составляло 12 – 15 % в расчете на абсолютно сухую навеску.

Таким образом, можно сделать однозначный вывод: в дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почве *гуминовых кислот* нет. Выделяется почвенная ДНК, которую лучше назвать *ГУМИНОВЫЕ НУКЛЕОПРОТЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ* (ГНПК). В работах с выделением ГК выделяются «тотальные» не очищенные ГНПК, представляющие комплекс: 1) ядерная часть ГК – ДНК растительных остатков и почвенных микроорганизмов; 2) ДНК в ядерной части окружено белками щелочной природы – 2-я, уже периферическая часть молекул; 3) на белках щелочной природы сорбируются полифенольные соединения. Строение ГНПК почвы точно копирует клеточное строение живых организмов (как прокариот, так и эукариот): 1) внутри ДНК; 2) ДНК окружено щелочными белками – гистонами (в терминологии генетиков); 3) «внеядерные» органеллы находящиеся в цитоплазме - (митохондрии, ЭПР, аппарат Гольджи, рибосомы, для растений - хлоропласты, вакуоль с полифенолами и др.). В гумусовом горизонте нашей планеты главным - определяющим компонентом являются *ГУМИНОВЫЕ НУКЛЕОПРОТЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ* (ГНПК) – ДНК, оставшаяся, после гибели флоры и фауны. Вероятно, такое же строение имеют и иные природные тела. Миграция элементов Fe, Mn, а также N и P, в основном определяется свойствами ГНПК.

## КИСЛОТНО-КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЕТРАЗОЛА С ГЕКСАКАРБОНИЛДИКОБАЛЬТПРОПАНОЛОМ

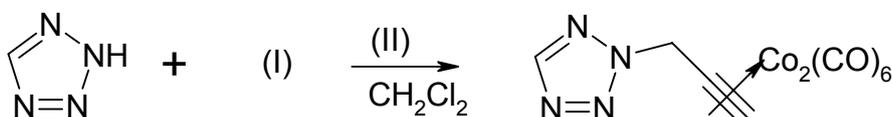
Карпов М.Г., Завгородний В.С.

Санкт-Петербургский Государственный Технологический институт (технический университет)  
Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, 26  
v.zavg@yandex.ru

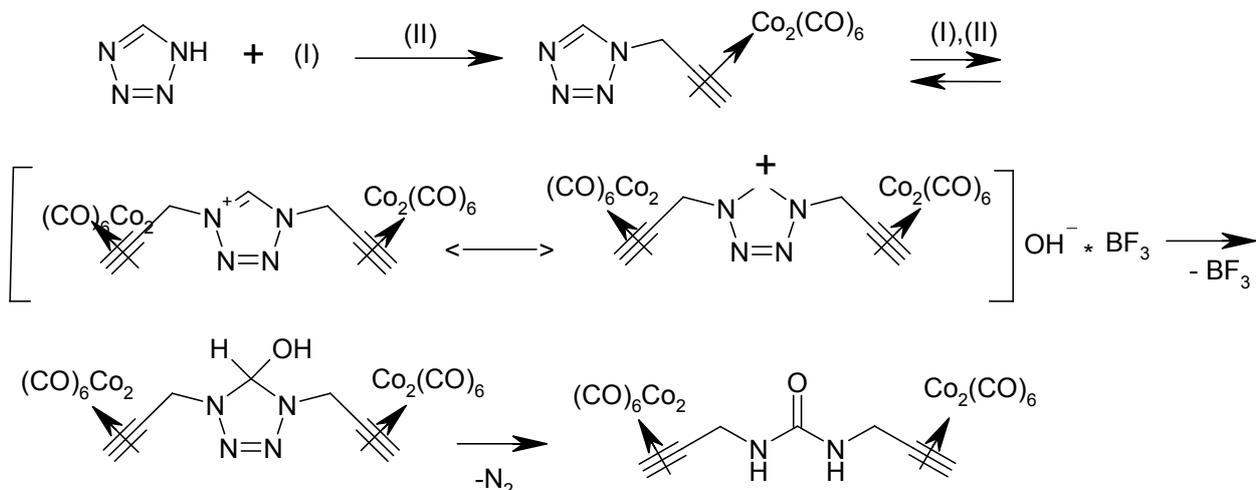
Гетероциклические ароматические соединения азота при действии кобальтпропаргилирующих агентов образуют продукты N- и C-замещения, в зависимости от числа гетероатомов и распределения электронной плотности в кольце. При этом кобальтпропаргильный заместитель проявляет о-эффект, препятствующий вступлению второй кобальтпропаргильной группы в соседнее положение кольца.

Мы обнаружили, что таутомеры тетразола, в виде которых он существует, реагируют с гексакарбонилдикоальтпропанолом (I) в присутствии этилэфирата трехфтористого бора (II) с образованием различающихся по природе конечных продуктов.

2-(N)H-таутомер образует продукт обычного замещения:



1-(N)H-таутомер в тех же условиях вступает в ряд превращений, последовательность которых может быть представлена схемой:



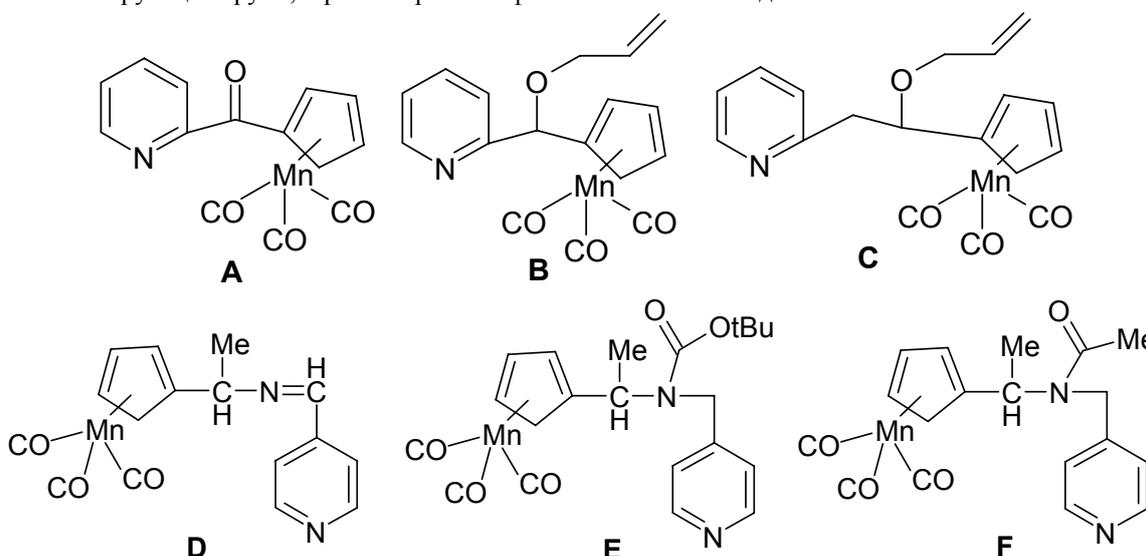
Объяснением такого различия в поведении двух таутомеров может являться возможность получающегося на первой стадии реакции кобальтпропаргильрованного 1-(N)H таутомера присоединять второй кобальтпропаргильный катион по 4-N атому (в соответствии с требованиями резонансной стабилизации) с последующим необратимым превращением образующейся соли в 5-гидрокси-1,4-бискобальтпропаргильрованный дигидротетразол. Особенностью этого процесса является распад дигидротетразольного кольца с выделением азота в мягких условиях и образованием бискобальтпропаргильрованной мочевины. Следует отметить, что сама мочевина не вступает в реакцию кобальтпропаргильрования.

## ФОТОХИМИЯ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МОНОЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИМАНТРЕНА

*Келбышева Е.С., Лойм Н.М., Езерницкая М.Г., Стрелкова Т.В., Борисов Ю.А., Телегина Л.Н.  
Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия  
Kellena80@mail.ru*

В настоящее время активно развивается область синтеза и исследования фотохромных систем, которые могут быть использованы для решения различных прикладных задач. Редкими примерами в этой области являются фотохромные системы на основе циклопентадиенильных комплексов переходных металлов. Недавно было показано перспективность использования для этих целей производных цимантрена [1,2].

С целью поиска новых фотохромных систем на основе цимантрена в настоящей работе были получены бифункциональные монозамещенные производные цимантрена, содержащие пиридиновое кольцо в качестве одной из хелатирующих групп, и рассмотрено их фотохимическое поведение.



С помощью ИК-спектроскопии было установлено, что в результате фотолиза трикарбонильных комплексов марганца **A**, **B**, **C**, **E** и **F** образуются стабильные дикарбонильные хелатные соединения за счет координации атома азота пиридинового кольца на атоме марганца. В случае соединений **B** и **C** были зафиксированы и внутримолекулярные комплексы Mn с олефиновым фрагментом. Однако в отличие от соединения **B**, где хелатный олефиновый дикарбонильный комплекс образуется в небольших количествах (выход не более 10%), в случае соединения **C**, имеющего более длинную боковую цепь, оба комплекса получают в равных количествах, причем пиридиновый комплекс в ходе темновой реакции изомеризуется в олефиновый. Фотолиз имина **D** приводит к образованию единственного хелатного дикарбонильного комплекса со связью Mn-N от иминной группы. Данные результаты были подтверждены и ЯМР- и УФ-исследованиями и с помощью расчетных методов.

Дикарбонильные хелатные комплексы обладают высокой термодинамической и кинетической стабильностью в растворе. В закрытой системе (без удаления CO-лиганда из сферы реакции) в случаях всех хелатных комплексов реализуются обратимые фотохромные пары с соответствующим трикарбонильным соединением. Так при УФ-облучении бледно-желтых растворов исходных соединений происходит резкое изменение окраски до зеленой (для **A**), коричневой (для **B** и **D**) и оранжевой (для **C**, **E** и **F**) соответственно. Причем в случае кетона **A** легко образуется редкий стабильный комплекс зеленого цвета, который поглощает в области более 700 нм. В ходе темновой реакции, скорость которой зависит от температуры, окраска возвращается к исходной (330-350 нм).

[1] To T. T., Duke III C. B., Junker C. S. et. al. – Organomet., 2008, V. 27, № 2, pp. 289-296.

[2] Telegina L.N., Ezernitskaya M.G., Godovikov Iv.A. et. al. –Eur.J.Inorg.Chem., 2009, №24, pp. 3636-3643.

*Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН П-18 и ОХ-1.*

## КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ СО СТАБИЛИЗИРОВАННЫМИ ГЕРМИЛЕНАМИ

*Киреенко М.М.,<sup>1</sup> Хуан М.М.,<sup>1</sup> Зайцев К.В.,<sup>1</sup> Зайцева Г.С.,<sup>1</sup> Карлов С.С.,<sup>1</sup> Чураков А.В.<sup>2</sup>*

*1 - МГУ им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*

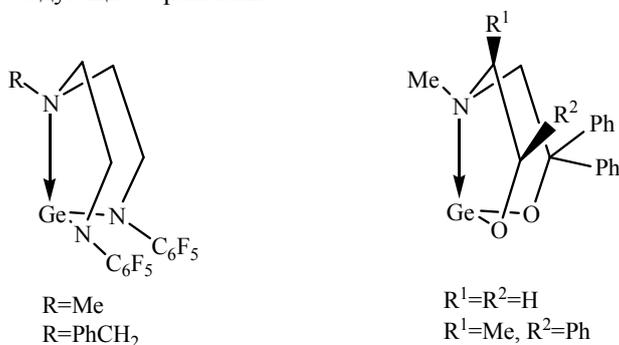
*2 - ИОНХ им. Н. С. Курнакова, Москва, Россия*

*marinakireenko@rabler.ru*

В настоящее время карбены, в том числе их тяжелые аналоги (гермилены и станилены) привлекают большое внимание научного сообщества [1]. Интерес к «тяжелым» аналогам карбенов обусловлен возможностью использования этих веществ в качестве лигандов в металлоорганических комплексах, которые могут найти практическое применение в качестве катализаторов различных органических реакций. Среди производных элементов 14 группы использование соединений германия в качестве лигандов наименее изучено.

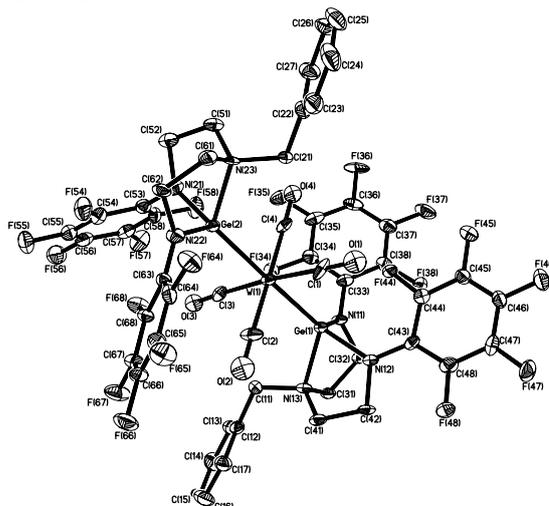
В связи с этим представлялось интересным изучить реакции гермиленов с карбонилами переходных металлов, в которых образуются комплексы, содержащие гермилены в качестве лигандов.

В ходе данной работы на основе лигандов, эффективно стабилизирующих низковалентный германиевый центр, были синтезированы следующие гермилены.

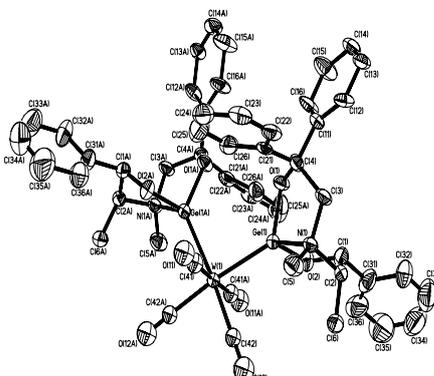


Для получения целевых соединений была использована реакция замещения СО-групп в координационной сфере металла под действием соответствующего гермилена. Таким способом было получено четыре новых соединения.

Строение всех полученных соединений установлено на основании данных ЯМР-спектроскопии и элементного анализа. Структура двух комплексов, содержащих два гермиленовых лиганда, определена методом рентгеноструктурного анализа.



*Рис. 1 Молекулярная структура  
Транс-[Wn(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ge]<sub>2</sub>W(CO)<sub>4</sub>*



*Рис. 2 Молекулярная структура  
цис-[MeN(CHMeCHPhO)(CH<sub>2</sub>CPh<sub>2</sub>O)Ge]<sub>2</sub>W(CO)<sub>4</sub>*

В настоящее время ведется активный поиск возможностей применения синтезированных соединений в реакциях органического синтеза.

1. Mizuhata Y., Sasamori T., Tokitoh N. Stable Heavier Carbene Analogues. // Chem. Rev. 2009, V. 109, 3479-3511.

## СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ МЕТАЛЛО(II)ХЕЛАТОВ ЭФИРОВ 2,4-ДИОКСОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Козьминых В.О.,<sup>1</sup> Кириллова Е.А.,<sup>2</sup> Муковоз П.П.,<sup>2</sup> Виноградов А.Н.,<sup>2</sup> Мозгунова Е.М.,<sup>2</sup>  
Дворская О.Н.,<sup>1</sup> Козьминых Е.Н.<sup>1</sup>

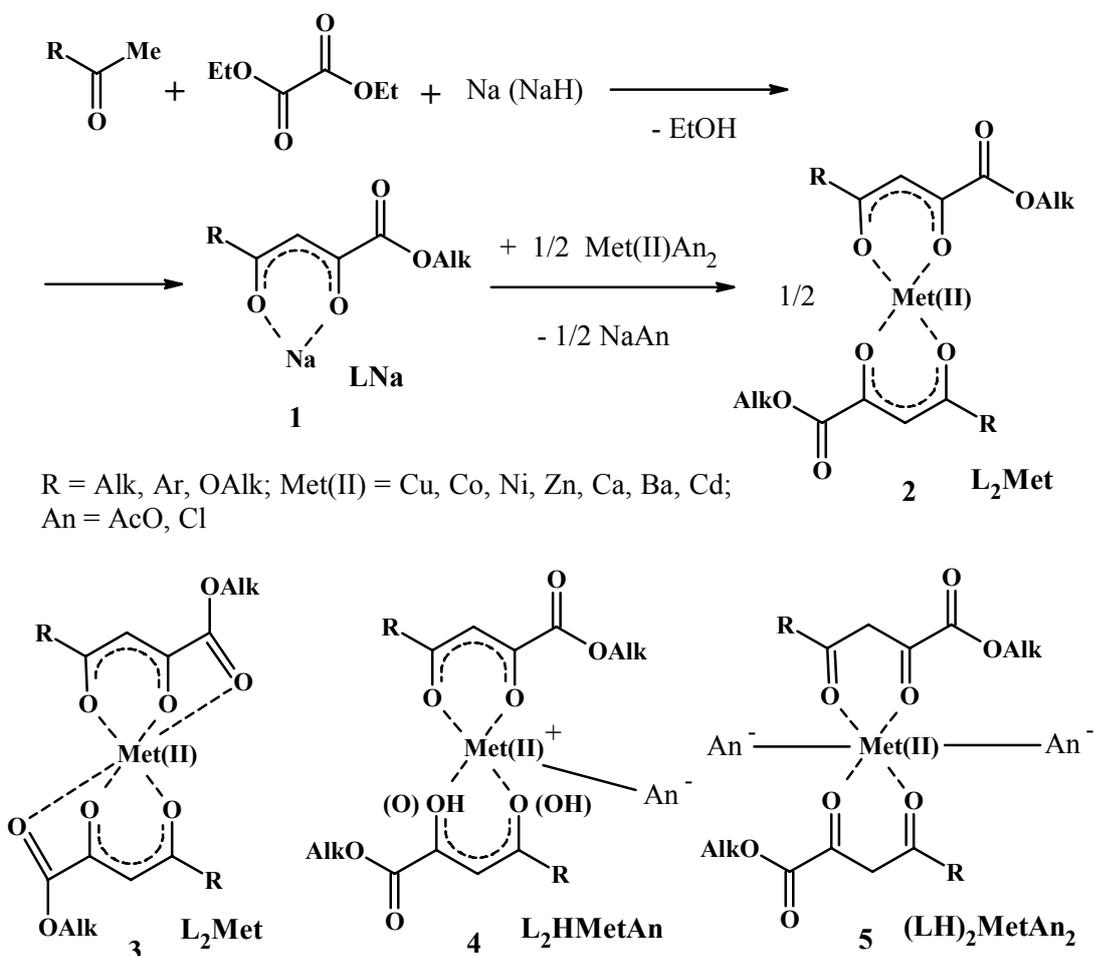
1 - Пермский государственный педагогический университет

2 - Оренбургский государственный университет

kea20072007@yandex.ru

Металлокомплексы поликарбонильных систем с сочленёнными 1,3- и 1,2-диоксозвеньями мало изучены. Реакцией металлообмена в водных растворах с солями металлов(II) натриевых енолятов эфиров 2,4-диоксокарбонных (4-оксипроизводных 2-гидрокси-2-алкеновых кислот) LNa (1), синтезированных конденсацией Клайзена метилкарбонильных соединений (соответствующих метилкетонов или алкилацетатов) с диэтилоксалатом в присутствии оснований – натрия или гидрида натрия, нами получены активированные сложноэфирным акцептором O,O'-координированные металл-1,3-дикетонатные комплексы – металло(II)хелаты L<sub>2</sub>Met (2) на основе оксоалкеноатных бидентатных лигандов. Обсуждаются особенности строения синтезированных β-дикетонатов, приведены данные о получении, строении и свойствах металлопроизводных функционализированных 1,3-дикарбонильных анионов. В структуре кадмиевых хелатов обнаружена пятичленная координация сложноэфирной карбонильной группы с атомом металла (3: Met(II) = Cd). Подтверждена симметрия лигандных звеньев в молекулах комплексов (2) и обсуждаются альтернативные структуры соединений L<sub>2</sub>HMetAn (4) и солей (LH)<sub>2</sub>MetAn<sub>2</sub> (5). Изучаются магнитные и биологические свойства полученных комплексов (2).

Работа выполнена в рамках проекта № 1.3.09 "Синтез и исследование свойств высокоспиновых фрустрированных молекулярных магнетиков" Федерального агентства по образованию РФ на 2009-2010 гг.



## ВЛИЯНИЕ МЕЗО-ТЕТРАКИС(3,5-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛ-4-ГИДРОКСИФЕНИЛ)-ПОРФИРИНА НА АКТИВНОСТЬ КАТАЛАЗЫ ГЕМОЛИЗАТА ЭРИТРОЦИТОВ КРОВИ В ПРИСУТСТВИИ ОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

*Коляда М.Н.,<sup>1</sup> Мухатова Е.М.,<sup>2</sup> Берберова Н.Т.<sup>1</sup>*

*1 - Южный Научный Центр РАН*

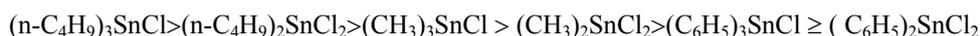
*2 - Астраханский Государственный Технический Университет*

*mkolyada@rambler.ru*

Целью данной работы явилось определение влияния мезо-тетраakis(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)-порфирина (TPP-OH) на активность каталазы гемолизата отмытых эритроцитов крови человека «in vitro» в присутствии ди- и тризамещенных метильных, бутильных, фенильных производных олова  $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ ,  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCl}$ ,  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}_2$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCl}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$ .

Активность каталазы определяли по скорости разложения пероксида водорода спектрофотометрически по изменению оптической плотности раствора при длине волны 240 нм в течение 1 мин.

Добавка всех исследуемых токсикантов (концентрация –  $1,6 \cdot 10^{-4}$  моль/л) приводит к снижению скорости разложения пероксида водорода в присутствии гемолизата эритроцитов (Рис). В соответствии со степенью снижения скорости данной ферментативной реакции исследованные соединения можно расположить в следующий ряд активности:



Наибольшую токсичность проявили бутильные производные, наименьшую – фенильные. В случае метильных и бутильных производных при увеличении числа органических групп в молекуле токсиканта скорость разложения пероксида водорода в присутствии гемолизата эритроцитов снижается, в случае фенильных производных такого эффекта не наблюдается.

