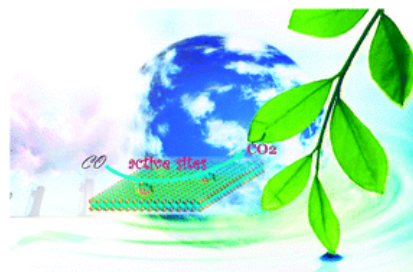


МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Астраханский государственный университет
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
НОЦ «Зеленая химия» АГУ
НИЛ «Синтетические азаетероциклы и полупродукты их синтеза»



1-я Всероссийская научная конференция с
международным участием

«Синтез, анализ и технологии в контексте зеленой химии»

27-29 ноября

Сборник материалов



Астрахань – 2017

УДК 547
ББК 74.0
С 38

Редакционная коллегия:

А.В. Великородов (отв. редактор), Х.С. Шихалиев,
А.Г. Тырков, Е.В. Шинкарь

Синтез, анализ и технологии в контексте зеленой химии: сб. материалов I Всерос. научной конф. с международным участием. – Астрахань: Издатель: Сорокин Роман Васильевич, 2017. – 82 с.

ISBN 978-5-91910-625-8

В сборнике материалов Всероссийской научной конференции с международным участием «Синтез, анализ и технологии в контексте зеленой химии» представлены результаты исследований в области различных аспектов зеленой химии.

Для широкого круга специалистов, занимающихся вопросами теоретической и экспериментальной «зеленой» химии, химического образования, а также студентов, аспирантов и научных сотрудников химических учреждений и предприятий.

© Издатель: Сорокин Роман Васильевич, 2017
© Коллектив авторов, 2017

Уважаемые коллеги!

2017 год в России объявлен годом экологии. Возникшее в конце 20 века новое направление в химии - «зеленая химия» по своей сути является философией мыслящих химиков, помогающей решить ряд экологических проблем.

Химия, пожалуй, как никакая другая наука, чаще всего оказывается под прицелом критики. Ей вменяют в вину создание вредных и опасных для здоровья веществ, загрязнение окружающей среды токсичными отходами различных химических производств. Но многие порицатели при этом забывают, что данная отрасль экономики создает огромное количество полезных материалов, которые делают нашу жизнь комфортнее.

Более того, решить экологические проблемы без химии невозможно.

Представленные в данном сборнике материалы научной конференции показывают, что химики по мере возможности постоянно совершенствуют химические процессы, стараются не применять токсичные растворители, работают над сокращением энергетических затрат, уменьшением побочных продуктов, внедряют высокоэффективные каталитические процессы, «зеленые» реагенты и технологии.

Оргкомитет конференции «Синтез, анализ и технологии в контексте зеленой химии» благодарит всех ученых, принявших участие в конференции, и желает новых достижений в данной области.

БЕСФОСГЕННЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА 4-ЗАМЕЩЕННЫХ СЕМИКАРБАЗОНОВ

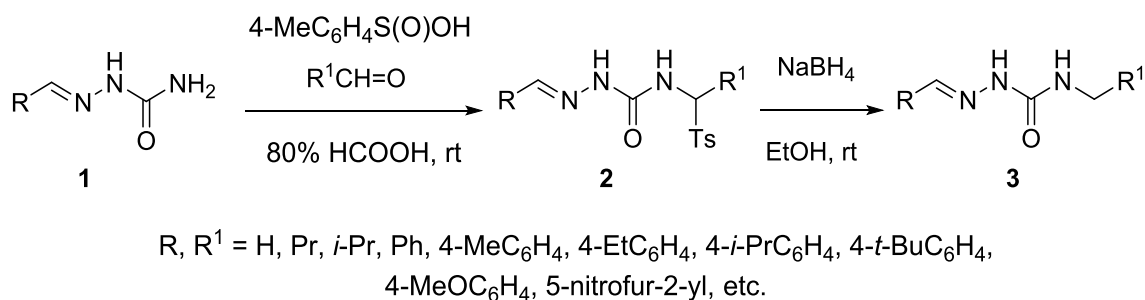
Яньков А.Н., Фесенко А.А., Шуталев А.Д.