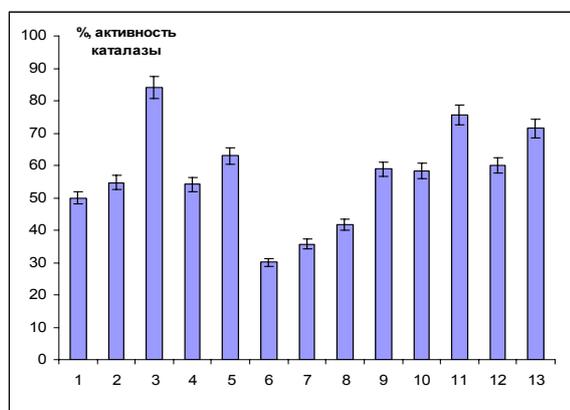


Рис. Влияние оловоорганических соединений и фенолсодержащего порфирина на активность каталазы гемолизата крови: 1 -  $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ ; 2 -  $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl} + \text{TPP-OH}$ ; 3 - TPP-OH; 4 -  $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ ; 5 -  $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2 + \text{TPP-OH}$ ; 6 -  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCl}$ ; 7 -  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCl} + \text{TPP-OH}$ ; 8 -  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}_2$ ; 9 -  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}_2 + \text{TPP-OH}$ ; 10 -  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCl}$ ; 11 -  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCl} + \text{TPP-OH}$ ; 12 -  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$ ; 13 -  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2 + \text{TPP-OH}$ .

Влияние самого порфирина незначительно, активность каталазы снижается на 16%. Добавка TPP-OH снижает токсическое влияние оловоорганических соединений, т.е. приводит к возрастанию активности каталазы. Наибольшая эффективность добавки этого соединения установлена в присутствии дибутилоловодихлорида.

Таким образом, добавка в гемолизат эритроцитов крови человека порфирина, содержащего пространственно-затрудненный фенольный фрагмент, уменьшает ингибирующее влияние оловоорганических соединений на каталазу – важнейший фермент антиоксидантной защиты организма.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ № 09-03-99013-р\_офи по теме «Исследование свойств полифункциональных антиоксидантов с внутримолекулярным синергизмом для повышения резистентности гидробактерий в условиях окислительного стресса».*

## [3+2]-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ АЗИДОПРОИЗВОДНОГО БИС(1,2-ДИКАРБОЛЛИД)КОБАЛЬТА К ТЕРМИНАЛЬНЫМ АЦЕТИЛЕНАМ

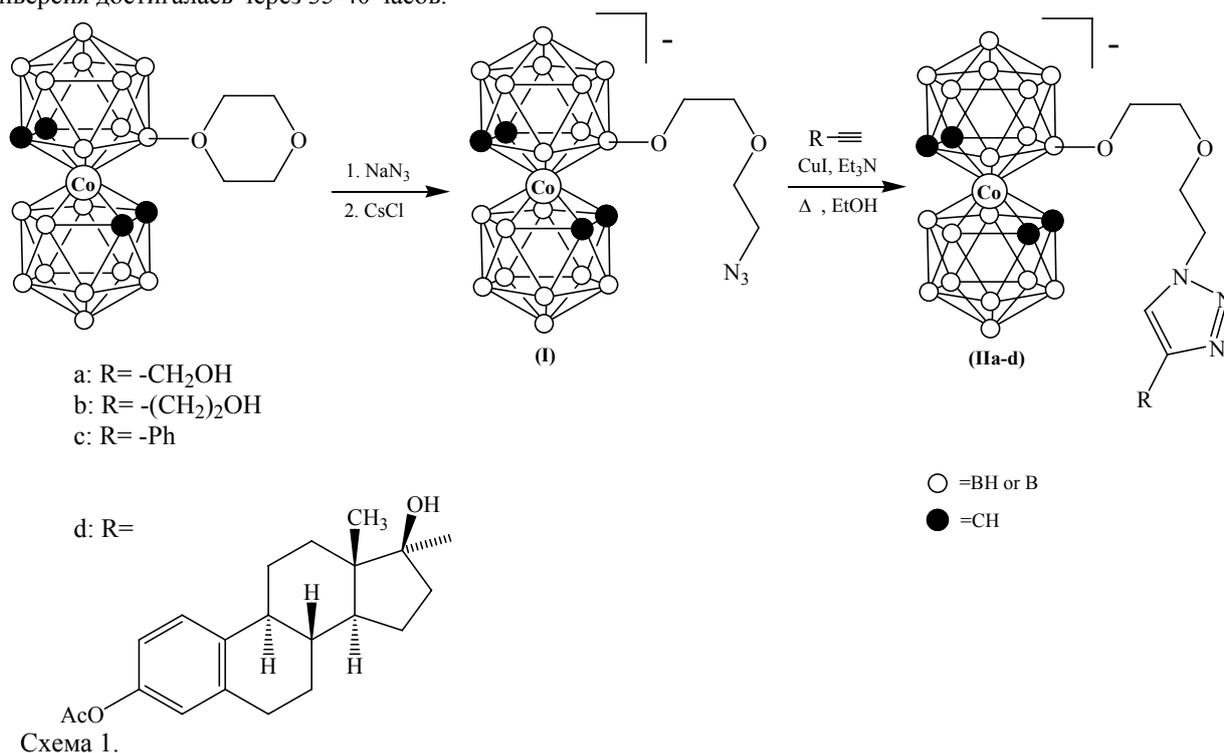
*Косенко И.Д., Лобанова И.А., Брегадзе В.И.*

*Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, 119991, Москва, Россия  
ira.kosenko@gmail.com*

Известно, что некоторые 1,2,3-триазолы проявляют анти-ВИЧ, анти-бактериальную и анти-гистаминную активность, селективно ингибируют  $\beta_3$  – адренергические рецепторы. Кроме того, триазольный фрагмент хорошо подходит в качестве связующего звена между молекулами, так как он химически инертен (в отличие от амидной и сложноэфирной связи). Исследования последних лет показали, что ряд борных полиэдров проявляет биологическую активность, поэтому представляется актуальным синтез соединений, содержащих, как триазольный, так и карборановый (либо металакарборановый) фрагменты.

Целью нашей работы было получение 1,2,3-триазольных производных бис(1,2-дикарболлида) кобальта, применяя реакцию [3+2]-циклоприсоединение, а именно «click»-методологию, ранее успешно использованную для получения производных додекаборат-аниона.<sup>1,2</sup>

Взаимодействие диоксанового комплекса бис(1,2-дикарболлил)кобальта с азидом натрия приводит с высоким выходом к азидопроизводному (I).<sup>3</sup> Комплекс (I) ввели в «click»-реакцию с различными терминальными ацетиленами в присутствии катализатора CuI и основания – NEt<sub>3</sub> в этиловом спирте при длительном кипячении (Схема 1). Контроль за ходом реакции осуществлялся с помощью ЯМР <sup>1</sup>H; полная конверсия достигалась через 35-40 часов.



Таким образом, взаимодействием с различными терминальными алкинами, получены новые 1,2,3 – триазолы (IIa-d), которые были выделены в виде цезиевых солей, с выходами, соответственно: 42.5%; 66.6%; 61.4%; 67.3%. Строение полученных соединений доказано методами ЯМР <sup>11</sup>B, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, масс спектроскопией.

<sup>1</sup> Semioshkin A.A., Osipov S.N., Grebenyuk J.N., Nizhnik E.A., Godovikov I.A., Shchetnikov G.T., Bregadze V.I. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **72**, 1717 (2007)

<sup>2</sup> A.Semioshkin, J.Laskova, B.Wojtczak, A.Andrysiak, I.Godovikov, V.Bregadze, Z.J.Lesnikowski. *J. Organom. Chem.*, **694**, 1375 (2009)

<sup>3</sup> B.A.Wojtczak, A.Andrysiak, B.Gruner, Z.J.Lesnikowski. *Chem. Eur. J.*, **14**, 10675 (2008)

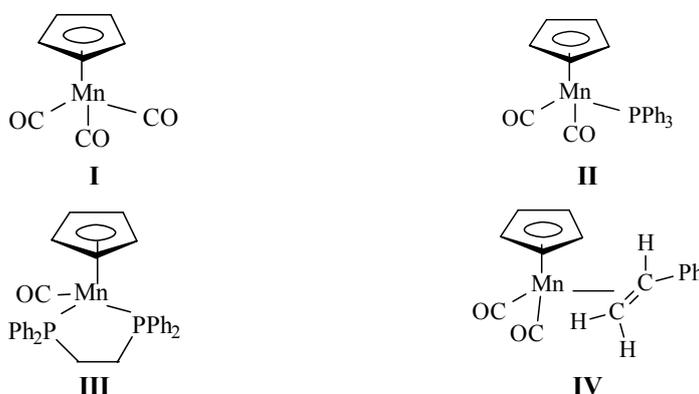
## РОЛЬ ЛИГАНДНОГО ОКРУЖЕНИЯ КАРБОНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ МАРГАНЦА В ИНИЦИИРОВАНИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

*Котлова Е.С.,<sup>1</sup> Павловская М.В.,<sup>1</sup> Устынюк Н.А.,<sup>2</sup> Гришин И.Д.<sup>1</sup>*

*1 - Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского*

*2 - Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова  
pavlovskaya@ichem.unn.ru*

В плане развития металлокомплексного катализа полимеризационных процессов проведено изучение особенностей полимеризации виниловых мономеров в присутствии марганецорганических соединений следующего строения:



Установлено, что комплексы **I-IV** в комбинации с галоидным алкилом ( $\text{CCl}_4$ ) способны инициировать полимеризацию виниловых мономеров, причем соединение **IV**, содержащее в своем составе координированный мономер, проявляет наибольшую активность в синтезе полимеров на основе мономеров винилового ряда. Напротив, комплекс **III** менее активен, что, вероятно, обусловлено стерическими эффектами и меньшей склонностью бидентантного лиганда к диссоциации. Иницирующая способность систем на основе исследуемых металлокомплексов связана с их взаимодействием с  $\text{CCl}_4$  на стадии инициирования. В соответствии с влиянием лигандного окружения на эффективность инициирования полимеризации исследуемые соединения можно расположить в следующий ряд: **IV, II, I, III**.

Выделены и проанализированы методом ИК-спектроскопии продукты реакций комплексов марганца с  $\text{CCl}_4$ , установлено изменение лигандного окружения марганецорганических соединений в результате их взаимодействия с  $\text{CCl}_4$ .

Исследование поведения представленных комплексов в мономерной среде в отсутствие галогенорганического соединения позволило установить ряд необычных особенностей. Так, установлено, что комплексы **I-III** не способны инициировать радикальную полимеризацию метилметакрилата и стирола. Напротив, комплекс марганца **IV** способен самопроизвольно инициировать полимеризацию виниловых мономеров в результате генерирования *in situ* радикальных частиц. Методом ИК-спектроскопии исследовано изменение лигандного окружения металлокомплекса **IV** при повышенных температурах.

Методом ЭПР изучены особенности превращений комплекса **IV** при температуре  $80^\circ\text{C}$  в среде толуол и зафиксировано образование в системе парамагнитных частиц (уширенный синглет,  $g$ -фактор = 1.970).

Таким образом, лигандное окружение при атоме марганца оказывает существенное влияние как на стадию инициирования, так и на процесс полимеризации виниловых мономеров в целом. Проведено квантово-химическое моделирование реакций, протекающих с участием изучаемых марганецорганических соединений как в присутствии галоидного производного, так и без него. На основании полученных экспериментальных данных и квантово-химического моделирования предложены оригинальные схемы инициирования и роста цепи с участием исследуемых металлокомплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 08-03-00100) и Аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы» (проект № 2.1.1/221).

## МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ V(IV) И НОВЫХ ОСНОВАНИЙ ШИФФА В АСИММЕТРИЧЕСКОМ СУЛЬФОКСИДИРОВАНИИ ФЕНИЛФЕНАЦИЛСУЛЬФИДА

*Крымская Ю.В., Родыгин К.С., Рубцова С.А., Кучин А.В.  
Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия  
julia.krym@gmail.com*

Интерес к оптически чистым и энантиомерно обогащённым сульфоксидам обусловлен разнообразием их химических свойств, широкими синтетическими возможностями, и наличием среди них большого числа физиологически активных соединений, как природного, так и синтетического характера.

Хиральные сульфоксиды находят широкое применение в асимметрическом синтезе. Высокая эффективность использования сульфоксидов в асимметрических трансформациях во многом объясняется большой конфигурационной стабильностью сульфоксидной группы. Существует несколько подходов к получению хиральных сульфоксидов с высокой энантиомерной чистотой, но самое широкое распространение получил энантиоселективный металлокомплексный катализ.

Его широкое распространение объясняется высокой эффективностью, простотой, экономичностью, возможностью варьировать условия в различных пределах, с различными комплексообразующими металлами, лигандами, окислителями. В связи с этим существуют широкие возможности по подбору окислителей и каталитических систем [1]. Система Больма с использованием комплексов ванадия (IV) с хиральными основаниями Шиффа является простой и доступной в исполнении. Реакция протекает при комнатной температуре, нет необходимости в использовании безводных растворителей и инертных газов [2].

В настоящей работе нами был получен ряд новых оснований Шиффа из исходного 2-амино-3-*n*-нитрофенилпропан-1,3-диола (**I**) и салициловых альдегидов с различными заместителями (Рис. 1).

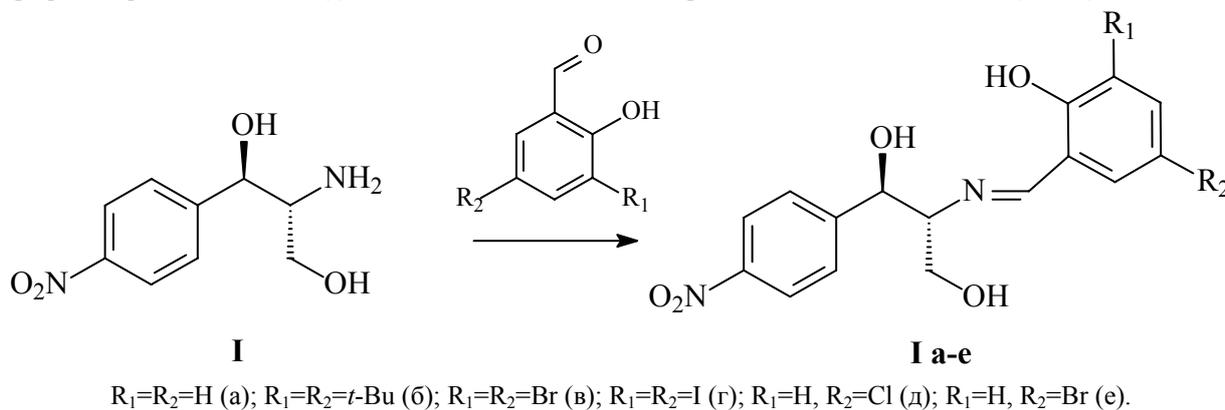


Рис. 1. Схема получения **I a-e**.

Синтезированные соединения были использованы в асимметрическом сульфоксидировании фенилфенацетилсульфида (**II**) (Рис. 2).

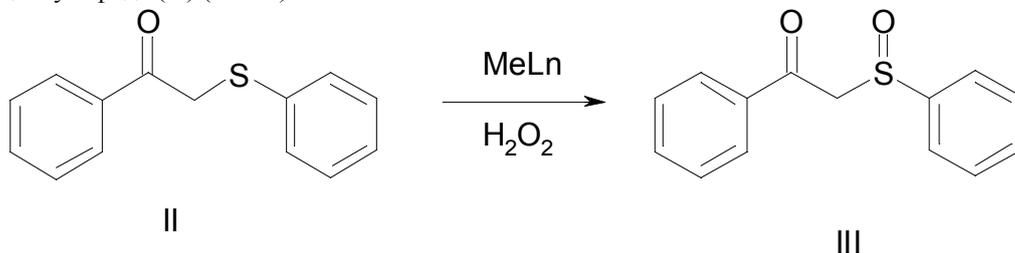


Рис. 2. Схема окисления **II**.

Окисление проводили пероксидом водорода с каталитическими количествами комплекса  $VO(acac)_2$  с полученными лигандами.

Структура всех полученных соединений подтверждена методами ИК и ЯМР-спектроскопии.

## НЕЭМПИРИЧЕСКОЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ БЛИЖНИХ СОЛЬВАТНЫХ ОБОЛОЧЕК В СИСТЕМЕ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД-ГИДРОКСИД ЩЕЛОЧНОГО МЕТАЛЛА

*Ларионова Е.Ю., Кэмпф Н.В., Пивоварова С.А.*

*ФГОУ ВПО Иркутский государственный университет, г. Иркутск, Россия  
lari555@mail.ru*

В рамках подхода B3LYP с использованием модельного потенциала Los Alamos и базиса LANL2dz для атомов щелочных металлов и полноэлектронного базиса 6-31G\* на остальных атомах проведена оптимизация геометрических параметров и оценка колебательных поправок для систем MOH·DMSO (M = Na, K, Rb). Далее полная энергия уточнялась в рамках метода MP2 для того же базиса, а также с использованием поляризованного валентно-трехэкспонентного базиса SandlejVTZ.

Показано, что комплексы MOH·DMSO могут существовать в двух конформациях **1** и **2**, в которых катион щелочного металла координируется по кислородному атому ДМСО, а гидроксид-ион может взаимодействовать с протоном одной или двух метильных групп молекулы растворителя. Второй тип координации термодинамически предпочтительнее первого (таблица 1).

Таблица 1. Энтальпии образования  $\Delta H$ , ккал/моль в комплексах MOH·DMSO (M=Na, K, Rb)

Метод, базис	$\Delta E$					
	Na		K		Rb	
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>2</b>
MP2/6-31+G**/B3LYP/Lanl2dz	-31,1	-35,6	-26,9	-32,4	-26,4	-31,8
MP2/SandlejVTZ//B3LYP/Lanl2dz	-30,7	-34,8	-26,4	-29,7	-24,0	-27,0

Наиболее устойчивый комплекс с молекулой ДМСО образует NaOH, а наименее устойчив комплекс RbOH. Координация даже одной молекулы ДМСО приводит к увеличению длины связи M–O. В комплексе **2** RbOH это увеличение максимально и достигает 0,135 Å; менее всего этот эффект выражен в случае NaOH (0,081 Å).

С использованием тех же подходов были исследованы комплексы MOH·5DMSO (M = K, Rb). Средние энергии связывания, приходящиеся на одну молекулу растворителя в комплексах MOH·5DMSO, близки для калия и рубидия (-22,6 и -21,8 ккал/моль, соответственно). Расстояние M–O по сравнению с изолированной молекулой щелочи увеличилась на 0,215 Å для KOH и на 0,214 Å для RbOH. Интересной особенностью комплексов MOH·5DMSO является предпочтительная ориентация одной из молекул растворителя, координированной атомом серы к атому щелочного металла. Такая координация обычно характерна для комплексов ДМСО с переходными металлами. Расстояния S–K и S–Rb составляют при этом 3,454 Å и 3,733 Å, соответственно. Стабилизация такой системы достигается за счет взаимодействия «перевернутой» молекулы растворителя с двумя ближайшими соседями по окружению.

Ранее в рамках подходов MP2/6-311++G\*\*//B3LYP/6-31G\* для газовой фазы были найдены оптимальные структуры и изучено геометрическое строение комплексов MOH·nDMSO (n = 1–5, M = Li, Na, K). Показано, что наращивание числа молекул ДМСО в комплексе с гидроксидными щелочных металлов приводит к уменьшению энергии связывания с каждой следующей молекулой ДМСО, из-за отталкивания молекул ДМСО друг от друга. Этот эффект проявляется уже для трех молекул растворителя. В системе RbOH·5DMSO в рамках метода MP2/6-31+G\*\*/B3LYP/Lanl2dz энергия отталкивания трех экваториальных лигандов составляет 5,2 ккал/моль, тогда как энергия системы из трех молекул ДМСО, включающая молекулу, координированную к атому рубидия атомом серы, и двух ее ближайших соседей при сохранении такого же, как в комплексе, взаимного расположения на -17,4 ккал/моль ниже суммарной энергии трех изолированных молекул диметилсульфоксида. Образование такой устойчивой структуры энергетически существенно предпочтительнее формирования комплекса, в котором все молекулы ДМСО координированы к атому металла своими кислородными атомами. Так, в случае KOH·5DMSO эта предпочтительность оценена в 9,4 ккал/моль.

Для всех исследованных комплексов гидроксидов щелочных металлов характерна концентрация молекул растворителя вблизи катиона металла, тогда как гидроксильная группа, связь которой с катионным центром ослабевает по мере накопления молекул растворителя, остается доступной для атаки. При этом свойства молекул гидроксидов калия и рубидия в окружении диметилсульфоксида сходны: энергия образования комплексов MOH·DMSO увеличивается в ряду Rb = K < Na, увеличение расстояния M–O при комплексообразовании изменяется в порядке: Rb = K > Na, а скорость реакции винилирования падает в том же ряду.

Работа выполнена под руководством профессора, д.х.н., Н.М. Витковской, профессора, д.х.н. В.Б. Кобычева, академика, д.х.н. Б.А. Трофимова и поддержке РФФИ (проект № 06-03-32397а и № 09-03-00618а).