Московский технологический университет

E-mail: alexandernyankov@gmail.com

Семикарбазоны альдегидов и кетонов, в частности 4-замещенные семикарбазоны, традиционно привлекают значительное внимание в связи с их разнообразными практически полезными свойствами и разносторонней реакционной способностью. Основные методы синтеза указанных соединений включают использование на одной из стадий фосгена или его синтетических эквивалентов. В настоящем сообщении нами описывается новый общий бесфосгенный двухстадийный метод синтеза 4-замещенных семикарбазонов на основе их 4-незамещенных аналогов **1**.

Первая стадия синтеза включает трехкомпонентную конденсацию семикарбазонов **1** с *n*-толуолсульфиновой кислотой и разнообразными алифатическими и ароматическими альдегидами в этаноле или 80%-ной муравьиной кислоте при комнатной температуре. В результате этой реакции с высокими выходами были получены соответствующие 4-(тозилметил)семикарбазоны **2**, которые можно рассматривать как новый класс амидоалкилирующих реагентов.



Нами показано, что тозилная группа соединений **2** легко замещается под действием различных нуклеофильных реагентов. В частности, при обработке сульфонов **2** натрийборгидридом в этаноле при комнатной температуре с высокими выходами образуются соответствующие 4-замещенные семикарбазоны **3**.

Предложенный метод синтеза соединений **3** является бесфосгенным, достаточно простым и гибким. Его общность была продемонстрирована получением около 30 ранее неописанных 4-замещенных семикарбазонов **3**, в том числе новых производных фурацилина ($\text{R} = 5\text{-нитрофур-2-ил}$, $\text{R}^1 = \text{Et}, \text{Pr}, i\text{-Pr}, \text{Ph}, 5\text{-нитрофур-2-ил}$) с потенциальной противобактериальной активностью.

БЕСФОСГЕННЫЙ СИНТЕЗ АЛИФАТИЧЕСКИХ КАРБАМАТОВ И ИЗОЦИАНАТОВ НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕНКАРБОНАТА

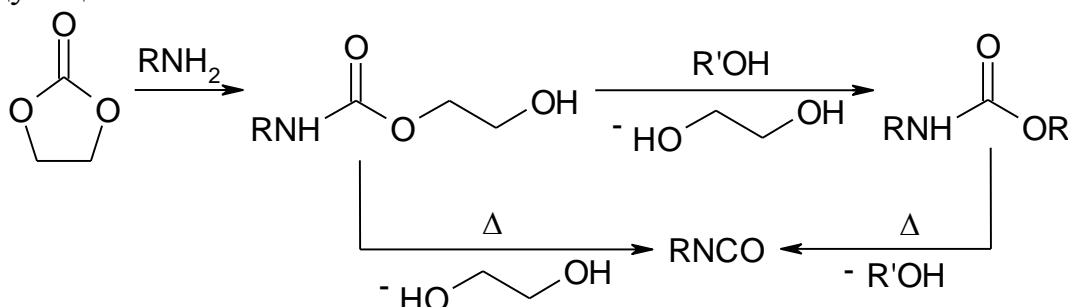
Гордеев Д.А., Мантров С.Н.

Российский химико-технологический университет им Д.И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9.
E-mail: mantrovsn@yandex.ru

Карбаматы представляют значительный прикладной интерес как вещества, обладающие разнообразной биологической активностью (наркозные, антихолинэстеразные средства; консерванты; инсектициды; фунгициды и т.д.), а полиуретаны относятся к весьма востребованным полимерным материалам. В тоже время, уретаны являются полупродуктами органического синтеза, поскольку их термоллиз приводит к изоцианатам, широко используемым в различных отраслях химического производства.

Основные методы получения карбаматов и изоцианатов базируются на использовании фосгена – крайне токсичного реагента. Кроме того, главным побочным продуктом фосгенирования является хлороводород – также токсичный и чрезвычайно коррозионно активный. Наиболее подходящим альтернативным бесфосгенным экологичным и экономически целесообразным методом синтеза карбаматов выглядит, на наш взгляд, аминоллиз этиленкарбоната, который получают в промышленности исключительно без использования фосгена.

Таким образом, нами был разработан альтернативный метод синтеза алифатических карбаматов и изоцианатов на основе этиленкарбоната, по следующей схеме:



Кинетические закономерности аминоллиза этиленкарбоната подробно исследованы нами ранее [1, 2]. Показано, что аминоллиз описывается двумя параллельными реакциями: автокаталитической и бимолекулярной, относительно амина. Указанным методом получен ряд O -2-гидроксиэтил- N -алкилкарбаматов с выходами 71-86% [3]. Кинетику и механизм переэтерификации O -2-гидроксиэтил- N -алкилкарбаматов изучали в значительном избытке спиртов и в присутствии соответствующих

алкоголятов натрия – процесс высокоселективен и может быть представлен простой реакцией первого порядка по исходному карбамату [4]. Таким способом был получен ряд *O*-алкил-*N*-фенеэтилкарбаматов с выходами 72-85% [3].

Полученные результаты кинетических экспериментов аминолитиза этиленкарбоната показывают, что реакция является перспективной для промышленного синтеза *O*-2-гидроксиэтил-*N*-алкилкарбаматов в непрерывном режиме. Поэтому нами было исследовано взаимодействие *n*-бутиламина с этиленкарбонатом в термостатируемом реакторе вытеснения при температуре 50 °С. Оказалось, что при времени пребывания около 18 минут конверсия исходного амина достигает 97% [3], причем, как было показано ранее, аминолитиз этиленкарбоната высокоселективен и протекание побочных процессов не наблюдается.

Термолиз карбаматов проводился в насадочной колонне при температурах 200-450 °С и времени пребывания около 20 секунд на примере *N*-*n*-бутилкарбаматов. Для обеспечения испарения исходного карбамата в колонну подавали газ-носитель, что, к тому же, позволяло менять его парциальное давление. При термическом разложении *O*-метил-*N*-*n*-бутилкарбамата наблюдался количественный выход изоцианата уже при 300 °С, в то время как для *O*-2-гидроксиэтил-*N*-*n*-бутилкарбамата максимальный выход наблюдался в температурном диапазоне 300-400 °С и составил около 65%. Снижение выхода изоцианата во втором случае обусловлено медленным испарением исходного карбамата и, как следствие, частичным протеканием термолиза в жидкой фазе. Поэтому была проведена серия экспериментов при пониженном парциальном давлении карбамата с 4.2 до 0.1 кПа. В результате удалось увеличить выход изоцианата до ~90% [3]. Важно отметить, что вышеописанные результаты были достигнуты при некаталитическом термолизе. Таким образом, предложенный бесфосгенный метод получения алкилизотиоцианатов является перспективным для промышленного органического синтеза.

Список литературы

1. Гордеев Д.А. и др. Бутлеров. сооб. **2016**. Т.46. №4. С.54-60.
2. Гордеев Д.А., Мантров С.Н. Бутлеров. сооб. **2016**. Т.48. №11. С.27-34.
3. Гордеев Д.А. Бесфосгенный синтез алифатических карбаматов и изоцианатов на основе этиленкарбоната: дисс. канд. хим. наук. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, **2017**.
4. Гордеев Д.А., Комарицких М.Ю., Мантров С.Н. Бутлеров. сооб. **2017**. Т.49. №3. С.1-11.

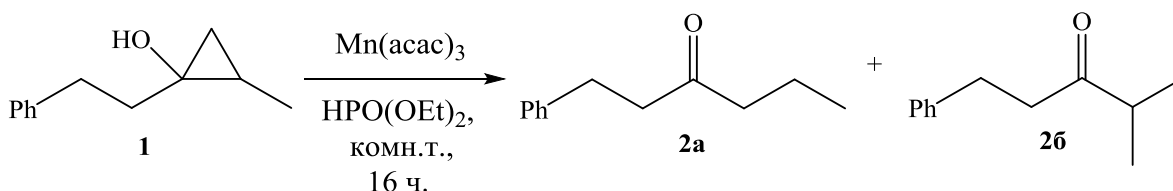
РАСКРЫТИЕ 1,2-ДИЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОПРОПАНОЛОВ В КЕТОНЫ НЕРАЗВЕТВЛЕННОГО СТРОЕНИЯ

Близнюк Е.С., Асташко Д.А.