## СИНТЕЗ СПИРОТЕТРАГИДРОПИРАН-2,4-ДИОНОВ С ФЕРРОЦЕНИЛЬНЫМ ЗАМЕСТИТЕЛЕМ

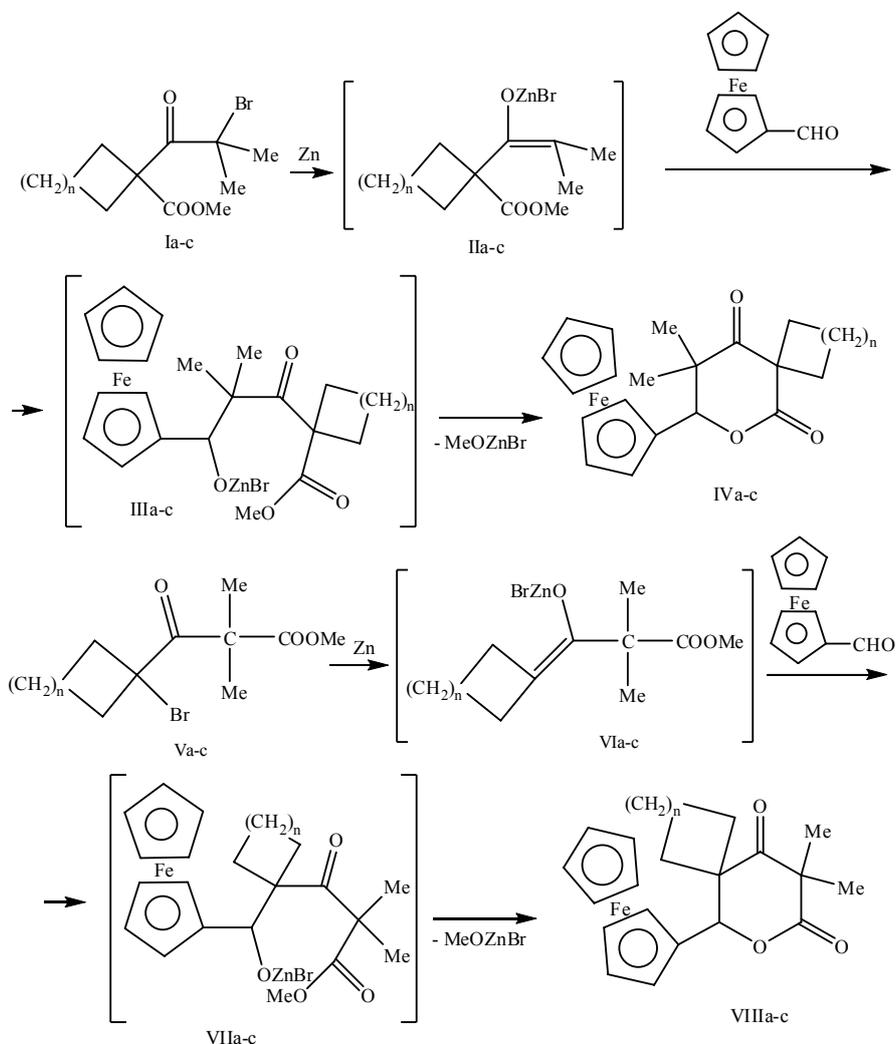
*Мелехин В.С., Кириллов Н.Ф.*

*Пермский государственный университет, Пермь, Россия*

*kirillov@psu.ru*

Ранее было установлено, что  $\gamma$ -бром- $\beta$ -оксоэфир, содержащие циклический фрагмент, при взаимодействии с цинком и ароматическими альдегидами образуют спиротетрагидропиран-2,4-дионы [1-3]. С целью получения подобных соединений с ферроценильным заместителем нами была изучена реакция этих бромоксоэфиров с цинком и ферроценкарбальдегидом.

Как показали наши исследования, метил-1-(2-бром-2-метилпропоил)циклоалканкарбоксилаты (Ia-c) и метил-3-(1-бромциклоалкил)-2,2-диметил-3-оксопропаноаты (Va-c) с цинком образуют бромцинк-еноляты (IIa-c) и (VIa-c), которые при взаимодействии с ферроценкарбальдегидом дают бромцинк-кетогидраты (IIIa-c) и (VIIa-c). Последние в ходе реакции с выделением бромцинкметилата циклизируются в соответствующие спиротетрагидропиран-2,4-дионы с ферроценильным заместителем в 6 положении гетероцикла (IVa-c) и (VIIIa-c).



I–VIII: n = 1 (a); n = 2 (b); n = 3 (c)

Строение соединений (IVa-c) и (VIIIa-c) подтверждено данными ИК и ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии.

- Щепин В.В., Сажнева Ю.Х., Кириллов Н.Ф. Синтез и химические свойства замещенных 2,3,5,6-тетрагидропиран-2,4-дионов. Пермь. 2007. С. 19 – 22.
- Кириллов Н.Ф., Мелехин В.С., Богатырев Д.В. ЖОрХ. 2008. Т. 44. Вып. 7. С. 1071 – 1073.
- Кириллов Н.Ф., Мелехин В.С. ЖОХ. 2009. Т. 79. Вып. 8. С. 1347 – 1350.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТИЛ- 1-БРОМЦИКЛОАЛКАНКАРБОКСИЛАТОВ С ЦИНКОМ И ЭТИЛ- 5-АРИЛ-2,2-ДИЭТИЛ-3-ОКСОПЕНТ-4-ЕНОАТАМИ

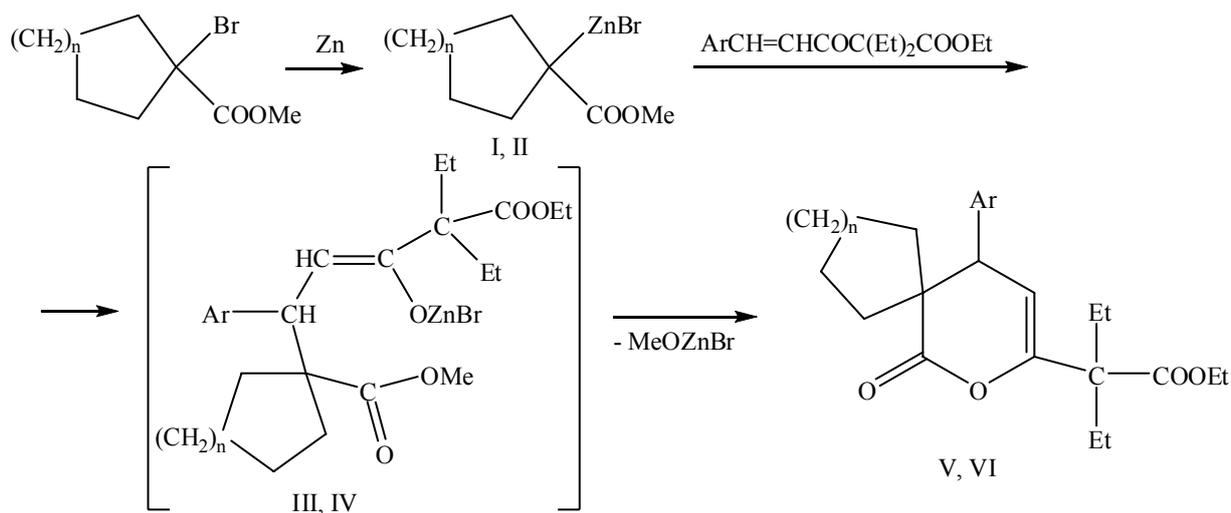
*Никифорова Е.А., Кириллов Н.Ф.*

*Пермский государственный университет, Пермь, Россия*

*kirillov@psu.ru*

Соединения, содержащие пираноновый фрагмент, обладают различной биологической активностью [1]. Ранее было установлено, что алициклические реактивы Реформатского реагируют с непредельными кетонами с образованием замещенных спироциклопиранионов [2,3].

С целью получения подобных соединений, имеющих в своем составе сложноэфирную группу нами было изучено взаимодействие реактивов Реформатского, полученных из метиловых эфиров 1-бромциклопентан- и 1-бромциклогексанкарбоновых кислот и цинка, с этиловыми эфирами 5-арил-2,2-диэтил-3-оксопент-4-еновых кислот. Как показали наши исследования, реактивы Реформатского (I, II) присоединяются к фрагменту C=C-C=O непредельных оксоэфиров в положении 1 – 4 с образованием бромцинк-енолятов (III, IV). Последние с выделением бромцинкметилата циклизируются с образованием замещенных спироциклопиранионов, а именно этил-2-(10-арил-6-оксо-7-оксапирано[4.5]дец-8-ен-8-ил)-2-этилбутаноатов (V) и этил-2-(5-арил-1-оксо-2-оксапирано[5.5]ундец-3-ен-3-ил)-2-этилбутаноатов (VI).



I, III, V: n = 1. II, IV, VI: n = 2.

Выходы продуктов реакции (V, VI) составляют 45 – 62%. Строение полученных соединений подтверждено данными ИК и ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии. В ИК спектрах присутствуют характерные полосы поглощения в области 1690 – 1695  $\text{cm}^{-1}$ , принадлежащие C=C связям и в области 1740 – 1750 и 1765 – 1775  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующие карбонилам сложноэфирных и лактонных групп. Наиболее характерной особенностью спектров ЯМР  $^1\text{H}$  является присутствие двух дублетных сигналов в области 3.26 – 3.36 и 5.25 – 5.40 м. д., принадлежащие протонам дигидропиранонового цикла с константой спин-спинового взаимодействия  $J$  6.3 Гц.

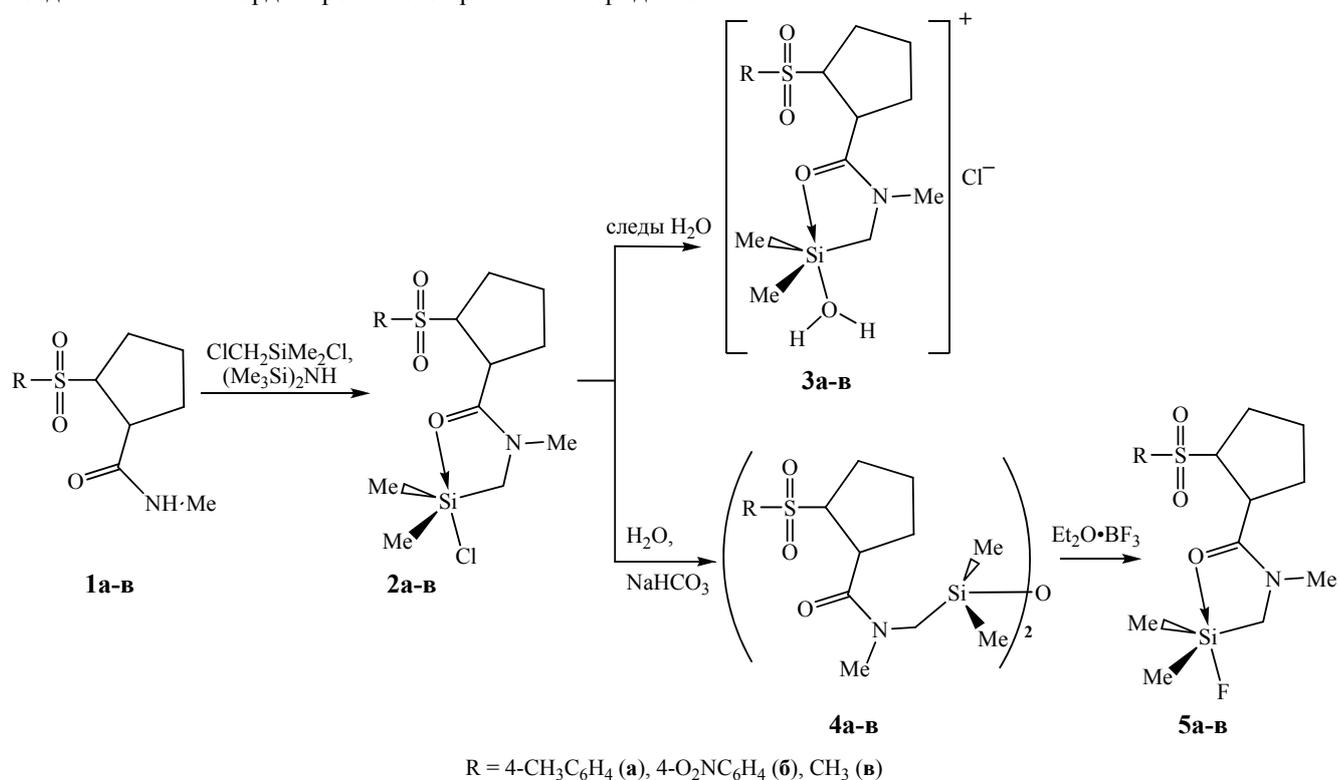
1. Katritzky A., Ramsden Ch., Scriven E., Taylor R. Comprehensive heterocyclic Chemistry III. Hardbound. Elsevier. 2008. V. 7. P. 707 – 716.
2. Кириллов Н.Ф., Гаврилов А.Г. ЖОХ. 2008. Т. 78. Вып. 7. С. 1189 – 1191.
3. Кириллов Н.Ф., Гаврилов А.Г. ЖОрХ. 2008. Т. 44. Вып. 7. С. 975 – 976.

## НОВЫЕ (С,О)-ХЕЛАТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЕНТАКООДИНИРОВАННОГО КРЕМНИЯ С ФРАГМЕНТОМ N-(ОРГАНОСУЛЬФОНИЛ)ПРОЛИНА

*Николин А.А.,<sup>1</sup> Крамарова Е.П.,<sup>1</sup> Архипов Д.Е.,<sup>2</sup> Корлюков А.А.,<sup>2</sup> Шипов А.Г.,<sup>1</sup>  
Негребецкий В.В.,<sup>1</sup> Бауков Ю.И.<sup>1</sup>*

*1 - Российский государственный медицинский университет им. Н.И. Пирогова Росздрава, РФ, Москва  
2 - Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, РФ, Москва  
nikson111@rambler.ru*

Установлено, что в результате силилирования *N*-метиламидов  $\alpha$ -органосульфонилпролина **1а-в** диметилхлорметилхлорсиланом в присутствии гексаметилдисилазана образуются неизвестные ранее соединения пентакоординированного кремния - хлориды **2а-в**.



Хлориды **2а-в**, как и большинство хлорсиланов, легко подвергаются гидролизу. Так, при их повторной кристаллизации из влажных растворителей выделены моногидраты **3а-в**, представляющие собой гидроксониевые комплексы, т.е. продукты первой стадии гидролиза хлорсиланов, стабилизированных дополнительным координационным взаимодействием (NC=O)O→Si.

Гидролиз хлоридов **2а-в** в присутствии основания (NaHCO<sub>3</sub>) приводит к дисилоксанам **4а-в** с фрагментом *N*-(органосульфонил)пролина. При последующем взаимодействии дисилоксанов **4а-в** с эфиром трифторида бора выделены (O→Si)-хелатные фторсиланы **5а-в**.

Строение полученных в работе соединений установлено на основании спектральных методов (ИК, ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F, <sup>29</sup>Si), элементного и рентгеноструктурного анализа. Пентакоординированное состояние кремния в галогенидах **2а-в**, **5а-в** и гидроксониевых производных **3а-в** в жидкой и в твердой фазах доказано методами ЯМР <sup>29</sup>Si и PCA.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты РФФИ № 07-03-01067, 10-03-00824).

## ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОНДОНОРНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА АДСОРБЦИЮ КОМПЛЕКСА НИКЕЛЯ С ЛИГАНДОМ N,N'-ЭТИЛЕН-БИС(САЛИЦИЛИДЕНИМИНОМ) НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Положенцева Ю.А., Афанасьев Б.Н.*

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
Санкт-Петербург, Россия  
miracle\_r@mail.ru*

Комплексы переходных металлов с четырехдентатными основаниями Шиффа широко используются для модификации электродных поверхностей в энергозапасающих системах. При окислении ряд комплексов на поверхности электрода образуют полимерные пленки, способные проводить электрический ток. К таким соединениям относятся, например, комплекс никеля (II) с лигандом N, N'-этилен-бис(салицилиденимином), далее Ni(Salen), и комплекс никеля (II) с лигандом N,N'-этилен-бис(3-метоксисалицилиденимином), далее Ni(CH<sub>3</sub>O-Salen). В работе было изучено влияние введения электрондонорного заместителя (CH<sub>3</sub>O- группы) в лигандное окружение на адсорбцию комплекса Ni(Salen).

Адсорбция комплексов Ni(Salen) и Ni(CH<sub>3</sub>O-Salen) была изучена прямым адсорбционным методом на чешуйчатом графите из ацетонитрильных растворов, который основан на определении убыли концентрации комплекса в объеме раствора при адсорбции на твердой поверхности, а также методом спектроскопии фарадеевского импеданса на стеклоуглеродном материале.

Получены экспериментальные изотермы адсорбции обоих комплексов на чешуйчатом графите. Было установлено, что данные комплексы занимают плоскую ориентацию на поверхности графита. Анализируя полученные зависимости, можно с уверенностью говорить, что введение CH<sub>3</sub>O- группы в лигандное окружение комплекса оказывает заметное влияние на такую количественную характеристику как поверхностный избыток. В случае Ni(CH<sub>3</sub>O-Salen) величина поверхностного избытка выше, чем в случае Ni(Salen).

Используя термодинамический метод, в основе которого лежит выбор различных стандартных состояний в сочетании с термодинамической изотермой адсорбции, были рассчитаны энергия Гиббса адсорбции и коэффициенты активности комплексов Ni(Salen) и Ni(CH<sub>3</sub>O-Salen) в поверхностном слое. Найденные термодинамические параметры, характеризующие связь комплексов с поверхностью графита, указывают на образование слабой хемосорбционной связи. Высокие положительные значения коэффициентов активности комплексов в поверхностном слое указывают на образование «островков», состоящих из адсорбированных молекул мономера на поверхности графита. Это оказывает непосредственное влияние на морфологию образующихся полимеров при окислении комплексов Ni(Salen) и Ni(CH<sub>3</sub>O-Salen).

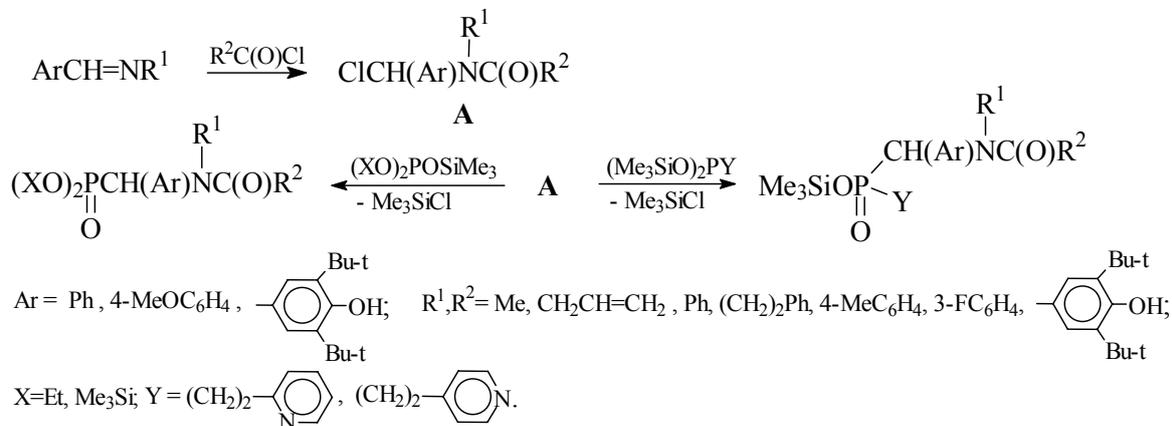
Методом спектроскопии фарадеевского импеданса была измерена емкость двойного электрического слоя (ДЭС) в растворах комплексов различных концентраций. Для получения классического вида годографов растворы комплексов содержали небольшую добавку ферроцена. Полученные зависимости емкости ДЭС от концентрации комплекса говорят о том, что для комплекса Ni(CH<sub>3</sub>O-Salen) значения емкости лежат выше, чем в случае Ni(Salen) той же концентрации. То есть, введение электрондонорных заместителей в лигандное окружение приводит к увеличению емкости ДЭС.

На основании полученных данных предложена модель адсорбции комплексов Ni(Salen) и Ni(CH<sub>3</sub>O-Salen) на поверхности углеродных материалов. Как известно, комплекс Ni(Salen) в растворе может существовать частично в виде димеров, хотя их количество мало и зависит от концентрации комплекса. Поскольку величина поверхностного избытка для обоих комплексов имеет завышенное значение по сравнению с величиной, которая характерна для плоско ориентированных молекул мономера, то можно предположить образование на поверхности графита димеров и более сложных соединений, имеющих структуру «сэндвича». Причем введение CH<sub>3</sub>O-группы в лигандное окружение, по-видимому, приводит к образованию структур, состоящих из двух и более молекул мономера. Это можно объяснить тем, что при введении электрондонорного заместителя, происходит увеличение электронной плотности лиганда, что в свою очередь снижает потенциальный барьер снятия электрона с мономера и образования связи с последующей молекулой.

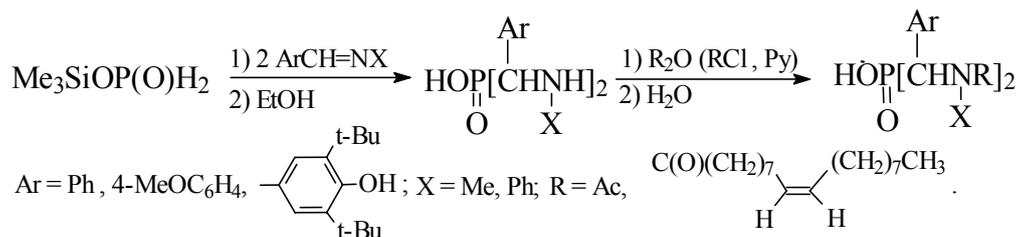
## СИНТЕЗ И АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ НОВЫХ ФОСФОРЗАМЕЩЕННЫХ АМИДОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ, СОДЕРЖАЩИХ ФРАГМЕНТЫ РСННС(O)

*Прищенко А.А., Ливанцов М.В., Новикова О.П., Ливанцова Л.И., Филимонова С.И., Милаева Е.Р.  
Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова  
aprishchenko@yandex.ru*

Фосфорзамещенные амиды карбоновых кислот представляют большой интерес как эффективные лиганды и биологически активные вещества, а фосфорсодержащие производные 2,6-ди-*трет*-бутилфенола используются при получении соответствующих фенокисильных радикалов и обладают высокой антиоксидантной активностью. В настоящей работе нами были предложены удобные методы синтеза функционализированных фосфорзамещенных амидов карбоновых кислот, содержащих фрагменты РСННС(O) и 2,6-ди-*трет*-бутилфенола. Так, аддукты иминов и ацилхлоридов А, которые легко образуются в среде хлористого метилена, гладко взаимодействуют с триметилсилиловыми эфирами кислот трехвалентного фосфора [1] в мягких условиях с образованием разнообразных фосфорзамещенных амидов [2].



Ряд фосфорзамещенных бисамидов уксусной и олеиновой кислот получен нами на основе арилзамещенных бис(аминометил)фосфиновых кислот, которые образуются при взаимодействии триметилсилилгипофосфита с избытком ароматических иминов [3].



Полученные соединения являются перспективными лигандами и биологически активными веществами, в том числе антиоксидантами; а фосфорзамещенные олеиламиды также могут быть использованы в качестве мицеллообразователей. Антиоксидантная активность синтезированных веществ исследована с использованием модельных реакций окисления олеиновой (*Z*-октадец-9-еновой) кислоты и ее метилового эфира.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 08-03-00282, 09-03-00090).