Белорусский государственный университет
alena.blizniuk@gmail.com

Реакция циклопропанирования сложных эфиров карбоновых кислот по Кулинковичу с последующим раскрытием циклопропанового кольца гипотетически является одним из наиболее прямых и удобных путей синтеза линейных кетонов. В то же время раскрытие 1,2-дизамещенных циклопропанолов в кислой или основной средах происходит с преобладающим образованием метилразветвленных продуктов. Для синтеза кетонов неразветвленного строения предложена некаталитическая система $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{Bu}_3\text{SnH}$ в ДМФА, требующая использования сверхстехиометрических количеств высокотоксичного гидрида трибутилолова¹.

Нами установлено, что данное превращение с хорошей региоселективностью может быть осуществлено в присутствии каталитических количеств $\text{Mn}(\text{acac})_3$ и значительно более безопасного диэтилфосфита в качестве донора атомов водорода. Реакция может проводиться в этиловом спирте или без использования растворителя.



$\text{Mn}(\text{acac})_3$, мольн. %	$\text{HPO}(\text{OEt})_2$, экв.	Растворитель	Выход, %	2a:2b
30	5	EtOH	63	14:1
30	10	EtOH	76	14:1
30	15	EtOH	81	14:1
30	15	MeOH	39	10:1
30	15	THF	81	8:1
30	15	MeCN	57	1.4:1
30	15	без растворителя	74	14:1

Соотношение региоизомеров **2a:2b** определено методом ^1H ЯМР спектроскопии.

[1] Keaton, K.A., Phillips, A.J. *Org. Let.* 2007, vol. 9, № 14, p. 2717 – 2719.

"ЗЕЛЁНЫЕ" РЕАКЦИИ ЦИКЛИЗАЦИИ 2-[(2-НИТРОБЕНЗИЛ)ТИО]НИКОТИННИТРИЛА

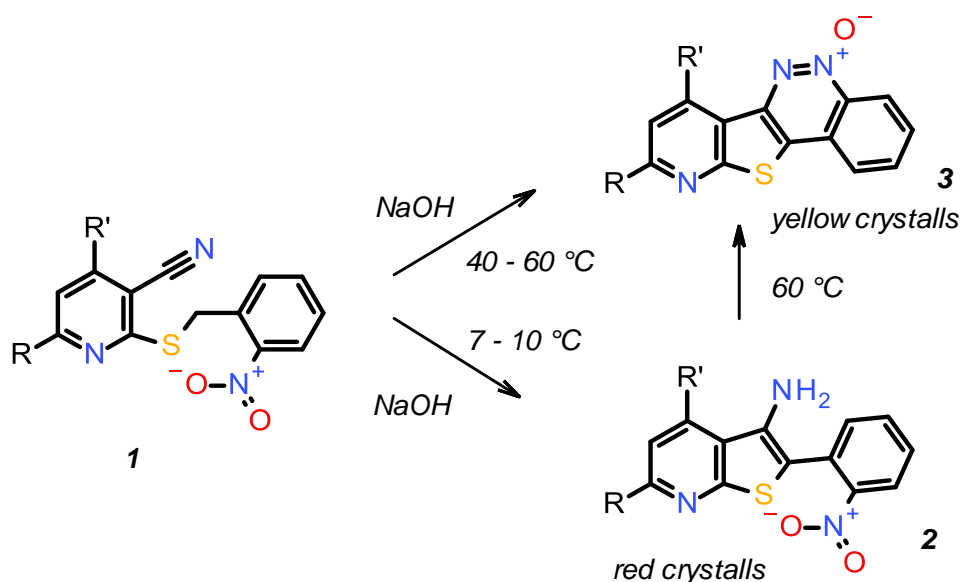
Василин В.К., Канищева Е.А., Строганова Т.А., Крапивин Г.Д.