[1] Prishchenko A.A., Livantsov M.V., Novikova O.P., Livantsova L.I., Petrosyan V.S. Heteroatom Chem. 2008, 19, 345-351.

[2] Prishchenko A.A., Livantsov M.V., Novikova O.P., Livantsova L.I., Milaeva E.R. Heteroatom Chem. 2008, 19, 733-737.

[3] Prishchenko A.A., Livantsov M.V., Novikova O.P., Livantsova L.I., Milaeva E.R. Heteroatom Chem. 2009, 20, 70-80.

## НОВЫЕ ХИРАЛЬНЫЕ ОСНОВАНИЯ ШИФФА НА ОСНОВЕ 2-АМИНО-1-(4-НИТРОФЕНИЛ)ПРОПАН-1,3-ДИОЛА

*Родыгин К.С., Рубцова С.А., Кучин А.В.*

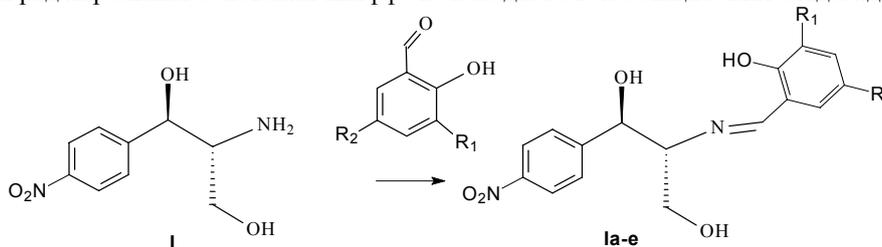
*Институт химии Коми НЦ УрО РАН*

*konstantinrs@rambler.ru*

Как известно, хиральные салицилальдимины, получаемые обычно конденсацией производных салицилового альдегида с аминами, нашли свое применение в получении комплексов с переходными металлами. Подобные системы способны катализировать эпексидирование углеводов, присоединение нитроалканов к иминам, диастерео- и энантиоселективное 1,4-присоединение производных глицина к  $\alpha,\beta$ -ненасыщенным эфирам, синтез оптически активных  $\alpha$ -гидроксикарбонильных соединений, сульфоксидирование. Все больший интерес вызывает получение новых оснований Шиффа на основе природных соединений.

В настоящей работе описан простой и эффективный метод синтеза новых хиральных оснований Шиффа на основе 2-амино-1-(4-нитрофенил)пропан-1,3-диола (**I**) (дешевый коммерчески доступный интермедиат при получении левомицетина).

Мы получили ряд хиральных оснований Шиффа из исходного **I** и салициловых альдегидов.



$R_1=R_2=H$  (а);  $R_1=R_2=t-Bu$  (б);  $R_1=R_2=Br$  (в);  $R_1=R_2=I$  (г);  $R_1=H, R_2=Cl$  (д);  $R_1=H, R_2=Br$  (е).

Взаимодействие исходного **I** с салициловыми альдегидами протекало при комнатной температуре в течение 30 мин. при перемешивании в этаноле. Ход реакции контролировали методом ТСХ. После хроматографирования на колонке с силикагелем был получен продукт, не требующий дальнейшей очистки. Структура всех полученных соединений подтверждена данными ИК-, ЯМР-спектроскопии, а также элементным анализом. Абсолютную конфигурацию полученных салицилальдиминов определили, исходя из известной конфигурации (1*R*,2*R*)-2-амино-1-(4-нитрофенил)пропан-1,3-диола. Предварительно установлена возможность использования данных соединений в качестве лигандов в металлокомплексном асимметрическом сульфоксидировании.

## АРИЛСУЛЬФОНИЛИМИНЫ ХЛОРАЛЯ В РЕАКЦИИ С ЦИНКОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

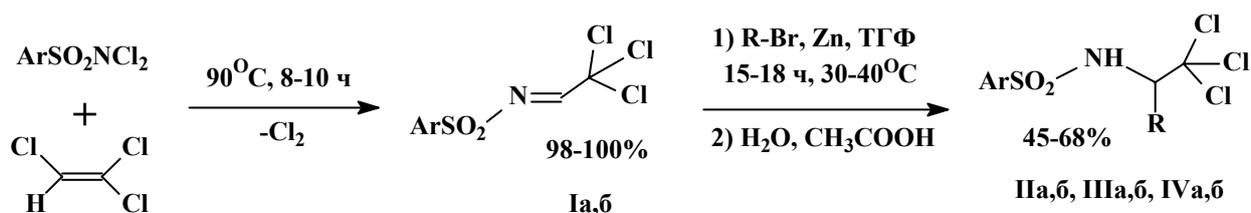
Розенцвейг И.Б., Попов А.В., Рожков А.А.

Учреждение Российской академии наук Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, г.  
Иркутск  
i\_roz@irioch.irk.ru

Трихлорэтиламиды сульфокислот являются перспективными синтонами для получения труднодоступных производных сульфонамидов. Синтетическая важность трихлорэтиларенсульфонамидов была продемонстрирована ранее при получении биологически активных N-защищенных аминокислот [1], амидиновых [2] и имидных [3] систем, макрополигетероциклических производных сульфонамидного ряда [4].

Удобные подходы к трихлорэтиламидам сульфокислот базируются на превращениях активированных сульфонилиминов хлораля, которые из-за наличия в структуре сильных электроноакцепторных заместителей обладают повышенной электрофильностью и легко реагируют с нуклеофилами различного типа [5].

Нами разрабатываются одnoreакторные подходы к полихлоралкиламидам сульфокислот, основанные на взаимодействии активированных электронодефицитных иминов с C-нуклеофилами. В рамках этих исследований мы изучили реакцию цинкорганических соединений, образующихся *in situ* из металлического цинка и органилгалогенидов, с арилсульфонилиминами хлораля (Ia,б), которые легко доступны из N,N-дихлораминов и трихлорэтилена [5].



Ar=Ph (a), 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (б),

R= Et (II), -CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> (III), -CH<sub>2</sub>C≡CH (IV).

Установлено, что превращения иминов (Ia,б) в присутствии цинковой пыли и бромэтана в среде ТГФ завершаются образованием ранее неизвестных N-[1-(трихлорметил)пропил]аренсульфонамидов (IIa,б) с умеренными выходами. Схожим образом реакция при использовании аллилбромиды или пропаргилбромиды вместо бромэтана приводит к N-[1-(трихлорметил)-3-бутинил]амидам (IIIa,б) или N-[1-(трихлорметил)-3-бутинил]амидам (IVa,б) соответственно.

Строение новых полихлоралкил-, алкенил- и алкиниламидами сульфокислот (II-IV) доказано физико-химическими методами, состав подтверждается элементарным анализом.

Наличие трихлорметильной группы, группы NH и кратных связей в структуре сульфонамидов (II-IV) позволяет считать эти соединения перспективными реагентами для последующих превращений при получении разнообразных функционализированных ациклических и гетероциклических производных сульфонамидного ряда.

В настоящее время проводится оптимизация новых одnoreакторных методов получения соединений типа (II-IV), исследуется их реакционная способность и биологическая активность.

[1] Розенцвейг И.Б., Левковская Г.Г., Мирскова А.Н., Кашик Т.В. *ЖОрХ*, **2000**, *36*, 1813-1818.

[2] Rozentsveig I.B., Levkovskaya G.G., Rozentsveig G.N., Mirskova A.N., Krivdin L.B., Larina L.I., Albanov A.I. *Tetrahedron Letters*, **2005**, *46*, 8889 – 8893.

[3] Розенцвейг И.Б., Попов А.В., Мирскова А.Н., Левковская Г.Г. *ЖОрХ*, **2007**, *43*, 1562 – 1563.

[4] Розенцвейг И.Б., Попов А.В., Бриков А.В., Чернышев К.А., Мирскова А.Н., Левковская Г.Г. *ЖОрХ*, **2007**, *43*, 927 – 928.

[5] Левковская Г.Г., Дроздова Т.И., Розенцвейг И.Б., Мирскова А.Н. *Усп. хим.*, **1999**, *68*, 638-652.

**ПРОТОТРОПНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ КАК СПОСОБ  
СТАБИЛИЗАЦИИ СИГМА-Н-КОМПЛЕКСОВ В ПРОЦЕССАХ  
МЕТАЛЛОПРОМОТИРУЕМОГО СН–СН-СОЧЕТАНИЯ 2,9-ДИМЕТИЛ-  
1,10-ФЕНАНТРОЛИНА В РАСПЛАВАХ PdCl<sub>2</sub>–2,9-ME<sub>2</sub>-PHEN 0,5H<sub>2</sub>O**

*Савинова А.И., Демидов В.Н., Симанова С.А.*

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)  
vndemidov@mail.ru*

В докладе представлены данные о *прототропных перегруппировках* промежуточных  $\sigma^H$ -комплексов – *дигидро-би-2,9-диметил-1,10-фенантролинов* как лигандов в координационных соединениях Pd(II), первоначально образующихся в процессах металлопрототируемого прямого C(sp<sup>2</sup>)H–C(sp<sup>2</sup>)H-сочетания координирующегося 2,9-диметил-1,10-фенантролина в бинарных расплавах [PdCl<sub>2</sub>]<sub>n</sub>–2,9-Me<sub>2</sub>-phen·0,5H<sub>2</sub>O. В результате последующих перегруппировок  $\sigma^H$ -комплексы переходят в более стабильные хромофоры и происходит формирование валентно-изомерных, таутомерных электрон-избыточных форм 2,9-диметил-1,10-фенантроцианина Pd(II) [(2,9-Me<sub>2</sub>-phen)Pd<sup>2+</sup>(μ-2,9-Me<sub>2</sub>-phencyanine)Pd<sup>2+</sup>(2,9-Me<sub>2</sub>-phen)]Cl<sub>4</sub> – соединений нового цианинового класса [1]. Проанализированы возможные маршруты и выделены стадии металлопрототируемого СН–СН-сочетания координирующегося к Pd<sup>2+</sup> 2,9-Me<sub>2</sub>-phen как процесса, включающего гетероароматическое нуклеофильное замещение атома водорода S<sub>N</sub><sup>H</sup>. Металлопрототирование в данном случае состоит в синхронной разноцентровой электрофильной и нуклеофильной активации гетероарена в результате его комплексообразования с Pd(II). На первой стадии предполагается образование стерически-искажённого соединения [Pd(2,9-Me<sub>2</sub>-phen)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>, а как иницирующая стадия самого процесса СН–СН-сочетания рассматривается нуклеофильная атака галогенид-иона на координированный гетероарен. Последняя в результате протонного переноса облегчает формирование C<sup>δ-</sup>…(H<sup>δ+</sup>…Cl<sup>-</sup>)-нуклеофила 2,9-Me-phen–H<sup>δ+</sup>, который затем присоединяется (A<sub>N</sub>) к электрофильно-активированному 2,9-Me<sub>2</sub>-phen-(C<sup>δδ+</sup>–H<sup>δδ+</sup>) с образованием C–C-димерных  $\sigma^H$ -аддуктов. С привлечением литературных данных [2] обсуждаются вопросы *региоселективности* металлопрототируемого СН–СН-сочетания 2,9-Me<sub>2</sub>-phen. С помощью метода возмущений МО полуколичественно рассмотрены варианты C–C-связывания 2,9-Me<sub>2</sub>-phen в единую π–π-конъюгированную систему хромофорных 2,9-диметил-1,10-фенантроцианиновых мостиковых лигандов.

Наиболее распространённые варианты стабилизации аналогичных *дигидро-σ<sup>H</sup>-аддуктов* в реакциях S<sub>N</sub><sup>H</sup> – это их ароматизация путём окисления, элиминирования гидрид-иона (электрон-электрон-протон, *EEP*), или элиминирования электрооакцепторов (викариозные процессы) [3]. Существенно более редки способы стабилизации, связанные с *протонным переносом* [4]. В нашем случае имеет место псевдоароматизация и именно протонный транспорт, что находит своё отражение при определённых температурных условиях в реализации *элиминирования протонов*. Рассмотрены стехиометрия, а также оптимальные температурные режимы синтеза *пурпурной* и *пурпурно-фиолетовой* валентно-изомерных, таутомерных форм 2,9-диметил-1,10-фенантроцианина Pd(II) [(2,9-Me<sub>2</sub>-phen)Pd<sup>2+</sup>(μ-2,9-Me<sub>2</sub>-phencyanine)Pd<sup>2+</sup>(2,9-Me<sub>2</sub>-phen)]Cl<sub>4</sub>. Обсуждаются ЭСП 2,9-диметил-1,10-фенантроцианиновых комплексов Pd(II) в растворах CHCl<sub>3</sub>, ДМФА, ДМСО, H<sub>2</sub>O. В видимой и ультрафиолетовой области проанализирована форма полос поглощения и сделаны отнесения полос к электронным переходам определённых типов. В растворах пурпурная и пурпурно-фиолетовая формы находятся преимущественно в агрегированной, сферолитоподобной форме. В твёрдом состоянии они представляют собой стеклообразные, супрамолекулярные конструкции. Выделенные формы охарактеризованы данными спектроскопии <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C ЯМР, ИКС и РФЭС.

Установлено, что пурпурно-фиолетовая форма [(2,9-Me<sub>2</sub>-phen)Pd<sup>2+</sup>(μ-2,9-Me<sub>2</sub>-phencyanine)Pd<sup>2+</sup>(2,9-Me<sub>2</sub>-phen)]Cl<sub>4</sub> обладает выраженными противоопухолевыми свойствами. Методом атомной силовой микроскопии обнаружено, что в системе [(2,9-Me<sub>2</sub>-phen)Pd<sup>2+</sup>(μ-2,9-Me<sub>2</sub>-phencyanine)Pd<sup>2+</sup>(2,9-Me<sub>2</sub>-phen)]Cl<sub>4</sub>–ДНК в водных средах для неё характерна темплатная самоорганизация [5].

1. Демидов В.Н., Симанова С.А., Савинова А.И., Пахомова Т.Б. Росс. химич. журн. 2009. Т. 53. № 1. С. 128-134.
2. Поддубный И.С. Химия гетероцикл. соедин. 1995. № 6. С. 774-815.
3. Charushin V.N., Churakhin O.N. Pure Appl. Chem. 2004. V. 76. No. 9. P. 1621-1631.
4. Матерн А.И., Чарушин В.Н., Чупахин О.Н. Успехи химии. 2007. Т. 76. № 1. С. 27-45.
5. Волков И.Л., Касьяненко Н.А., Соколов П.А., Зырянова И.М., Демидов В.Н. Тез. докл. XXIV Международ. Чугаевск. конф. по координац. химии. СПб, Репино, 2009. С. 579.

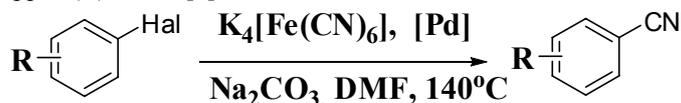
*Работа выполнена при поддержке РФФИ и ведомственной целевой программы РНП 2009–2011 г.*

## ПАЛЛАДИЙКАТАЛИЗИРУЕМОЕ ЦИАНИРОВАНИЕ АРИЛГАЛОГЕНИДОВ ГЕКСАЦИАНОФЕРАТОМ (II) КАЛИЯ

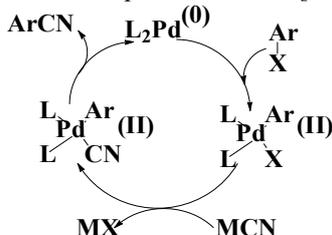
*Савичева Е.А., Боярский В.П.*

*Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет,  
Санкт-Петербург, Россия  
el.savicheva@yandex.ru*

Арилцианиды представляют собой важнейший класс органических соединений, которые находят применение в фармакологии, агрохимической промышленности, используются в качестве красителей, а также являются ценными интермедиатами в органическом синтезе и могут быть легко превращены в различные функционально-замещенные арены. Среди большого количества методов синтеза органических цианидов имеет место палладийкатализируемое цианирование, где в качестве источника цианогруппы используется дешевый, нетоксичный гексацианоферрат (II) калия [1]:

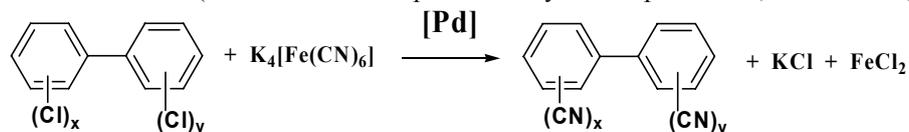


Реакционная способность арилгалогенидов при этом уменьшается в ряду  $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$ . Причина заключается в механизме каталитического процесса, в котором ключевой стадией является окислительное присоединение палладиевого комплекса по связи углерод–галоген арилгалогенида [1b]:

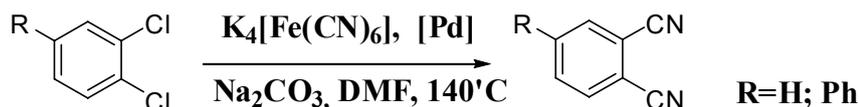


В то же время наибольший практический интерес представляет цианирование именно хлорзамещенных аренов, что связано с их сравнительной коммерческой доступностью. Особое внимание следует уделить возможности цианирования *o*-дихлорзамещенных аренов с получением *o*-арилдинитрилов, которые служат сырьем для уникального класса органических соединений – фталоцианинов. К сожалению, данные по цианированию арилполигалогенидов в литературе отсутствуют.

Еще более актуальной проблему вовлечения в реакцию цианирования полихлораренов делает проблема утилизации полихлорбифенилов. При условии успешного протекания реакции по нескольким атомам хлора появляется уникальная возможность превращения этих стойких органических загрязнителей в смесь нитрилов бифенилполикарбоновых кислот (потенциальное сырье для получения красителей, в частности, цианиновых):



В связи с этим нами было исследовано цианирование *o*-дихлорбензола и 3,4-дихлорбифенила. В обоих случаях успешно были получены продукты цианирования соответствующих арилдихлоридов. При этом даже на начальном этапе реакции (при проведении цианирования до конверсии менее 50 %) основным продуктом являлся динитрил, т.е. реакция протекает по двум атомам хлора:



Этот интересный факт связан, вероятно, со способностью промежуточно образующегося хлорарилнитрила выступать в качестве лиганда. Известно, что арилнитрилы способны координироваться палладием [2]. Поэтому промежуточный продукт после протекания реакции по первому атому хлора не покидает координационную сферу комплекса, а подвергается дальнейшему превращению в арилдинитрил. Это открывает широкие перспективы для практического применения реакции в синтезе широкого круга современных материалов.

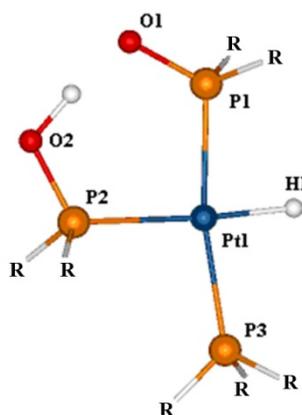
[1] а). T. Schareina, A. Zapf, M. Beller. *Chem. Commun.* **2004**. P. 1388–1389; б). M. Sundermeier, A. Zapf, S. Mutyala, W. Baumann, J. Sans, St. Weiss, M. Beller. *Chem. Eur. J.* **2003**, 9(8). P. 1828–1836.

[2] V. Yu. Kukushkin, A. J. L. Pombeiro. *Chem. Rev.* **2002**, 102(5). P. 1771–1802.

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ЦИКЛА ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЯ ЭТИЛЕНА НА КОМПЛЕКСАХ РТ(II) С БИДЕНТАТНЫМ ГИДРОФОСФОРИЛЬНЫМ ЛИГАНДОМ

*Савченко В.Г., Бабин Ю.В.*

*Тихоокеанский государственный экономический университет, г.Владивосток, Россия  
savslav@yandex.ru*

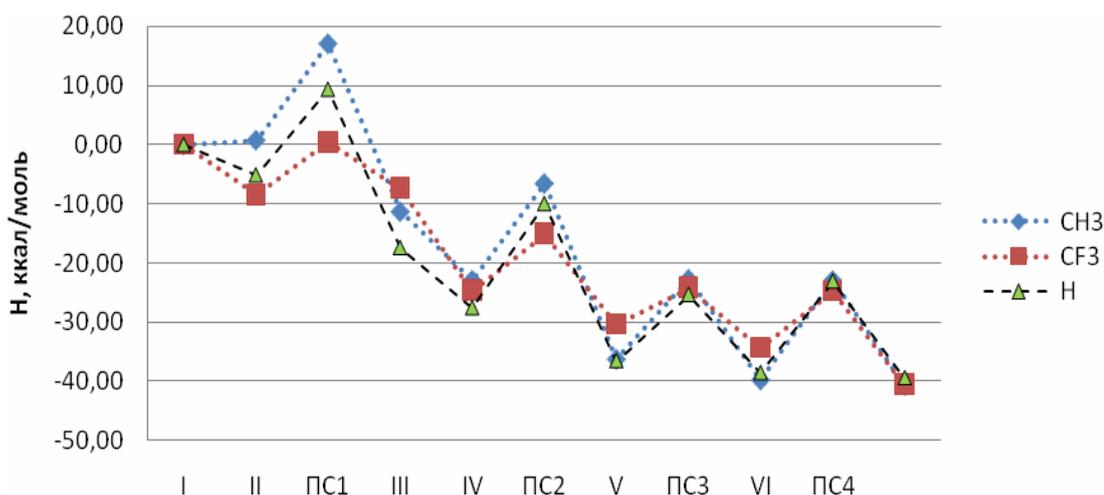


Мы провели теоретическое исследование гидроформилирования этилена на модельном комплексе  $[(R_2PO)_2H]Pt(PR_3)(H)$  (I, рисунок 1), где  $R=H, CH_3, CF_3$ . В плоском квадратном 16e комплексе I имеется свободное координационное место, и поэтому присоединение молекулы этилена к нему на первой стадии не требует предварительного отщепления одного из присутствующих в комплексе лигандов. В образующемся комплексе  $[(R_2PO)_2H]Pt(PR_3)(H)\eta^2(CH_2=CH_2)$  (II) этилен координирован по атому платины по  $\eta^2$ -типу. Следующая стадия процесса – перегруппировка II в  $\eta^1$ -этильный комплекс  $[(R_2PO)_2H]Pt(PR_3)CH_2CH_3$  (III) протекает через переходное состояние ПС1. Присоединение монооксида углерода к III протекает безбарьерно с образованием комплекса  $[(R_2PO)_2H]Pt(PR_3)(CO)CH_2CH_3$  (IV), в котором атом металла приобретает конфигурацию тригональной бипирамиды. Вслед за этим осуществляется

**Рисунок 1**

экзотермическая изомеризация комплекса IV в плоский квадратный  $\eta^1$ -ацильный комплекс  $[(R_2PO)_2H]Pt(PR_3)COCH_2CH_3$  (V) через переходное состояние ПС2.

Окислительное присоединение молекулы водорода к V через переходное состояние ПС3 приводит к октаэдрическому *цис*-дигидриду  $[(R_2PO)_2H]Pt(H)_2(PR_3)COCH_2CH_3$  (VI). Замыкает каталитический цикл экзотермическая стадия восстановительного элиминирования пропаналя в которой регенерируется исходный гидрид I. Она идет через переходное состояние ПС4. Энергетическая диаграмма всего процесса представлена на рисунке 2.



**Рисунок 2.** Энергетическая диаграмма гидроформилирования этилена

Лимитирующей стадией процесса является внедрение монооксида углерода CO по связи Pt-C, приводящее к образованию  $\eta^1$ -ацильного комплекса. Высота активационного барьера реакции для H и  $CH_3$  заместителей составила  $\sim 17$  ккал/моль. В случае  $R=CF_3$  высота барьера на данной стадии, оставаясь самой большой в цикле, составила 9.6 ккал/моль.

При перестройке координационного узла комплекса наблюдается миграция атома водорода в цепочке  $P(2)-O(2)-H\cdots O(1)-P(1)$ . При  $R=H$  и  $R=CH_3$  миграция происходит на каждой стадии каталитического цикла, при  $R=CF_3$  – на первых трех стадиях.

Для расчетов были использованы градиент-корректированный функционал PBE, трехэкспонентный набор базисных функций гауссовского типа TZ2P для описания валентных электронов и псевдопотенциалы Стивенса, Боша, Краузе и Кундари (SBK-JC) для остовных электронов.

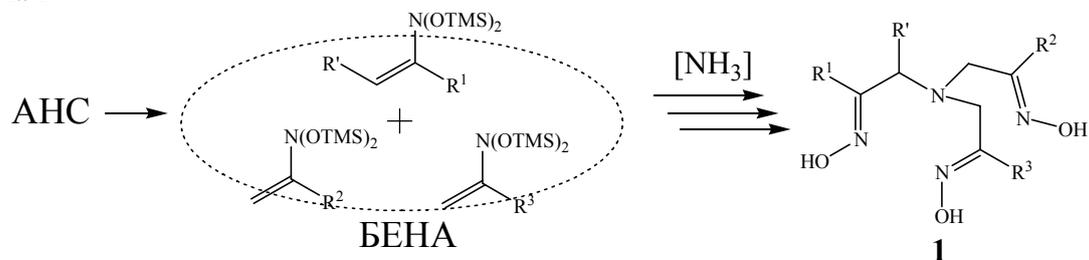
## СИНТЕЗ НЕСИММЕТРИЧНЫХ ТРИС(БЕТА-ОКСИМИНОАЛКИЛ)АМИНОВ

*Семакин А.Н., Сухоруков А.Ю., Лесив А.В., Иоффе С.Л., Тартаковский В.А.  
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского  
artyomsemaikin@mail.ru*

Создание биомиметических катализаторов, которые способны участвовать в химических превращениях по принципам, аналогичным работе природных ферментов – это крайне интересная и важная задача, возникшая на стыке органической химии, химии координационных соединений и биохимии. Поли(β-оксиминоалкил)амины рассматриваются как весьма перспективные лиганды для дизайна катализаторов биомиметического окисления и активации молекулярного кислорода [1].

Недавно нами был предложен общий и удобный метод синтеза симметричных трис(β-оксиминоалкил)аминов **1** ( $R^1 = R^2 = R^3$ ,  $R^1 = H$ ), заключающийся в оксиминоалкилировании аммиака действием N, N-бис(триметилсилиокси)аминов (БЕНА), легко доступных из алифатических нитросоединений (АНС) [2], а также обнаружена необычная внутримолекулярная циклотримеризация оксиминовых групп в трис(β-оксиминоалкил)аминах, приводящая к производным нового класса азаадамантанов – 1,4,6,10-тетраазаадамантанов [3].

Схема 1



Однако для полноценного изучения как координационных свойств трис(β-оксиминоалкил)аминов, так и реакции их циклизации в тетраазаадамантаны, необходимо было создать подходы к синтезу несимметрично замещенных трис(β-оксиминоалкил)аминов.

Нам удалось решить эту проблему, используя в качестве синтетического эквивалента аммиака его защищенные формы – бензиламин, дибензиламин и триметилсилилазид, что позволило селективно проводить ступенчатое оксиминоалкилирование с использованием разных БЕНА, и, таким образом, получать представительную серию трис(β-оксиминоалкил)аминов с разными заместителями ( $R^1 \neq R^2 \neq R^3$ ), используя в качестве единственного источника углерода в скелете алифатические нитросоединения.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 09-03-00676-а).*

[1]. (a) Edison, S. E.; Hotz, R. P.; Baldwin, M. J. *Chem. Commun. (Cambridge)* **2004**, p 1212; (b) Goldcamp, M. J.; Rosa, D. T.; Landers, N. A.; Mandel, S. M.; Krause Bauer, J. A.; Baldwin, M. J. *Synthesis* **2000**, p 2033.

[2]. Semakin, A. N.; Sukhorukov, A. Yu.; Lesiv, A. V.; Khomutova, Yu. A.; Ioffe, S. L.; Lyssenko, K. A. *Synthesis* **2007**, 2862.

[3]. Semakin, A. N.; Sukhorukov, A. Yu.; Lesiv, A. V.; Ioffe, S. L.; Lyssenko, K. A.; Nelyubina, Yu V.; Tartakovsky, V. A. *Organic Letters* **2009**, 11 (18), p 4072

**ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НОВОЙ СИСТЕМЫ  
НА ОСНОВЕ ТРИХЛОРИДА РОДИЯ И Р(III)-  
ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНА В  
МОДЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ ГОМОГЕННОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ  
МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ**

*Соколова А.В., Сайфутдинов А.М., Гусева Е.В., Наумова А.А., Косточко А.В., Половняк В.К.  
Казанский государственный технологический университет, Казань, Россия  
albinka88-kazan@rambler.ru*

Исследована каталитическая активность новой системы на основе Rh(III) и R(III)-функционализированного каликсрезорцина в модельной реакции гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты в различных средах (диоксан, формамид, тетрагидрофуран, диметилформамид). Сравнение полученных результатов с данными по каталитической активности для ранее изученных фосфин-, фосфит- и азотсодержащих комплексов родия(I, III) без каликсрезорциновой матрицы показывает более высокую каталитическую активность разработанной нами системы. Установлено, что применение новой каталитической системы в модельной реакции гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты приводит к заметному снижению энергии активации и увеличению скорости реакции.

Выбор данной реакции обоснован интересом к изучению каталитической активации С-Н связи  $\alpha$ -углеродных атомов, а также возможностью применения муравьиной кислоты в топливных элементах будущего в качестве безопасного хранилища водорода.

## НОВЫЕ ПОСТМЕТАЛЛОЦЕНОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЛЬФА-ОЛЕФИНОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНА (IV) И ЛИГАНДОВ САЛИГЕНИНОВОЙ ПРИРОДЫ

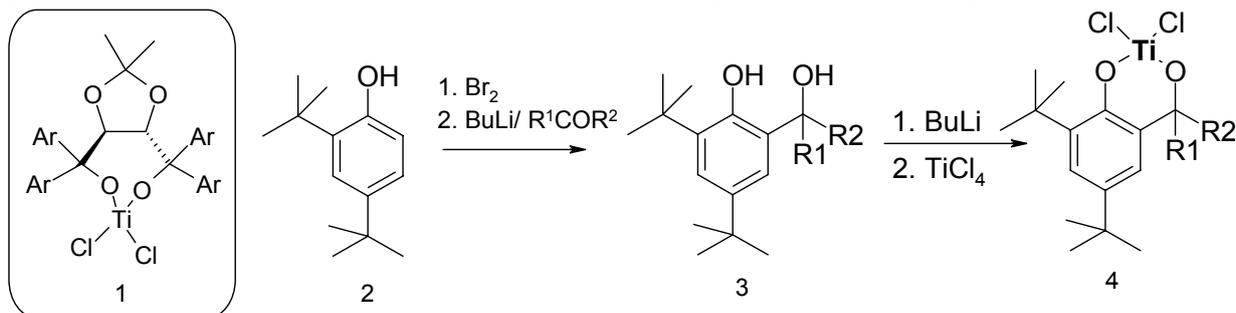
*Соловьёв М.В.,<sup>1</sup> Курмаев Д.А.,<sup>1</sup> Колосов Н.А.,<sup>1</sup> Смирнова О.В.,<sup>2</sup> Гагиева С.Ч.,<sup>1</sup> Тускаев В.А.,<sup>1</sup>  
Бравая Н.М.,<sup>3</sup> Мухина Е.В.,<sup>3</sup> Булычев Б.М.<sup>1</sup>*

*1 - Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова,  
119992, Москва Ленинские Горы*

*2 - ООО НИОСТ, г. Томск, Кузовлевский тракт, д.2, стр. 270*

*3 - Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка Московской области, 142432,  
проспект академика Семенова, 5  
mixailsol@list.ru*

До недавнего времени в постметаллоценовых системах с участием металлов IV группы использовались лиганды с донорными атомами O, N, P где O – фенольный гидроксил, N- иминный или аминный азот. Системы с двумя донорными атомами кислорода изучены в меньшей степени. Возможность использования таких лигандов была ранее продемонстрирована нами на примере каталитических систем, построенных из хиральных производных винной кислоты – ТАДДОЛак (**1**). Цель данной работы – получение лигандов типа OO, в которых атомы кислорода имеют различную природу – фенольную и спиртовую. Схема синтеза новой группы лигандов – производных салицилового спирта – салигенина и титандихлоридных комплексов, представлена ниже:



3a-4a R1=R2=Me; 3b-4b R1=Rh, R2=H;  
3c-4c R1=Ph, R2=Me; 3d-4d R1=R2=Ph

Для создания оптимального стерического окружения металлического центра в *орто*-положение к фенольному гидроксилу введена *трет*-бутильная группа. Электронные параметры и пространственное окружение спиртовой группы варьировались путём введения в  $\alpha$ -положение к гидроксилу различных заместителей. Взаимодействием литированных лигандов с четыреххлористым титаном получены комплексы (**4**). Структура всех синтезированных соединений подтверждена набором методов: ЯМР, ИК спектроскопия и элементный анализ.

Тестирование каталитической активности полученных комплексов проводилось на примере модельной реакции полимеризации этилена (толуол, давление этилена – 1-2 атм., температура 25-50°C).

Показано, что соединение (**4d**), после активации метилалюмоксаном (MAO) в соотношении Ti/Al 1:500 – 1:1000 катализирует полимеризацию этилена с умеренной скоростью (50-200 кгПЭ/моль Ti ч атм). Продолжаются работы по оптимизации структуры прекатализаторов, условий реакции полимеризации, а также по исследованию свойств полученных образцов полиэтилена.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-03-12134, 09-03-01060, 09-03-12265-офи\_м).

## Моделирование металлокомплексных катализаторов органическими лигандами

*Сугурбекова Г.К., Шоманова Ж.К., Кантарбаева С.М., Курбанова А.*

*Таразский государственный университет им. М.Х. Дулати, г. Тараз, gulnar-sugur@yandex.ru*

При взаимодействии органических лигандов с ионами металлов образуются растворимые полимерметаллические комплексы, которые изучаются в качестве катализаторов в различных органических синтезах. Основное преимущество растворимых комплексов – достаточная однородность активных центров и близкая их реакционная активность. Многообразие простых методов получения функциональных полимеров, разработанные методы введения в их состав групп с определенными свойствами дают широкую возможность для конструирования новых каталитических систем с заданными свойствами.

Настоящая работа посвящена изучению условий формирования наноразмерных катализаторов на основе кобальта и никеля с такими органическими лигандами, как 2,3-димеркаптопропансульфонат натрия и полиэтиленгликоль, определению факторов, влияющих на размеры формирующихся наночастиц и установлению корреляции между свойствами катализаторов и их активностью в процессах гидрогенизации непредельных соединений. По данным физико-химических исследований полученные катализаторы представляет собой систему, в которой происходит взаимодействие ионов металла с лигандом, что ведет к формированию наноразмерных октаэдрических частиц внутри полимерной матрицы.

Модификация каталитических систем органическими лигандами, содержащими различные функциональные группы (S в дитиоле и O в полиэтиленгликоле) идет с образованием гетероциклов. В связи с этим нам было интересно изучить морфологию поверхности этих комплексов и влияние атомов S и O на формирование поверхности комплексов, которые перспективны в качестве катализаторов различных процессов гидрирования.

Нами синтезированы комплексы кобальта и никеля и морфология поверхности изучена методом растровой электронной микроскопии (РЭМ японской фирмы JEOL) (рис.1).

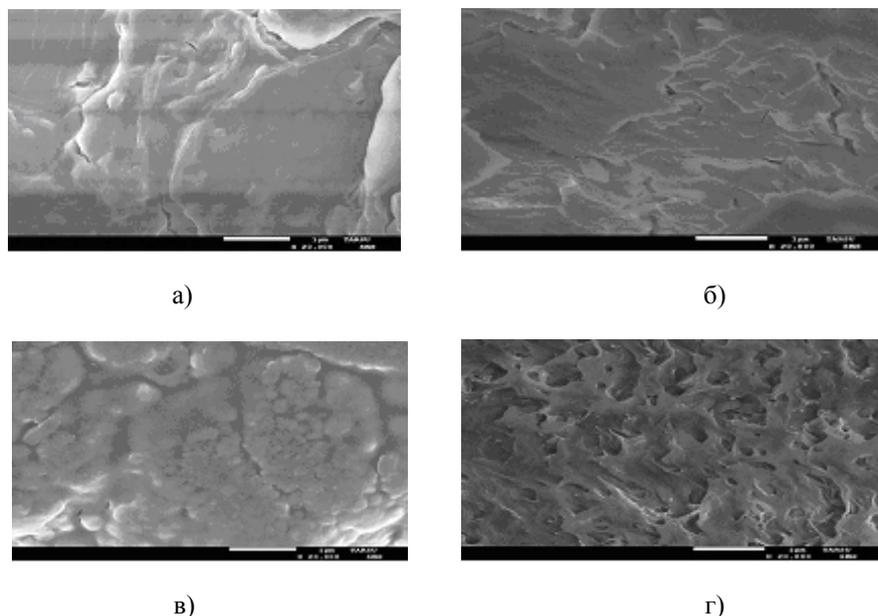


Рис.1. Микрофотография комплексов при увеличении 20000 раз: а - комплекс кобальта (II) с 2,3-димеркаптопропансульфонатом натрия; б - комплекс кобальта (II) с полиэтиленгликолем; в – комплекс никеля (II) с 2,3-димеркаптопропансульфонатом натрия; г - комплекс никеля (II) с полиэтиленгликолем.

Как показано на рисунке 1 при образовании комплексов замена атома серы на кислород при образовании гетероцикла с металлом изменяется структура поверхности, а также влияет и природа металла-комплексообразователя. Поверхность комплексов кобальта представляют собой слоистую пластинчатую структуру, тогда как свойства поверхности комплекса никеля абсолютно изменяется при замене лиганда. В случае никеля образуются скорее всего скелетный катализатор, который проявляет весьма высокую каталитическую активность в реакциях гидрирования. Хорошая растворимость полученных комплексов в воде благоприятствует использованию их в перспективе также и в качестве биологически активных соединений в хелатотерапии.

## ИММОБИЛИЗАЦИЯ ТРИПСИНА НА МЕДЬСОДЕРЖАЩИЙ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНОВЫЙ ГЕЛЬ

*Тапдыгов Ш.З., Зейналов Н.А., Ахмедов И.Д., Мельникова Н.Е., Мамедова С.И., Нуруллаев Г.Г.  
Институт Химических Проблем им. акад.М.Ф.Нагиева Национальной АН Азербайджана  
shamotardiqov@mail.ru*

Высокая растворимость полимеров полученных на основе N-винилпирролидона в воде и во многих органических растворителях, их нетоксичность, склонность к комплексообразованию со многими неорганическими, органическими и биологическими объектами дает возможность применения их в медицине. Иммунизация ферментов с участием ионов металлов в области биотехнологии имеет особое место. Изучение процесса иммунизации ферментов на комплексы, полученные ионами Cu(II), Co(II), Ni(II) и Fe(III) с разными природными и синтетическими полимер - носителями приводит к более устойчивости этих ферментов и высокой стабильности каталитической системы [1]. Наряду с этим, результаты многих научно-исследовательских работ по иммунизации ферментов показывают, что на полученные новые носители в области биотехнологий имеется большой спрос. А это связано не только с их доступностью и низкими токсичными показателями, но также их биологическими свойствами.

В представленной работе исследована иммунизация трипсина на комплекс поливинилпирролидона (ПВПр) с Cu(II) и изучены структуры полученных ПВПр - Cu(II) - трипсин гель-комплексов методом Фурье-ИК-спектроскопии.

С этой целью синтезированы гелеобразующие полимеры, полученные сшиванием низкомолекулярного ПВПр ( $\bar{M}_n = 10^4$ ) с N,N' - метиленбисакриламидом и получены их комплексы с Cu(II). Количество ионов металла в составе полимера равно 0,058 ммоль/г (~0,37 %) , что очень близко к медицинским показателям Cu, как биологически активного микроэлемента [2].

Иммунизация трипсина в полученный металлополимерный комплекс проводилась в 0,1М фосфатном буфере (0,02 М CaCl<sub>2</sub>, T=293K, τ =24 ч.). Количество иммунизированного трипсина составляет 3,60 мг/г. Сравнение иммунизации лишь трипсина на ПВПр и ПВПр-а с комплексом ионов металла и трипсина показывает увеличение иммунизации ионов металла в 18 раз. Степень иммунизации с участием Cu(II) ионов составляет 72%. При исследовании отделения носителя под влиянием pH-среды установлено, что иммунизация трипсина на металлополимерные комплексы, при изучении pH-среды в интервале 1-3 в течении 24 часов переход иммунизированного трипсина в раствор составляет 39-28%. Это, объясняется тем, что с увеличением концентрации ионов водорода в растворе происходит десорбция Cu(II) ионов от ПВПр, который играет связывающую роль между трипсином и носителем.

По Фурье-ИК- спектроскопическим методом установлено, что карбонильная группа, в спектре гидрогеля пирролидонного кольца ПВПр существует виде C=O··(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> и в областях 1655 и 1625 см<sup>-1</sup> происходит максимальное поглощение. Комплексы полимера с Cu(II) ионом, имеют структуру [CuCl<sub>2</sub>·2D]<sub>n</sub> и полоса сдвига комплекса смещается на право в области 1670 см<sup>-1</sup>. Свободные NH<sub>2</sub>-группы трипсина, состоящие из остатков аминокислот в растворе трис-HCl переходят в форму-[NH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>Cl, а в группах -COOH никакие изменения не происходят. Иммунизация осуществляется при дополнительной координации молекулы трипсина на ион Cu(II) комплекса, за счет излишка заряда в локальных областях. Электроны в 3d подуровне иона Cu(II) координируют на атом азота, находящийся в заряженной группе -[NH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>Cl трипсина. В результате происходит ослабление координации Cu(II) иона с гелем, и наоборот усиление с ферментом. Это объясняется тем, что в Фурье-ИК- спектроскопии полоса 1660 см<sup>-1</sup>, соответствующая комплексу ПВПр - Cu(II), снова переходит в область полосы 1655 см<sup>-1</sup>, соответствующей свободному гелю.

Таким образом, установлено, что полученные ПВПр-Cu(II) гель-комплексы могут быть использованы как носители для транспортировки иммунизированного трипсина.

1.В.В.Коршак, М.И.Штильман. Полимеры в процессах иммунизации и модификации природных соединений. М.: Наука, 1984, с.35

2.Тапдыгов Ш.З, Ахмедов И.Д, Мельникова Н.Е, Нуруллаев Г.Г, Зейналов Н.А, Эфендиев А.А. II Всероссийская конференция физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах. 2004-Воронеж. с.653-654

## РЕАКЦИЯ КУМАДЫ В СИНТЕЗЕ 6-[3-(1-АДАМАНТИЛ)-4-МЕТОКСИФЕНИЛ]-2-НАФТОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Трибулович В.Г.,<sup>1</sup> Гарабаджю А.В.,<sup>2</sup> Калвиньш И.<sup>3</sup>

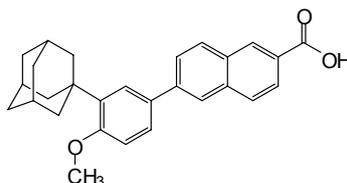
1 - НИИ Группы СЗО РАМН, Санкт-Петербург, Россия

2 - СПбГТИ(ТУ) Санкт-Петербург, Россия

3 - Институт Органического Синтеза, Рига, Латвия

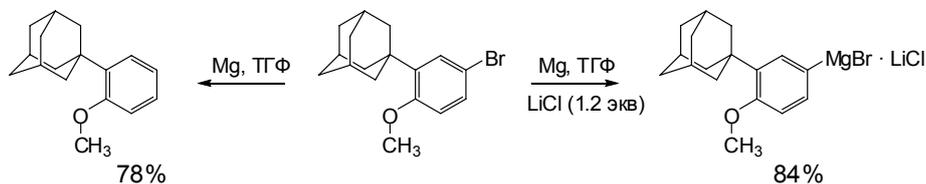
tribulovich@rambler.ru

6-[3-(1-адамантил)-4-метоксифенил]-2-нафтойная кислота является активным фармацевтическим ингредиентом и имеет международное непатентованное название адапален. Данное соединение относится к классу атипичных синтетических ретиноидов.