Кубанский государственный технологический университет, г. Краснодар
e-mail: vasvk@mail.ru

Одним из принципов "зелёной" химии является простота управления направленностью химического процесса, позволяющая получать из одного исходного соединения разные продукты высокой чистоты (не требующей дополнительной очистки продуктов). Примером такой реакции могут служить обнаруженные нами две различные реакции циклизации 4,5-дизамещённых 2-[(2-нитробензил)тио]никотиннитрилов **1**, протекающие под действием щёлочи (схема 1).

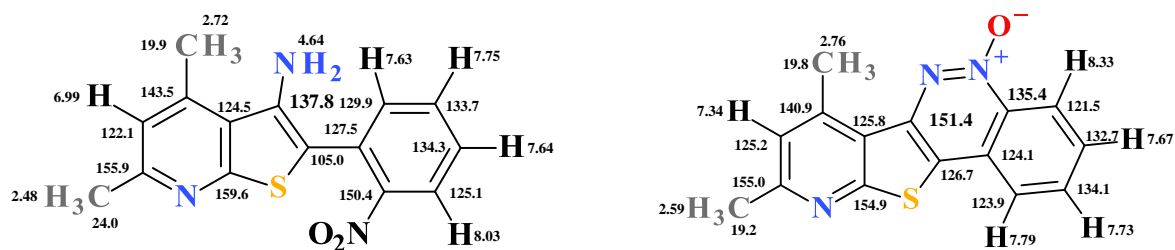
При строгом соблюдении температурного режима проведения реакции оказалось возможным получать с практически количественным выходом два разных продукта циклизации – классический продукт циклизации по Торпу-Циглеру [1–3] – 3-амино-2(2-нитрофенил)тиенопирилин **2**, при повышенной – продукт дальнейшей внутримолекулярной соединения **2** за счёт конденсации amino и nitro групп – пиридо[3',2':4,5]тиено[3,2-с]циннолин 5-оксид **3**.

Схема 1



Аминотиенопиридины **2** легко циклизуются в производные циннолина при нагревании в растворах даже в отсутствии щёлочи практически с количественным выходом. Продукты **2** и **3** отличаются окраской кристаллов, что позволяет визуально контролировать ход реакции.

Структуры соединений **2** и **3** доказаны методом ЯМР с использованием методик HSQC и HMDC (DMCO-d6, 25 °C):



При превращении соединения **2** в циннолин **3** в спектрах ЯМР ¹H исчезает сигнал атомов водорода аминогруппы, а сигналы атомов углеродов, непосредственно связанных азотом бывшей аминогруппы и серы (137.8 и 105.0 м.д.) смещаются в слабое поле (151.4 и 126.7 м.д. соответственно), что свидетельствует об образовании в молекуле ещё одного атома азота пиридинового типа.

ФЕРМЕНТАТИВНЫЙ СИНТЕЗ МОНОЭТАНОЛАМИДА ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Илюшина К.В.¹, Шестаков А.С.¹, Кузьмина М.А.¹, Фалалеев А.В.¹

¹*Воронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, 394018 Воронеж, Россия
e-mail: ilyushina.ksyu@yandex.ru*

Моноэтаноламиды жирных кислот относятся к классу амфифильных соединений в структуру которых входит гидрофобный углеводородный радикал и гидрофильный этаноламидный фрагмент. Эта особенность моноэтаноламидов обуславливает их практическое использование. Они являются мицеллообразующими неионогенными поверхностно-активными веществами, которые могут использоваться в композициях косметических и моющих средств, в которых проявляют свойства загустителей. [1]

Сходство с природными поверхностно-активными и физиологически активными соединениями обусловило интерес к этим соединениям со стороны биохимиков и физиологов. Ведутся активные исследования моноэтаноламидов жирных кислот в качестве противовоспалительных средств [2]. Моноэтаноламиды олеиновой кислоты представляют интерес в лечении ожирения и раковых опухолей [3].

Широкий спектр практического применения этих веществ диктует необходимость разработки и совершенствования методов их синтеза. В последнее десятилетие появился ряд работ, в которых предлагаются новые каталитические системы, в том числе ферментативные, повышающие эффективность получения этих соединений.

Использование эффективных и высокоактивных катализаторов, которыми являются ферменты, представляется перспективным при получении моноэтаноламидов. В последнее время появились публикации, в которых в качестве катализатора используется коммерчески доступный препарат Novozym 435, представляющий иммобилизованную липазу В из *Candida Antarctica*.