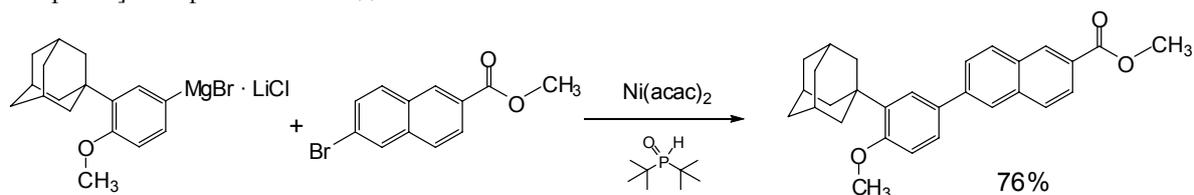
Ключевой стадией построения углеродного скелета молекулы адапалена является образование С-С связи между 3-(1-адамантил)-4-метоксифенильным и 2-карбометокси-6-нафтильным фрагментами. Для проведения селективного синтеза с высоким выходом требуется функционализация одного из сочетаемых фрагментов. Поскольку 3-(1-адамантил)-4-метоксифенильный фрагмент кроме адапалена входит в состав ряда адамантил замещенных ретиноидов, которые являются актуальным классом в медицинской химии, мы выбрали для функционализации именно его.

Нами было установлено, что фактором, определяющим успешное получение реактива Гриньяра из 2-(1-адамантил)-4-броманизола является наличие в реакционной смеси хлористого лития (1.2 экв). В отсутствие LiCl преимущественным направлением реакции является формальное восстановление до 2-(1-адамантил)-анизола.



Используя данный метод получения реактива Гриньяра нам удалось получить 3-(1-адамантил)-4-метоксифенилборную кислоту с выходом, превышающим 80% и провести кросс-сочетание по Сузуки с метил 6-бromo-2-нафтоатом. Кросс-сочетание по методу Кумады, в отличие от методов Сузуки и Негиши не требует дополнительной функционализации магнийорганического соединения. Однако имеется мало информации о проведении реакции Кумады с арилмагнийгалогенидами, дезактивированными комплексообразованием с хлористым литием. Группа проф. Бухвальда (МТИ) сообщила в 2007 г. [1] о проведении низкотемпературной реакции с использованием Pd[0].

Основываясь на данных приведенных в работе [2], мы предположили, что в реакции Кумады для дезактивированных арилмагнийгалогенидов возможно использование каталитической системы фосфиноксид - Ni[0]. Проведение кросс-сочетания по Кумаде 3-(1-адамантил)-4-метоксифенилмагнийбромида в комплексе с хлористым литием с метил 6-бromo-2-нафтоатом при использовании каталитической системы ди-*трет*-бутил-фосфиноксид - Ni(acac)<sub>2</sub> (2 мол.%) позволило нам получить метил 6-[3-(1-адамантил)-4-метоксифенил]-2-нафтоат с выходом 76%.



Разработанный метод с применением реакции кросс-сочетания по Кумаде мы успешно применили для синтеза ряда адамантил замещенных ароматических ретиноидов.

[1]. Martin R., Buchwald S. L. // J. Am. Chem. Soc. 2007, Vol. 129. N 13. P. 3844 - 3845.

[2]. Ackermann L., Born R. // Angew. Chem. Int. Ed. 2005, Vol. 44. N 44. P. 7216-7219.

## РЕАКЦИИ ХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ 5,10,15,20-ТЕТРАФЕНИЛ21Н,23Н-ПОРФИНА, КООРДИНИРОВАННОГО РЕНИЕМ(V)

Тюляева Е.Ю.,<sup>1</sup> Бичан Н.Г.,<sup>2</sup> Ломова Т.Н.<sup>1</sup>

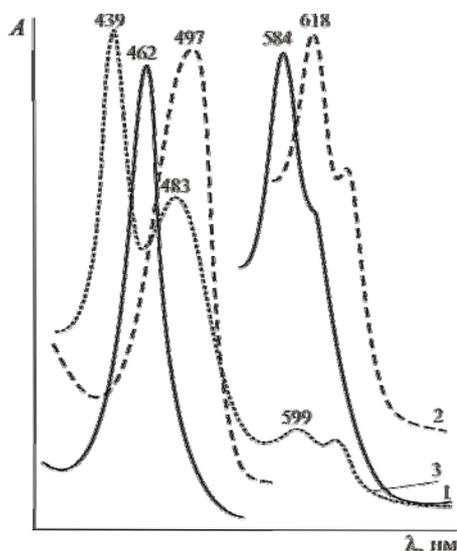
1 - Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН, Иваново, Россия

2 - Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

teu@isc-ras.ru

Ключевые слова: ароматические макрогетероциклы, комплексы рения(V), устойчивость к окислению

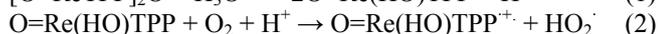
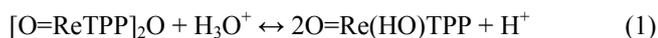
Одной из устойчивых форм тетрапиррольных ароматических макроциклов, координированных высокозарядными катионами 4d- и 5d-металлов, в кислотах и сверхкислотах являются продукты их одноэлектронного окисления. В последнее время предметом детального изучения являются физико-химические свойства  $\pi$ -катион-радикалов металлопорфиринов, полученных электрохимически [1, 2] или химическим путем [3, 4, 5], в связи с их широким применением в биологии и биохимии (например, реакции цитохрома P-450). В докладе рассмотрены синтез, реакция образования и свойства нового  $\pi$ -катион радикала 5,10,15,20-тетрафенил21Н,23Н-порфина ( $H_2TPP$ ) в составе его (гидроксо)оксо-комплекса с рением(V).



**Рисунок.** ЭСП  $[O=ReTPP]_2O$  в  $CH_3Cl$  (1),  $HOAc$  (2) и в 16.5 М  $H_2SO_4$  (3) сразу после растворения при нагревании при 373 К.

Отсутствие процесса диссоциации по связям M-N подтверждается ЭСП конечного продукта реакции, переведенного в хлороформ и отмытого от кислоты: спектр совпадает с таковым для  $[O=ReTPP]_2O$  в  $CH_3Cl$  (рисунок). В докладе приведены константы скорости образования окисленной формы комплекса в зависимости от температуры и кислотности среды.

Вначале был проведен по оригинальной методике синтез  $\mu$ -оксо-димера  $[O=Re^VTPP]_2O$  по реакции  $H_2TPP$  с  $H_2ReCl_6$ . Структура димера подтверждена методами элементного анализа, УФ-видимой, ИК,  $^1H$  ЯМР спектроскопии. В органических растворителях соединение образует раствор зеленого цвета с полосой поглощения в видимой части электронного спектра 584 нм (рисунок, линия 1). В протонсодержащих растворителях спектр соединения значительно меняется. В  $HOAc$  полоса (спектр 2) смещается bathochromно на 34 нм, а полоса Core становится несимметричной, уширенной за счет роста коротковолнового поглощения. При переходе к более сильным кислотам отчетливо проявляются 2 полосы при 600 и более нм, в области полосы Core происходит гипсохромное смещение максимума и рост поглощения с  $\lambda_{max} = 439$  нм (рисунок, линия 3). Такие изменения в спектре указывают на образование  $\pi$ -катион-радикалов металлопорфиринов [1]. Кинетика процесса не противоречит прохождению реакции по уравнениям 1 и 2.



Аналогично комплексам осмия, рутения [3] и палладия [4], эта форма образуется уже в ходе растворения димера в водной  $H_2SO_4$

[1] N. Carnieri and A. Harriman // *Inorganica Chimica Acta*. 1982. V. 62. N 2. P. 103.

[2] I. Morishima, Y. Takatuki, Y. Shiro // *J. Am. Chem. Soc.* 1984. V. 106. P.p. 7666.

[3] Тюляева Е. Ю., Ломова Т. Н., Можжухина Е. Г. // *Коорд. химия*. 2003. Т. 29. № 8. С. 605.

[4] Тюляева Е. Ю., Клюева М. Е., Косарева О. В., Ломова Т. Н. // *Ж. неорг. химии*. 2008. Т. 53. № 9. С. 1504.

[5] Тюляева Е. Ю., Ломова Т. Н. // Тез. докл XXIV международной Чугаевской конференции по координационной химии. Санкт-Петербург, 2009. С. 534.

Поддержано грантами Программы фундаментальных исследований № 18 и РФФИ № 09-03- 97556.

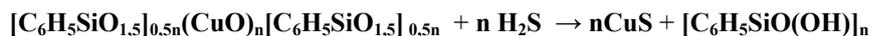
## МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, НА ОСНОВЕ СИЛОКСАНОВЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

*Чигорина Е.А., Чигорина Т.М., Бестаев М.В., Арзуманянц А.А.  
ГОУ ВПО Северо-Осетинский государственный университет им.К.Л.Хетагурова  
tmchigorina@list.ru*

Переход от современной микроэлектроники к нанoeлектронике стимулируется созданием новых функциональных нанокomпозиционных материалов. Наличие наночастиц металлов или их соединений в полимерной матрице дает возможность создавать композиции, обладающие специальными электрофизическими свойствами. Особый интерес представляют материалы на основе органо-неорганических полимерных матриц, с равномерно распределенными в них наночастицами переходных металлов или их соединений.

Полимерными матрицами, разработанных композиционных материалов, являлись силоксановые блок-сополимеры и их смеси с полимерами иной химической природы. В качестве металлосодержащих прекурсоров впервые изучены олигометаллосилоксаны полимерного или каркасного типа, в которых атомы металла связаны с силоксановой цепью. Формирование наноразмерных частиц оксидов и сульфидов металлов в полимерных матрицах осуществлялось химически путем термолиза или сульфидирования получаемых композиций.

Металлосодержащие частицы (оксиды или сульфиды) получены путем химических превращений соответствующих металлоорганических соединений (МОС) в полимерной матрице посредством реакций термолиза или сульфидирования соответствующих композиций после их вулканизации. Так, при обработке металлосодержащих композиций газообразным сероводородом получены тонкодисперсные частицы сульфидов металлов. Процесс сульфидирования металлосодержащих композиций описывается схемой:



Образующиеся металлосульфидные частицы, дополнительно, фиксируются в полимерной матрице за счет химических реакций (например, за счет реакций конденсации образующихся силанольных групп).

Изучены электрические, термические, механические и оптические свойства полученных металлополимерных материалов.

Электрические свойства композиций исследованы в интервале температур от +25<sup>0</sup>С до +250<sup>0</sup>С. Удельное объемное электрическое сопротивление при 25<sup>0</sup>С составило 10<sup>14</sup>÷10<sup>16</sup> Ом·см для всех композиций, удельное поверхностное электрическое сопротивление было стабильно для всех образцов и равно 8·10<sup>14</sup> Ом. Величины тангенса угла диэлектрических потерь находились в пределах 4·10<sup>-3</sup> ÷ 1,7·10<sup>-2</sup>. Значения диэлектрической проницаемости составили 2,3÷3,3 для медьсодержащих композиций и 4,0÷4,7 для цинксодержащих. Максимальные значения термостойкости образцов составили 270<sup>0</sup>С - 300<sup>0</sup>С (5% потери массы образца).

В интервале длин волн 210÷850 нм определены величины коэффициента пропускания и оптической плотности образцов. Значения показателя преломления для всех композиций находились в пределах 1,736 – 1,739, в то время как значения данного показателя для используемых полимерных матриц составляют 1,486 - 1,495.

Проведенные исследования дают возможность предположить, что данные композиции перспективны для создания на их основе оптически прозрачных диэлектрических наноматериалов для электронной техники.

## МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНЫ НАНЕСЕННЫЕ НА ПОЛИМЕРНУЮ ПОДЛОЖКУ, ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ В КАЧЕСТВЕ АНИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

*Шемшади Р.Ш.,<sup>1</sup> Зейналов Н.А.,<sup>1</sup> Арванд М.С.,<sup>2</sup> Пурхабиб А.,<sup>2</sup> Гуахи М.<sup>2</sup>*

*1 - Институт Химических Проблем им. акад. М.Ф.Нагиева Национальной АН Азербайджана*

*2 - Научный факультет Отделения Химии Университета, Иран*

*shamotapdiqov@mail.ru*

Перхлораты применяются в разных отраслях промышленности и это очень важно для его определения на низких уровнях воды и промышленных сточных водах. Из за важности определения перхлората иона в разных реальных примеров, включая мочу, наземные и подземные воды, мы заинтересовались в приготовлении нового покрытого электрода графита, основанного на поливинилхлориде для наблюдения за селективным ионом перхлората в растворе.

Целью данной работы является исследование влияния структуры фталоцианина, матрицы мембраны и примесей мембраны на свойства отклика и селективность покрытых электродов графита, основанных на никелевых и марганцовых фталоцианинах для их использования в качестве анионоселективных электродов. Электроды были подготовлены путем включения ионофоров в пластифицированные поли (винил хлорид) мембраны, которые непосредственно были покрыты на поверхности графитных электродов. Полученные электроды демонстрируют почти нернстовские отклики по широкому линейному диапазону аниона перхлората ( $5 \times 10^{-7}$  к  $1 \times 10^{-1}$  М). Электроды обладают быстрым временем отклика, пределами обнаружения субмикромольера ( $5 \times 10^{-7}$  М перхлорат), и могут быть использованы на широком рН диапазоне 3.5-10. Было исследовано воздействие липофильных катионных и анионных примесей на свойства отклика электродов. Предложенные сенсоры показали высокую селективность для перхлората над рядом общих неорганических и органических анионов. Самая высокая селективность наблюдалась для электрода, основанного на марганец фталоцианине в присутствии липофильных анионных смеси натрия тетраакиса [3,5-бис (трифлорометил)фенил] борной кислоты. Также описано применение электродов для определения перхлората в водопроводной воде и человеческой моче.

Результаты этого исследования показали, что потенциометрический метод, основанный на NiPc и MnPcCl мембранах покрытых на электроды графита может предоставить заманчивую альтернативу для определения перхлората. Предложенные сенсоры очень легко приготовить, они обладают высокой чувствительностью и широким динамичным диапазоном. Высокая селективность, низкий предел определения и скорость отклика делают эти электроды пригодными для измерения концентрации перхлората в широком разнообразии примеров, включая сточные воды, и биологические примеры, без необходимости в предварительной концентрации и обработке, а также без значимого взаимодействия с другими анионными видами, присутствующими в примерах.

## ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ В ПОЛИМЕРНЫХ ГЕЛЯХ КОМПЛЕКСЫ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ В РЕАКЦИИ ДИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

*Шарифзаде Н.Ф., Гулиева А.Р., Шахвердиева К.Ф., Зейналов Н.А., Эфендиев А.А.  
Институт химических проблем им.М.Ф.Нагиева НАНА, Баку, Азербайджан  
nigarroz@rambler.ru*

Ранее нами разработан новый принцип конструирования высокоактивных и селективных каталитических систем иммобилизованных в сильно набухающих в органических растворителях полимерных гелях на основе комплексов переходных металлов с привитыми к каучуку кислород- и азотсодержащими макролигандами [1,2]. Эти катализаторы работают как гомогенные т.к. скорость диффузии реагентов в сильно набухающих полимерных гелях сопоставима со скоростью диффузии в жидкостях, а подобно гетерогенным катализаторам, могут легко отделяться от реакционной среды и повторно использоваться.

Синтезирован полимерный гель с использованием тройного сополимера этилена, пропилена и несопряженного диена (СКЭПТ) в качестве каучуковой основы с привитой цепью полиэтиленполиами́на (ПЭПА), путем обработки каучука эпихлоргидрином (ЭХГ). Привитые сополимеры сшивали и в набухом виде обрабатывали соединениями титана (дибутоксититандихлорид) и циркония (дибутоксидцирконийдихлорид). Образующиеся комплексы обрабатывали алюминийорганическими соединениями (АОС), в качестве которых использовали сексвихлоридэтилалюминий (СХЭА) и триизобутилалюминий (ТИБА) и осуществляли реакции димеризации этилена с участием таких катализаторов.

Найдены оптимальные условия проведения процессов димеризации этилена с участием синтезированных комплексов, исследованы зависимость селективности процесса и активности каталитических систем от мольного отношения  $Al/Me$  ( $Me=Ti, Zr$ ), от природы АОС, а также от температуры процесса, изучены влияние природы и мольного соотношения  $Al/Me$  на скорость димеризации этилена и состав образующихся димеров.

Установлено, что изменение концентрации СХЭА в интервале мольного соотношения  $Al/Me=3-10$  не оказывает существенного влияния на скорость дезактивации каталитической системы. Уменьшение концентрации СХЭА в реакционной среде при мольном соотношении  $Al/Me=1-2$  приводит к ускорению дезактивации системы, что видимо, в значительной мере определяется расходом АОС на участие в побочных реакциях. В то же время для системы СКЭПТ-ЭХГ-ПЭПА-  $Ti(OR)_2Cl_2$  или  $Zr(OR)_2Cl_2$ -ТИБА повышение концентрации ТИБА в реакционной среде при мольном соотношении  $Al/Me=3-10$  приводит к возрастанию величины скорости в 2 раза, что видимо, связано с увеличением числа активных центров.

Установлено, что катализатор, полученный введением титана и циркония в полимер-носитель на основе СКЭПТ-ЭХГ-ПЭПА обнаруживает высокую активность и высокую селективность по бутену-1 (99,9%) и стабильность в реакции димеризации этилена, в интервале температур 293-353 К.

[1] Н.А. Зейналов, А.В. Иванюк, А.И.Прудников, В.И. Сметанюк, М.В. Ульянова, А.А.Эфендиев, «Каталитические свойства и структура новых гель-иммобилизованных комплексов никеля», Доклады РАН, том. 348, №2, с.207-209 (1996)

[2] A. Efendiev, «Metal Complex Catalysts Immobilized in polymer Gels», Macromol. Symp. 156 vol., 156-162 pp. (2000)

## ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЕ АЛИФАТИЧЕСКОЕ НУКЛЕОФИЛЬНОЕ И АРОМАТИЧЕСКОЕ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В СИНТЕЗЕ АЛКИЛАРИЛФОСФИНАТОВ

*Эрхитуева Е.Б., Догадина А.В., Ионин Б.И.*

*Санкт-Петербургский Государственный Технологический институт (Технический Университет),  
Санкт-Петербург, Российская Федерация  
erhitouevae@yandex.ru*

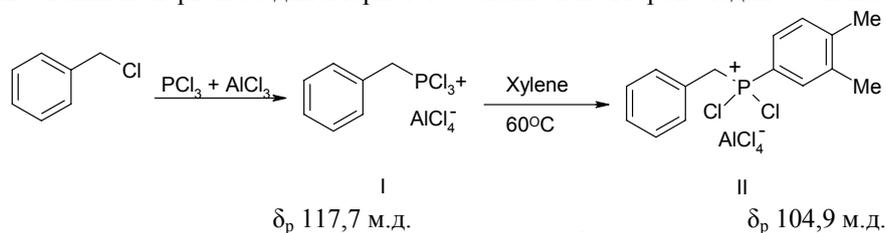
Несимметричные алкиларилзамещенные производные фосфора с С–Р связью представляют интерес как для синтеза асимметрических фосфорорганических соединений, так и для получения лигандов хиральных металлокомплексных катализаторов. Удобным методом синтеза алкилфосфонатов является реакция Киннера-Перрена, представляющая собой нуклеофильное замещение галогена в алкилгалогенидах при реакции с треххлористым фосфором и хлористым алюминием, где треххлористый фосфор выступает в роли нуклеофила:



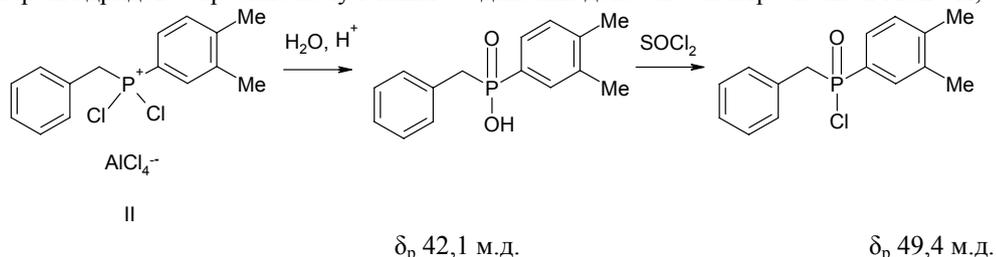
Для синтеза ароматических Р–С соединений используется экспериментально сходная реакция, но протекающая уже как электрофильное замещение водорода в ароматическом кольце, аналогично реакции Фриделя–Крафтса:



Есть основания полагать, что в этой реакции атакующей электрофильной частицей является фосфониевый катион  $\text{PHCl}_3^+$  в комплексе  $\text{PHCl}_3^+ \text{AlCl}_4^-$ . Действительно, с использованием метода ЯМР  $^{31}\text{P}$  показано, что аналогичный комплекс  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PHCl}_2^+ \text{AlCl}_4^-$ , включающий  $\text{HCl}$ , способен к дальнейшей реакции электрофильного замещения в бензольном кольце с образованием хлоридифенилфосфина в комплексе с  $\text{HCl}$  и  $\text{AlCl}_3$  [1]. Учитывая это, мы ввели комплекс А в реакции с ароматическими углеводородами. Наиболее эффективно она прошла при использовании на первой стадии хлористого бензила и на второй стадии – *o*-ксилола:



В более жестких условиях (температура на 2-й стадии  $\approx 100^\circ\text{C}$ ) проходит реакция с толуолом, в то же время ввести в реакцию бензол не удастся. Ход реакции контролировался с помощью спектроскопии ЯМР  $^{31}\text{P}$ . Процесс проводили до полной конверсии комплекса (I). Продукты выделены после гидролиза в виде соответствующих алкиларилфосфиновых кислот. Обработка кислот хлористым тионилем приводит к образованию хлорангидридов. Строение полученных соединений доказано спектроскопией ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ .



Таким образом, разработан метод синтеза труднодоступных алкиларилфосфинатов на основе последовательного проведения реакций нуклеофильного и электрофильного замещения. Отметим, что получить те же продукты при противоположной очередности двух реакций не удалось.

[1] Р. И. Тарасова, Т. В. Зыкова, Ф. Ш. Шагвалеев, Т. Ш. Ситдикова, В. В. Москва. //ЖОХ. 1991. Т.61. Вып.11. С. 2529-2532.