В последнее десятилетие появились сообщения об использовании ферментативных методов в получении этаноламидов. Мы использовали иммобилизованную липазу *Candida Antarctica* в форме товарного продукта Novozym 435. Фермент иммобилизован на полимерном носителе в виде гранул.

Синтез моноэтаноламида олеиновой кислоты с использованием фермента проходил следующим образом (схема 1). 0.061 г моноэтаноламина, 0.285 г олеиновой кислоты, 0.0855 г Novozym 435 (30% по массе), 7.5 мл гептана, 0.05 мл воды загружали в плоскодонную колбу. Смесь выдерживали в течение 10 – 12 ч. при постоянном перемешивании и температуре 60°C. После завершения реакции отфильтровывали гранулы фермента. Фильтрат разливали по центрифужным пробиркам, охлаждали вместе с ротором до -15°C и центрифугировали 15 мин на скорости 15 тыс.об./мин, при этом смесь разделялась на 2 слоя (осадок+жидкость). Надосадочную жидкость декантировали. Моноэтаноламид олеиновой кислоты который оставался в осадке высушивали.

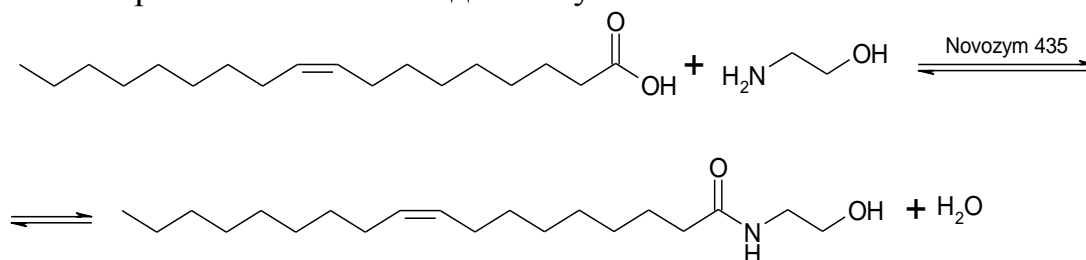


Схема 1. Синтез моноэтаноламида олеиновой кислоты с использованием фермента

Полученный продукт был проанализирован методом ГЖХ с масс-спектрометрическим детектированием. Хроматографический анализ полученных соединений осуществляли на хроматографе Agilent 7890В с масс-детектированием. В качестве детектора масс использовали времяпролетный детектор Agilent 5977А. Для проведения анализа моноэтаноламид был переведен в триметилсилановый эфир.

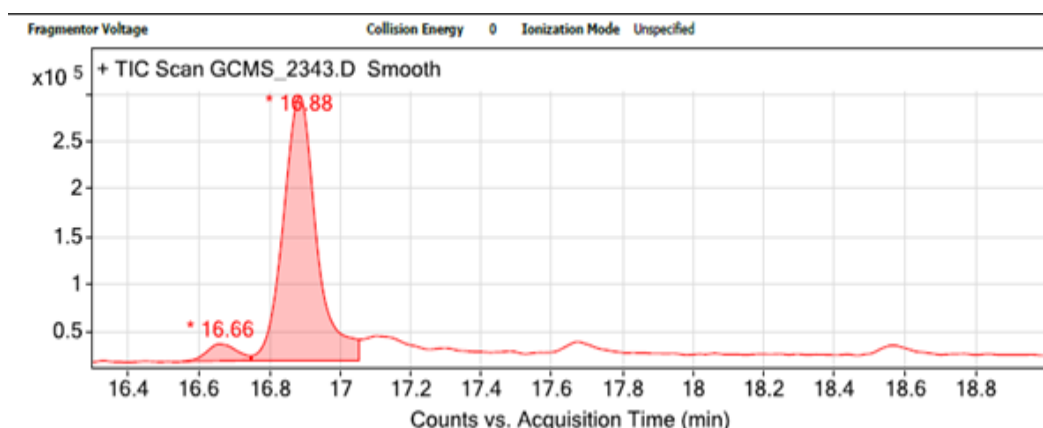


Рис.1 Хроматограмма (GC-MS) моноэтаноламида олеиновой кислоты

На хроматограмме зафиксирован основной пик силилированного эфира моноэтаноламида олеиновой кислоты (рис. 1, 2). В пробе присутствует около 5% примесного вещества, которое с большой долей вероятности можно охарактеризовать как как триметилсилиловый эфир моноэтаноламида линолевой кислоты. Это связано с тем, что используемая олеиновая кислота не является индивидуальным соединением.