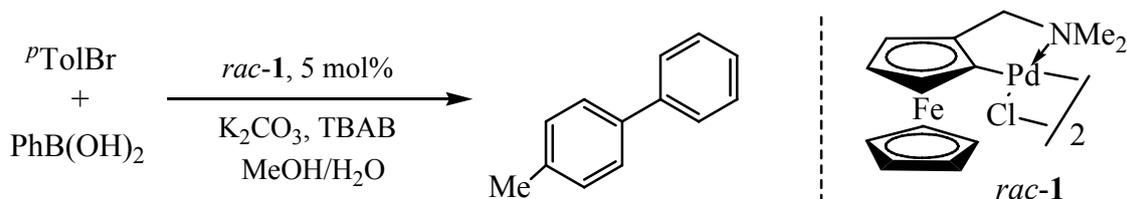
## ЦИКЛОПАЛЛАДИРОВАННЫЙ *N,N*- ДИМЕТИЛАМИНОМЕТИЛФЕРРОЦЕН – ЭФФЕКТИВНЫЙ КАТАЛИЗАТОР РЕАКЦИИ СУЗУКИ В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ

Горунова О.Н.,<sup>1</sup> Зыков П.А.,<sup>1</sup> Ливанцов М.В.,<sup>2</sup> Гришин Ю.К.,<sup>2</sup> Кочетков К.А.,<sup>1</sup> Дунина В.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> - Институт элементорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва,  
<sup>2</sup> - Химический факультет Московского Государственного университета им. М.В. Ломоносова,  
Москва, olg111@yandex.ru

В последние десятилетия циклопалладированные комплексы (ЦПК), обладающие высокой термической, окислительной и гидролитической стабильностью, отлично зарекомендовали себя в качестве высокоэффективных катализаторов реакций кросс-сочетания.[1,2] В поисках катализатора, способного катализировать реакции этого типа в мягких условиях, мы остановились на *CN*-палладацикле на основе *N,N*-диметиламинометилферроцена (**1**). Как ни странно, но по нашим сведениям опубликована лишь одна работа по применению этого широко известного ЦПК в катализе; речь идет только о реакции Хека в высокотемпературном режиме (140-160 °С) и только с участием активных арилйодидов.[3] В качестве модельного процесса мы избрали реакцию Сузуки, поскольку при общей практике термической активации кросс-сочетания этого типа (80-110 °С)[4] известно несколько прецедентов проведения реакции Сузуки при комнатной температуре.[5]

Нами показана высокая каталитическая активность комплекса **1** в реакции Сузуки в мягких условиях.



№	4- $\text{MeC}_6\text{H}_4\text{X}$	[ <i>rac</i> -1], mol%	Условия реакции	Выход биарила <b>2</b> , % <sup>*)</sup>
1	Br	2.5	20 °С, 24 ч, MeOH/H <sub>2</sub> O	94
2	Br	0.05	20 °С, 4 сут., MeOH/H <sub>2</sub> O	7
3	Br	0.05	55 °С, 20 ч, MeOH/H <sub>2</sub> O	26
4	Br	2.5	-18 °С, 18 сут., MeOH	53
5	Cl	2.5	20 °С, 24 ч, MeOH/H <sub>2</sub> O	< 1 <sup>**)</sup>
6	Cl	2.5	55 °С, 9 ч, MeOH/H <sub>2</sub> O	< 1 <sup>**)</sup>

<sup>\*)</sup> выход приведен для хроматографически выделенного 4-метилбифенила;

<sup>\*\*)</sup> побочно в качестве продукта гомосочетания образуется бифенил с выходом 10% (п. 5) и 50% (п. 6)

Так, при проведении реакции при комнатной температуре на воздухе димер *rac*-1 обеспечивает высокий выход целевого биарила **2** (94%, п. 1) при умеренных нагрузках катализатора. При пониженных до 0.05 мол% нагрузках катализатора конечный продукт **2** образуется лишь с незначительным выходом при комнатной температуре (7%, п. 2) и с более высоким – при нагревании (26%, п. 3). Более того, *CN*-палладацикл **1** катализирует кросс-сочетание *para*-бромтолуола с фенолборной кислотой даже при отрицательной температуре, хотя достижение умеренного выхода (53%, п. 4) требует существенно большей длительности реакции.

К сожалению, попытка ввести в реакцию Сузуки арилхлорид на примере *para*-хлортолуола оказалась неудачной: в реакциях, проведенных как при комнатной температуре (п. 5), так и при повышенной до 55 °С (п. 6), спектрально (ЯМР <sup>1</sup>H) зафиксирован бифенил, образующийся в результате гомосочетания (10 и 50%), на фоне следовых количеств целевого биарила (<1%).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РАН и РФФИ, гранты ОХНМ-1 и 08-03-92209 ГФЕНА.

[1]. C. Najera, D. A. Alonso, in *Palladacycles. Synthesis, Characterization and Applications*; J. Dupont, M. Pfeffer, Eds. Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, **2008**, 8, 155.

[2]. J. Dupont, C. S. Consorti, J. Spencer. *Chem. Rev.*, **2005**, 105, 2527.

[3]. F. Yang, Y. Zhang, R. Zheng, J. Tang, M. He. *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 651, 146.

[4]. R. Huang, K.H. Shaughnessy. *Organometallics*, **2006**, 25, 4105.

[5]. B. Mu, T. Li, J. Li, Y. Wu. *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693, 1243.

## FIRST EXAMPLE OF THE METAL-MEDIATED [2 + 3] CYCLOADDITION OF NITRONES TO PALLADIUM-BOUND ISONITRILES

Luzyanin K.V.,<sup>1</sup> Tskhovrebov A.G.,<sup>2</sup> Guedes Da Silva M.F.C.,<sup>1</sup> Haukka M.,<sup>3</sup> Pombeiro A.J.L.,<sup>1</sup> Kukushkin V.Yu.<sup>2</sup>

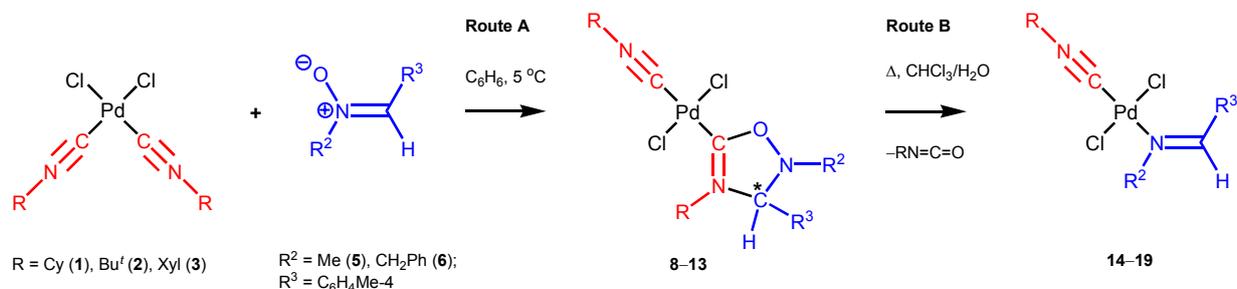
<sup>1</sup> - Centro de Quimica Estrutural, Instituto Superior Tecnico, Lisbon, Portugal

<sup>2</sup> - Department of Chemistry, St. Petersburg State University, 198504 Stary Petergof, Russian Federation

<sup>3</sup> - University of Joensuu, Joensuu, Finland

kluzyanin@ist.utl.pt

The reaction between equimolar amounts of *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(C≡NR)<sub>2</sub>] [R = cyclohexyl (Cy) **1**, *t*Bu **2**, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(2,6-Me<sub>2</sub>) (Xyl) **3**] and the acyclic nitrones O<sup>+</sup>N(R<sup>2</sup>)=C(H)R<sup>3</sup> [R<sup>2</sup> = Me **5**, R<sup>2</sup> = CH<sub>2</sub>Ph **6**; R<sup>3</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-4] proceeds in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> at 5 °C for *ca.* 4 h followed by keeping of the system at 20–25 °C for 20 h and provides the carbene complexes [PdCl<sub>2</sub>{C(ONR<sup>2</sup>C<sup>d</sup>HR<sup>3</sup>)=N<sup>d</sup>R}(C≡NR)(C<sup>c</sup>-N<sup>d</sup>)] (**8–13**) in good (70–54%) yields. The latter species are originated from the previously unreported *metal-mediated [2 + 3] cycloaddition of nitrones to coordinated isonitriles* [1]. For the reaction of *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(C≡NR)<sub>2</sub>] (**1–3**) and **5** or **6** performed in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> at 20–25 °C, the cycloaddition loses selectivity, and the reaction leads to a mixture of **8–13** with the complexes [PdCl<sub>2</sub>{N(R<sup>2</sup>)=CHR<sup>3</sup>}(C≡NR)] (**14–19**, *ca.* 75%) derived from intramolecular deoxygenation of the nitrones.



The reaction of equimolar amounts of *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(C≡NR)<sub>2</sub>] (**1–3** and R = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-4 **4**) and the non-aromatic cyclic nitron O<sup>+</sup>N<sup>a</sup>=CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sup>b</sup>Me<sub>2</sub>(N<sup>a</sup>-C<sup>b</sup>) (**7**) in CHCl<sub>3</sub> at 5 °C for *ca.* 2 h leads to the carbene species [PdCl<sub>2</sub>{C(ON<sup>a</sup>CMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sup>b</sup>H)=N<sup>a</sup>R}(C≡NR)(N<sup>a</sup>-C<sup>b</sup>)(C<sup>b</sup>-N<sup>a</sup>)] (**21–24**), isolated in 92–78% yields. When the reaction of *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(C≡NR)<sub>2</sub>] (**1–4**) and **7** (1:1 molar ratio) was performed in CHCl<sub>3</sub> at 20–25 °C for *ca.* 1 h, the monitoring of the reaction mixtures with ESI<sup>+</sup>-MS and <sup>1</sup>H NMR (after re-dissolution in CDCl<sub>3</sub>), allows the identification of **21–24** and the complexes [PdCl<sub>2</sub>{N<sup>f</sup>CMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sup>g</sup>H}(C≡NR)(N<sup>f</sup>-C<sup>g</sup>)] (**25–28**, *ca.* 35%) derived from the deoxygenation of **7** [1].

All prepared complexes were characterized by elemental analyses (CHN), ESI<sup>+</sup>-MS, IR, and 1D (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}) and 2D (<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H COSY, <sup>1</sup>H,<sup>13</sup>C-HMQC/<sup>1</sup>H,<sup>13</sup>C-HSQC, and <sup>1</sup>H,<sup>13</sup>C-HMBC) NMR spectroscopy. Moreover, the structure of four species was additionally confirmed by the single-crystal X-ray diffraction analysis.

[1] K. V. Luzyanin, A. G. Tskhovrebov, M. F. C. Guedes da Silva, M. Haukka, A. J. L. Pombeiro, V. Yu. Kukushkin, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5969–5978.

Acknowledgements. The work has been supported by the Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT), Portugal – Project PTDC/QUI-QUI/098760/2008, and by the Russian Fund for Basic Research (grant no. 08-03-00443-a), and the RAS Presidium Subprogram coordinated by acad. Nikolay T. Kuznetsov (grant 8P).

**BIS(PHENETOLE)CHROMIUM (2,3-DIHYDRO-2-BUTOXY-3-ETHYLFURANO)FULLERIDE, BIS(DIPHENYL)CHROMIUM (2-HYDROXYISOPROPYL)FULLERIDE AND THERMOLYSIS OF THE 1-(2-HYDROXYISOPROPYL)-1,2-DIHYDROFULLERENE**

*Markin G.V., Shevelev Yu.A., Lopatin M.A., Kuropatov V.A., Domrachev G.A.*  
*Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Science, Nizhnii Novgorod, Russia*  
*mag@iomc.ras.ru*

Bis(phenetole)chromium reacts with (2,3-dihydro-2-butoxy-3-ethylfurano)fullerene in PhMe at 293 K to form brown ion-radical salt bis(phenetole)chromium (2,3-dihydro-2-butoxy-3-ethylfurano)fulleride  $[(\text{PhOEt})_2\text{Cr}]^{+\bullet}[(\text{EtCH}-\text{CH}(\text{OBU})-\text{O}-\text{C}_{60})]^{-\bullet}$  (**I**) (fig.1 right). The salt **I** is insoluble in aliphatic hydrocarbon solvents, soluble in PhMe and tetrahydrofuran (THF). The UV-vis spectrum of salt **I** in THF at 293 K shows absorption bands which are characteristic for (2,3-dihydro-2-butoxy-3-ethylfurano)fullerene anion-radical  $[(\text{EtCH}-\text{CH}(\text{OBU})-\text{O}-\text{C}_{60})]^{-\bullet}$  at  $\lambda = 1003, 894$  and  $783$  nm (fig. 1 left).

Bis(diphenyl)chromium reacts with 1-(2-hydroxyisopropyl)-1,2-dihydrofullerene in PhMe at 293 K to form green salt bis(diphenyl)chromium (2-hydroxyisopropyl)fulleride  $[(\text{Ph}_2)_2\text{Cr}]^{+\bullet}[(\text{Me}_2\text{HOC}-\text{C}_{60})]^{-}$  (**II**) as crystalline sediment. The EPR spectrum of the crystalline salt **II** at 293 K shows a single line with  $\Delta H = 26.5$  G and  $g = 1.98534$  which is characteristic for  $(\text{arene})_2\text{Cr}^{+\bullet}$  (1.986). The salt **II** is insoluble in aliphatic hydrocarbon solvents, soluble in THF. The EPR spectrum of the freshly prepared solution of salt **II** in THF at 291 K shows a line with typical for  $(\text{arene})_2\text{Cr}^{+\bullet}$  hyperfine structure and  $g = 1.986$ . The UV-vis spectroscopy of the freshly prepared solution of salt **II** in THF at 291 K has shown presence of absorption bands which are characteristic for anion  $(\text{C}_{60}\text{R})^-$  at  $\lambda = 662, 980$  nm. The salt **II** slowly decomposes in THF solution at 293 K to give fullerene anion-radical  $[(\text{C}_{60})]^{-\bullet}$ . The salt **II** decomposes in THF solution at 293 K for 24 hours.

The decomposition of crystalline 1-(2-hydroxyisopropyl)-1,2-dihydrofullerene (**III**) was performed in evacuated systems ( $10^{-2}$  Torr). Volatiles were trapped using liquid  $\text{N}_2$ . Complex **III** begins to decompose above 485 K. According to the data of  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy, acetone MeCOMe is the liquid product of the thermal decomposition, and it is completely isolated when complex **III** was heated above 620 K. Compound **III** was prepared by UV-irradiation of benzene solution of fullerene  $\text{C}_{60}$ , benzophenone and isopropanol and purified by chromatography on a silica gel column with PhMe as eluent.  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  1.867 (s, 6H), 1.902 (s, 1H), 6.515 (s, 1H), ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  2.370 (s, 6H), 2.673 (s, 1H), 6.954 (s, 1H); UV-vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  256, 327, 432, 482, 704. IR  $\nu/\text{cm}^{-1}$  (KBr) 3559, 2966, 2929, 1701, 1652, 1540, 1460, 1427, 1385, 1370, 1354, 1323, 1284, 1272, 1259, 1252, 1225, 1215, 1180, 1166, 1143, 1130, 1127, 1115, 1086, 1063, 981, 963, 949, 939, 914, 860, 841, 825, 820, 799, 788, 774, 763, 745, 735, 708, 701, 671, 658, 640, 591, 584, 573, 564, 556, 546, 525, 514, 504, 492, 484, 477, 471, 463, 457, 451, 446, 438, 430, 422, 415, 409, 403.

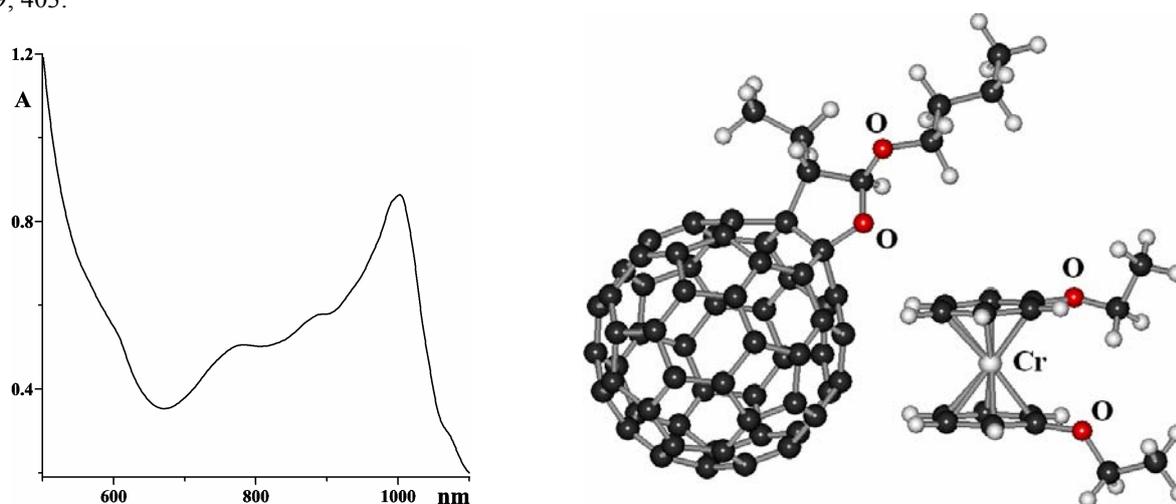


Figure 1. Uv-vis spectrum of **I** in THF (left), model of **I** (right).

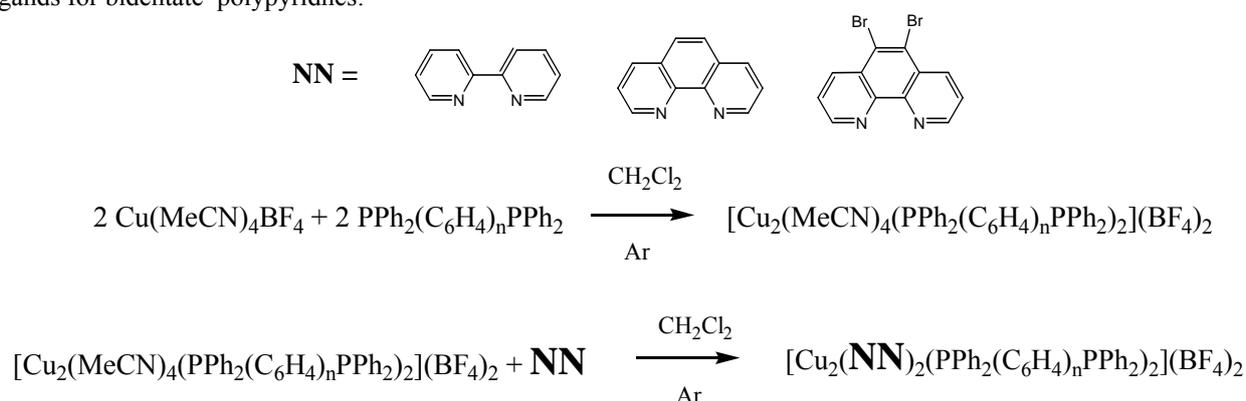
The work was performed with the financial support of the Grant of the Russian Federation President (project Sci. School-1396.2008.3), Russian Foundation of Basic Research (Projects No. 09-03-97034-p-povol-a, 09-03-97045-p-povol-a, 10-03-00968-a) and Programs of RAS "Organic and hybrid nonstructural materials for photonics" and "Theoretical and experimental study of the Chemical bond nature".

## SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND PHOTOPHYSICAL STUDY OF CU(I) DIPHOSPHINE-POLYPYRIDINE COMPLEXES

*Smirnova E.S., Melehova A.A., Koshevoy I.O., Tunik S.P.*

*Saint-Petersburg State University, Department of Chemistry, Saint Petersburg, Russia  
placedm@mail.ru*

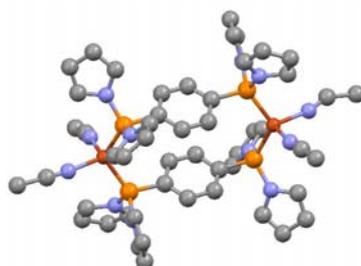
Synthesis of polynuclear  $d^{10}$  phosphine - polypyridine metal complexes attract growing attention due to their unique physical properties such as luminescence, liquid crystallinity and NLO. In the present communication we describe synthesis, structural characterization and investigation of luminescence characteristics for a series of Cu (I) polypyridine-diphosphine complexes. The title compounds were obtained by reaction of  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$  complex with the phosphines  $\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4)_n\text{PPh}_2$  ( $n=1-3$ ),  $(\text{PPh}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C}_6\text{H}_3\}$ , followed by substitution of the labile NCMe ligands for bidentate polypyridines:



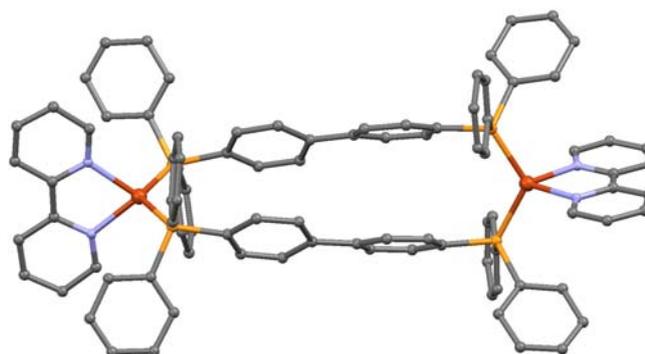
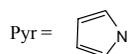
$n = 1-3$

Eleven novel polynuclear complexes were synthesized and characterized using elemental analysis, mass-spectrometry, NMR spectroscopy and X-ray crystallography.

Two representative structures are shown below. The photophysical study of the complexes obtained showed that under 408 nm excitation all these compounds emit in visible region with the lifetimes in microsecond range. Assignment of the luminescent excited state and dependence of the spectroscopic characteristics of these complexes upon their structure and composition is discussed.



$[\text{Cu}_2(\text{MeCN})_4(\text{Pyrr}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPyrr}_2)](\text{PF}_6)_2$



$[\text{Cu}_2(\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_8)_2(\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Ph}_2\text{P})_2](\text{PF}_6)_2$

## Авторский указатель

Абашев Г.Г.	1-08	Бокач Н.А.	У-02, У-10, У-15, 4-13
Абдильданова А.А.	1-22	Большат Е.Е.	4-07
Абдрахманов И.Б.	3-10, 3-22	Борисов М.Ю.	3-04
Абдуллин М.И.	1-28	Борисов Ю.А.	4-22
Абид-Албаки М. А.-Х. М.	4-01	Борисова Е.Я.	2-06, 2-12
Абоскалова Н.И.	1-04	Борисова Н.Е.	4-15
Аймаков О.А.	У-01	Боярский В.П.	У-04, 4-38
Айриян И.К.	3-08	Бравая Н.М.	4-42
Албанов А.И.	1-12	Брегадзе В.И.	4-26
Алексеев В.В.	1-53, 3-23	Бубнов Ю.Н.	П-11
Алиева З.М.	4-06	Будынина Е.М.	У-18
Алиева С.А.	1-01, 1-42, 1-43, 2-11	Булычев Б.М.	4-42
Алфимов М.В.	П-04, 2-03, 2-10, 2-17	Буркин К.Е.	1-07
Аманов Э.Б.	4-02, 4-03	Буруева Е.Н.	3-13
Анаников В.П.	П-03	Бурухина О.В.	3-01
Андреев А.А.	1-38	Буряк А.К.	4-18
Андреев А.Ю.	3-24	Бушуева А.Ю.	1-08
Анисимова Н.А.	1-59	Быкова Е.П.	3-03
Анисимова Т.Б.	У-02	Вавилов Д.И.	У-05
Аниськова Т.В.	3-01	Вакуленко М.И.	2-02
Антина Л.А.	1-02	Валеева Э.Ф.	4-19
Антонова А.Б.	4-09	Валетова Н.Б.	4-08
Арванд М.С.	4-48	Валидова Э.Р.	3-10
Аржанцева С.Е.	4-08	Вараксина Е.Н.	1-49
Арзуманянц А.А.	4-47	Васильев А.В.	У-06, 1-55
Артемов А.Н.	4-04	Васильева О.С.	2-13
Архипов Д.Е.	4-32	Васин В.А.	1-09, 1-32, 1-66, 3-19
Афанасьев Б.Н.	4-33	Ведерников А.И.	П-04, 2-03, 2-10, 2-17
Афанасьева Е.Ю.	2-06	Верещагин А.Н.	2-21
Ахмедов И.Д.	4-05, 4-06, 4-44	Верещагина Я.А.	1-10
Ахмедова И.В.	4-02	Верпекин В.В.	4-09
Ахмедова Л.И.	1-43, 2-11	Виноградов А.Н.	4-24
Ахмедьянова Р.А.	У-05, 1-07	Виноградова О.В.	У-03
Бабаев Е.В.	П-05	Волков П.А.	1-11
Бабин Ю.В.	4-39	Вологдин Н.В.	4-10
Байкова И.П.	1-21	Волостных О.Г.	1-12
Байтурсынова Г.П.	1-03	Воробьева Д.В.	1-41
Байчурин Р.И.	1-04	Выдрина В.А.	4-19
Байчурина Л.В.	1-04	Вьюгин А.И.	1-02
Балова И.А.	У-03, У-07	Гавкус Д.Н.	3-04
Балтина Л.А.	1-28	Гаврилов А.Г.	4-11
Бауков Ю.И.	4-32	Гаврилова А.В.	2-20
Белецкая И.П.	П-13	Гагиева С.Ч.	4-42
Беляев А.Н.	1-29	Газалиев А.М.	3-21
Берберова Н.Т.	1-52, 1-54, 4-25	Газизов М.Б.	3-14
Бердников Е.А.	1-25	Гамов Г.А.	1-13
Березин М.Б.	1-02	Ганиуллина Э.Р.	У-08
Берестовицкая В.М.	1-04	Гарабджиу А.В.	4-45
Бестаев М.В.	4-47	Гатауллин Р.Р.	1-51
Бичан Н.Г.	4-46	Гейн В.Л.	3-24
Блинов Д.П.	2-01	Гиахи М.	4-48
Богатова Е.И.	1-05	Гилязутдинова Р.Р.	1-10
Богаченков А.С.	1-06	Глотова Т.Е.	1-18
Богданова Н.А.	3-02	Глушков В.А.	1-33
Бойцов В.М.	2-09		

## Авторский указатель

Гойхман М.Я.	4-07	Зайдман А.В.	4-16
Голованов А.Б.	1-14	Зайцев В.П.	3-08
Головкина М.В.	2-04	Зайцев К.В.	4-23
Гольдберг А.А.	1-15	Зайцева Г.С.	4-23
Горунова О.Н.	4-12, 4-51	Зверев Д.М.	2-06, 2-12
Горшкова М.И.	3-03	Зейналов Н.А.	4-02, 4-03, 4-05, 4-44, 4-48, 4-49
Грабельных В.А.	3-13	Земирова И.А.	3-13
Граждан К.В.	1-13	Зерова И.В.	1-53
Грачева Е.В.	1-70	Злотский С.С.	У-08
Гребешков В.В.	2-05, 2-18	Золотарева Н.В.	4-17
Грибанов А.В.	4-13	Зотова М.А.	1-23
Григорьев В.А.	1-16	Зубков Ф.И.	3-08
Гришин Д.Ф.	4-08	Зыков П.А.	4-12, 4-51
Гришин И.Д.	4-27	Ибраева С.С.	1-24
Гришин Ю.К.	4-12, 4-51	Иванов Ю.В.	3-02, 3-03
Грищенко С.И.	2-02	Иванова Н.И.	1-11
Гроза Н.В.	1-14	Иванова О.А.	У-18
Громов С.П.	П-04, 2-03, 2-10, 2-17	Иванова С.Р.	3-10
Гулиева А.Р.	4-49	Ильин Е.Г.	4-18
Гусарова Н.К.	1-11	Ильиных Е.С.	3-09
Гусева Г.Б.	1-02	Имматуллина А.Л.	1-25
Гусева Е.В.	4-41	Ионин Б.И.	1-06, 1-57, 1-62, 1-69, 3-25, 4-50
Гущин П.В.	4-13	Ионова Д.А.	2-16
Данилкина Н.А.	У-07	Иоффе С.Л.	4-40
Данилова Э.В.	1-17	Ишмуратов Г.Ю.	4-19
Дашдамирова А.А.	1-42	Кабдраисова А.Ж.	1-61
Дворко М.Ю.	1-18	Казакова О.Б.	1-26, 1-27
Дворская О.Н.	4-24	Казарьянц С.А.	3-10
Демидов В.Н.	3-16, 4-37	Калвиньш И.	4-45
Демина М.М.	У-13, 1-48	Камалетдинова В.С.	2-08
Демьяченко Е.А.	3-05	Канитар К.	1-03, 1-61
Джафарова И.А.	4-05	Кантарбаев С.М.	4-43
Дину М.И.	4-14	Караван В.С.	1-16
Догадина А.В.	1-57, 1-62, 1-69, 3-25, 4-50	Каракулова В.Л.	1-33
Домнин И.Н.	П-01	Каримова Э.Р.	1-28
Дорошенко В.А.	1-19	Карлов С.С.	4-23
Дубинина Т.В.	4-15	Карпенко В.Н.	4-20
Дудина Н.А.,	1-02	Карпенко Е.В.	4-20
Дунина В.В.	4-12, 4-51	Карпов М.В.	1-29, 1-30
Душина С.В.	1-13	Карпов М.Г.	4-21
Егоров В.А.	1-20	Касрадзе В.Г.	1-31
Егоров И.Н.,	3-06	Келбышева Е.С.	4-22
Егоров М.П.	П-12	Ким Д.Г.	1-68, 3-09, 3-20
Егорова А.Ю.	1-64, 3-01, 3-04	Кинжалов М.А.	2-09
Езерницкая М.Г.	4-22	Киреенко М.М.	4-23
Емельянов Г.А.	1-47, 2-01	Кириллов Н.Ф.	4-11, 4-30, 4-31
Ерёмин А.В.	1-29, 1-30	Кириллова Е.А.	4-24
Еремкин А.В.	1-40	Клеттер Е.А.	У-08
Ермолаева Н.А.	1-21	Ключинский С.А.	4-01
Ершов А.Ю.	1-19, 3-23	Князев С.П.	3-11, 3-12
Ершов О.В.	1-40	Ковалёв И.С.	3-06
Ефремова И.Е.	2-02	Коваленко К.С.	1-10
Жаксибаева Ж.М.	1-22	Козлов В.А.	2-16
Жукова Н.С.	3-07	Козьминых В.О.	4-24
Завгородний В.С.	4-01, 4-21	Козьминых Е.Н.	4-24

## Авторский указатель

Колесников А.В.	3-13	Липин К.В.	1-40
Колесов С.В.	1-17, 1-45	Липовская И.В.	1-40
Колобов А.В.	2-07, 2-24	Липунов И.Н.	4-16
Колодина Е.А.	У-09	Липунова Г.Н.	2-23
Колосов Н.А.	4-42	Лобанова И.А.	4-26
Коляда М.Н.	4-25	Лобов А.Н.	1-21, 1-31
Комарова Д.А.	1-19	Лобова Н.А.	2-10, 2-17
Кондратьева О.В.	2-20	Логинов П.С.	2-17
Кондратюк Д.В.	2-03	Лойм Н.М.	4-22
Коншин В.В.	1-38, 1-65	Ломова Т.Н.	4-46
Конькова Т.В.	1-48	Лорецян Н.Л.	4-07
Коптелов Ю.Б.	3-17	Лукичева Н.А.	2-20
Корлюков А.А.	4-32	Магеррамов А.М.	3-08
Корнеев С.М.	У-16	Маилян А.К.	1-41
Коровин Д.Ю.	1-32	Макаренко С.В.	1-10, 2-22
Королева А.А.	1-67	Малмакова А.Е.	1-22
Корчагина Т.К.	2-08	Мальшева Е.В.	1-05
Корчевин Н.А.	3-13	Мамедов Ф.М.	1-01, 1-42, 1-43
Косенко И.Д.	4-26	Мамедова Э.С.	1-42
Костиков Р.Р.	П-01	Мареев А.В.	У-13
Костина О.М.	1-66	Маркова М.В.	1-44, 1-46
Косточко А.В.	4-41	Мастерова Ю.Ю.	1-09
Костюкович А.Ю.	3-11, 3-12	Медведева А.С.	У-13, 1-48
Котлова Е.С.	4-27	Медведева Н.А.	1-45
Кочетков К.А.	4-12, 4-51	Мелехин В.С.	4-30
Кочубей Д.И.	4-18	Мельникова Н.Е.	4-05, 4-06
Крайнова Г.Ф.	1-33	Мельникова Н.Е.	4-44
Крамарова Е.П.	4-32	Мещеряков В.И.	У-14
Критченков А.С.	У-10	Милаева Е.Р.	4-34
Круковская Н.В.	П-17	Мильцов С.А.	1-16
Крымская Ю.В.	4-28	Миндич А.Л.	1-16
Кузнецова О.В.	У-11	Минилбаева А.В.	1-31
Кузьмина Л.Г.	П-04	Минин В.В.	4-18
Кузьмина Л.Г.	2-03, 2-10, 2-17	Минниханова А.А.	3-14
Куковинец О.С.	1-28	Миронов В.Ф.	1-49
Кукушкин В.Ю.	У-02, У-10, У-15, 4-07, 4-13	Мирошниченко М.В.	3-02
Курбанов А.В.	3-08	Миряшкина З.Н.	1-37
Курбанова А.	4-43	Митрасов Ю.Н.	2-20
Курмаев Д.А.	4-42	Михалева А.И.	1-18, 1-44, 1-46, 1-63
Кучин А.В.	1-67, 4-28, 4-35	Мишарев А.Д.	У-07
Кэмпф Н.В.	У-12, 1-34, 1-35, 1-36, 1-58, 4-29	Мозгунова Е.М.	4-24
Лагода И.В.	1-19, 3-23	Мойкин А.А.	1-05
Лазарев М.А.	4-04	Молчанов А.П.	У-19, 3-17
Лапшина Л.В.	2-02	Морозова Л.В.	1-44, 1-46
Ларионова Е.Ю.	У-12, 1-34, 1-35, 1-36, 1-37, 1-58, 4-29	Москалик М.Ю.	У-14
Леванова Е.П.	3-13	Мохаммед А.Х.	2-12
Левашов А.С.	1-38	Музалевский В.М.	1-15
Левин Я.А.	У-05	Муковоз П.П.	4-24
Левина А.М.	1-39	Муслухов Р.Р.	4-19
Лесив А.В.	4-40	Мустафин А.Г.	3-22
Ликумович А.Г.	У-05, 1-07	Мухатова Е.М.	4-25
Ливанцов М.В.	4-12, 4-34, 4-51	Мухина Е.В.	4-42
Ливанцова Л.И.	4-34	Мушина Е.А.	1-60
		Мягкова Г.И.	1-14
		Надири М.И.	1-43, 2-11
		Назаров П.Е.	1-14

## Авторский указатель

Назыров Т.И.	1-26	Ревин М.В.	4-04
Найден С.В.	1-47	Резинских З.Г.	4-16
Насакин О.Е.	3-24	Резник В.С.	1-50
Наумова А.А.	4-41	Родин В.М.	1-47, 2-01
Нгуен Т.Л.Х.	1-48	Родыгин К.С.	4-28, 4-35
Негребецкий В.В.	4-32	Рожков А.А.	4-36
Недоля Н.А.	1-12	Розенцвейг И.Б.	4-36
Немтарев А.В.	1-49	Романов П.С.	1-39
Ненайденко В.Г.	П-09, 1-15	Ростовский Н.В.	У-16
Никифорова Е.А.	4-31	Ротов А.В.	4-18
Никишин Г.И.	2-21	Рубайло А.И.	3-15
Николаев А.Е.	1-50	Рубцова С.А.	4-28, 4-35
Николаев В.П.	1-51	Руденко А.П.	У-06
Николин А.А.	4-32	Русинов В.Л.	3-06
Никоноров А.А.	2-13	Руссавская Н.В.	3-13
Нилов Д.Ю.	2-05, 2-14, 2-15, 2-18	Рыбаков С.М.	1-25
Новиков К.В.	2-16	Рыбкин К.В.	4-04
Новиков М.С.	У-16, 2-04	Рябухин Д.С.	1-55
Новикова О.П.	4-34	Савинова А.И.	3-16, 4-37
Новокшонов В.В.	У-13	Савичева Е.А.	4-38
Новокшонова И.А.	У-13	Савченко В.Г.	4-39
Номеровский Б.	1-56	Сагатбекова И.Б.	1-56
Носова Э.В.	2-23	Сазонов С.К.	2-03, 2-17
Нуруллаев Г.Г.	4-44	Сазонова Е.В.	4-04
Овчинников К.Л.	2-24	Сайк С.П.	3-17
Орел В.Б.	1-37	Сайфутдинов А.М.	4-41
Орынбекова З.О.	1-24	Салимова Е.В.	1-31
Осипов С.Н.	1-23, 1-41	Салихов Ш.М.	3-10
Островский В.А.	У-15	Самедова Д.З.	1-01, 2-11
Остроглядов Е.С.	2-13	Свинцицкая Н.И.	1-57
Охлобыстин А.О.	1-52	Свирская Н.М.	3-15
Охлобыстина А.В.	1-52	Семакин А.Н.	4-40
Павловская М.В.	4-27	Семенов В.В.	4-17
Пакальнис В.В.	1-53	Семенов В.Э.	1-50
Панина Н.С.	1-30	Серикбаева К.Т.	1-22
Паршаков А.С.	4-18	Сивова Н.В.	3-07
Первова И.Г.	4-16	Симанова С.А.	3-16, 4-37
Перепонова А.Б.	1-39	Скитневская А.Д.	У-12, 1-35, 1-58
Петерсон И.В.	3-15	Слепухин П.А.	4-16
Петрова О.В.	1-63	Слободчакова Е.К.	1-59
Петровский П.П.	2-04	Сметанников О.В.	1-60
Пивоварова С.А.	1-35, 1-36, 4-29	Смирнова О.В.	4-42
Плахтинский В.В.	2-07	Смоляков В.М.	2-05, 2-14, 2-15, 2-18, 2-19
Плясунова А.И.	1-53	Смолянинов И.В.	1-54
Подешво И.В.	4-07	Собенина Л.Н.	1-63
Подольский Ю.Я.	1-60	Соколенко В.А.	3-15
Половняк В.К.	4-41	Соколов Д.В.	2-19
Положенцева Ю.А.	4-33	Соколова А.В.	4-41
Полякова Н.В.	1-54	Соловьёв М.В.	4-42
Попик В.В.	У-03	Соснов Д.А.	2-20
Попов А.В.	4-36	Стадничук М.Д.	1-29, 1-30
Попов Ю.В.	2-08	Степаков А.В.	2-09
Попова Е.А.	У-15	Степанов Н.О.	2-21
Прищенко А.А.	4-34	Стреленко Ю.А.	2-03, 2-17
Пурхабиб А.	4-48	Стрелкова Т.В.	4-22
Разин В.В.	1-09, 1-32	Стукань Е.В.	2-22

## Авторский указатель

Сугурбекова Г.К.	4-43	Хусаинова Н.Г.	1-25
Сундетова Ф.Б.	1-61	Хуснитдинов К.Р.	3-22
Сухоруков А.Ю.	4-40	Хуснитдинов Р.Н.	3-22
Талипбай Д.	1-24	Хюттинен В.П.	П-17
Тапдыгов Ш.З.	4-44	Цейтлер Т.А.	3-06
Тарасова И.В.	1-66, 3-19	Цыпышева И.П.	1-21, 1-31
Тарасова О.А.	1-12, 1-46	Чагаровский А.О.	У-18
Тартаковский В.А.	4-40	Чадина В.В.	1-64
Татарина И.В.	1-44, 1-46	Чан К.Т.	У-19
Твердомед С.Н.	1-30	Чарушин В.Н.	2-23
Телегина Л.Н.	4-22	Чачков Д.В.	1-10
Тен А.Ю.	1-03	Черкалин М.С.	2-24
Титов К.С.	1-62	Черкасов Р.А.	1-25
Тогызбаева Н.А.	1-22	Черница Б.В.	1-19, 3-23
Толстикова Г.А.	4-19	Чигорина Е.А.	4-47
Томилин Д.Н.	1-63	Чигорина Т.М.	4-47
Томилова Л.Г.	4-15	Чинова М.С.	1-60
Транковский А.Б.	1-64	Чувашлев А.С.	1-39
Трафимова Л.А.	3-18	Чудин О.С.	3-15, 4-09
Трашахова Т.В.	2-23	Чукичева И.Ю.	1-67, 2-25
Трашин С.А.	4-15	Чупахин О.Н.	3-06
Трибулович В.Г.	4-45	Чураков А.В.	4-23
Трифонов Р.Е.	У-15	Шаглаева Н.С.	1-48
Трофимов Б.А.	П-02, 1-11, 1-12, 1-18, 1-44, 1-46, 1-63	Шаймарданова Р.Н.	1-10
Трушков И.В.	У-18	Шакирова Ю.Р.	1-70
Туник С.П.	1-70	Шаманин В.В.	3-23
Турмасова А.А.	1-65	Шарафутдинова Д.Р.	1-50
Турубанова Е.И.	4-12	Шарифзаде Н.Ф.	4-49
Тускаев В.А.	4-42	Шастин А.В.	1-15
Тюляева Е.Ю.	4-46	Шахвердиева К.Ф.	4-49
Устынюк Н.А.	4-27	Шварцберг М.С.	У-09
Ушаков Е.Н.	П-04	Шевердов В.П.	3-24
Ушаков И.А.	1-18	Шемшади Р.Ш.	4-48
Фабинский П.В.	4-10	Шетнев А.А.	2-07
Фадин М.В.	1-66, 3-19	Шинкарь Е.В.	1-52
Федоров В.А.	4-10	Шипов А.Г.	4-32
Федорова И.В.	1-67	Шириазданова А.Р.	У-08
Феофанов Д.А.	4-10	Шихалиев Х.С.	1-39
Фесенко А.А.	3-05, 3-18	Шкляева Е.В.	1-08
Филимонова С.И.	4-34	Шмидт Е.Ю.	П-10, 1-18
Фишер А.И.	1-29	Шоманова Ж.К.	4-43
Флид В.Р.	У-17	Шумова О.А.	2-25
Фомичева Г.А.	2-06	Шуталев А.Д.	3-05, 3-07, 3-18
Фролов А.Л.	3-20	Щетников Г.Т.	1-23
Фролова Т.В.	1-68	Элинсон М.Н.	2-21
Хайбулова Т.Ш.	У-04	Эрхитуева Е.Б.	3-25, 4-50
Хайруллин Р.А.	3-14	Эфендиев А.А.	4-49
Халиков Р.М.	1-20	Эхтибарова З.А.	1-01, 2-11
Хамалетдинова Н.М.	У-11	Юмагулова Р.Х.	1-17, 1-45
Хан А.Д.	1-03	Юнусов М.С.	1-21
Хлебников А.Ф.	П-14, У-16, 2-04	Якиманский А.В.	4-07
Хлебников В.А.	У-16	Якимович С.И.	1-53
Храмчихин В.А.	1-69	Яковлева М.П.	4-19
Хрусталёв Д.П.	3-21	Ямансаров Э.Ю.	1-27
Хуан М.М.	4-23	Androsov D.A.	3-26, 3-27
		Asup E.O.	1-71
		Bushueva A.A.	1-74

## Авторский указатель

Chay R.S.	1-72
Chulkova T.G.	1-71
Domrachev G.A.	4-53
Gevorgyan V.	П-07
Gribble G.W.	3-27
Guedes Da Silva M.F.C.	4-52
Haukka M.	4-52
Heimgartner H.	П-16
Koshevoy I.O.	4-54
Kukushkin V.Yu.	У-21, 1-71, 1-72, 4-52
Kuropatov V.A.	4-53
Kushakova A.S.	1-74
Lopatin M.A.	4-53
Luzyanin K.V.	У-21, 1-72, 4-52
Markin G.V.	4-53
Melehova A.A.	4-54
Мамедова С.И.	4-44
Nenajdenko V.G.	1-73
Ogawa M.Y.	П-06
Pale P.	П-15
Petrov M.L.	3-26
Pombeiro A.J.L.	У-21, 1-72, 4-52
Popik V.V.	У-20
Shevelev Yu.A.	4-53
Smirnova E.S.,	4-54
Sokolova N.V.	1-73
Solovyev A.Y.	3-26
Sorokoumov V.N.	У-20
Tskhovrebov A.G.	У-21, 4-52
Tunik S.P.	4-54
Yudin A.K.	П-08
Zenkevich I.G.	1-74