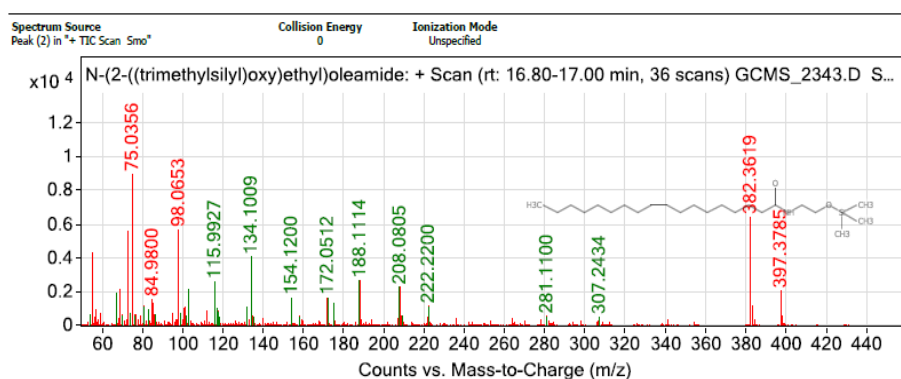


Рис.2 Масс-спектр моноэтаноламида олеиновой кислоты, время удерживания $RT=14,187$ мин, молекулярный ион $M^+ 270,3$ m/z

По данным ТСХ полученный продукт совпадает с образцами полученными ранее химическим путем.

Список литературы

1. Способ получения эфиров оксикислот и моноэтаноламидов жирных кислот растительных масел: пат. RU 2619118 Россия: МПК C07C233/46; C07C231/12; C07C231/02 / Шихалиев Х. С. [и др.]; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Воронежский государственный университет" (ФГБОУ ВО "ВГУ"). – 2016.

2. The Palmitoylethanolamide Family: A New Class of Anti-Inflammatory Agents? / Didier M. Lambert [et al.] //Current Medicinal Chemistry. – 2002. – Vol.9, № 6 – P. 663 – 674.
3. Wang X. Synthesis of oleylethanolamide using lipase / X. Wang, X. Wang, T. Wang // Journal of agricultural and food chemistry. – 2012. – Vol. 60. – P. 451–457.

ПРОЯВЛЕНИЕ АМБИДЕНТНОСТИ ВИНИЛЭТИНИЛКЕТОНОВ В РЕАКЦИЯХ С 1-АРОИЛИЗОХИНОЛИНАМИ

Матвеева М.Д., Борисова Т.Н.

Российский университет дружбы народов.117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6

e-mail: m.d.matveeva@gmail.com

Пирроло[2,1-*a*]изохинолины обладают огромным потенциалом в качестве биологически активных соединений, следствием является повышение интереса к разработке новых методов синтеза гетероциклических соединений этого типа.

Нами было установлено, что скелетон 3,4-дигидропирроло[2,1-*a*]изохинолина формируется в результате домино-реакций с алкинами и алкенами, активированными электроноакцепторными группами [1,2].

Удалось установить наличие амбидентности винилэтинилкетон в реакциях с 1-ароилизохинолинами. В трифторэтаноле взаимодействие с участием винилэтинилкетон протекает преимущественно по двойной связи с образованием 3,4-дигидропирроло[2,1-*a*]изохинолинов **3-9**. Применение микроволновой активации, использование медных катализаторов и замена растворителя сначала на ацетонитрил, а в дальнейшем на воду приводит к изменению направления реакции. С высокими выходами получены пирроло[2,1-*a*]изохинолины **10-15**, образующиеся с участием тройной связи.

Строение полученных соединений подтверждено комплексом спектральных данных.

Схема 1.

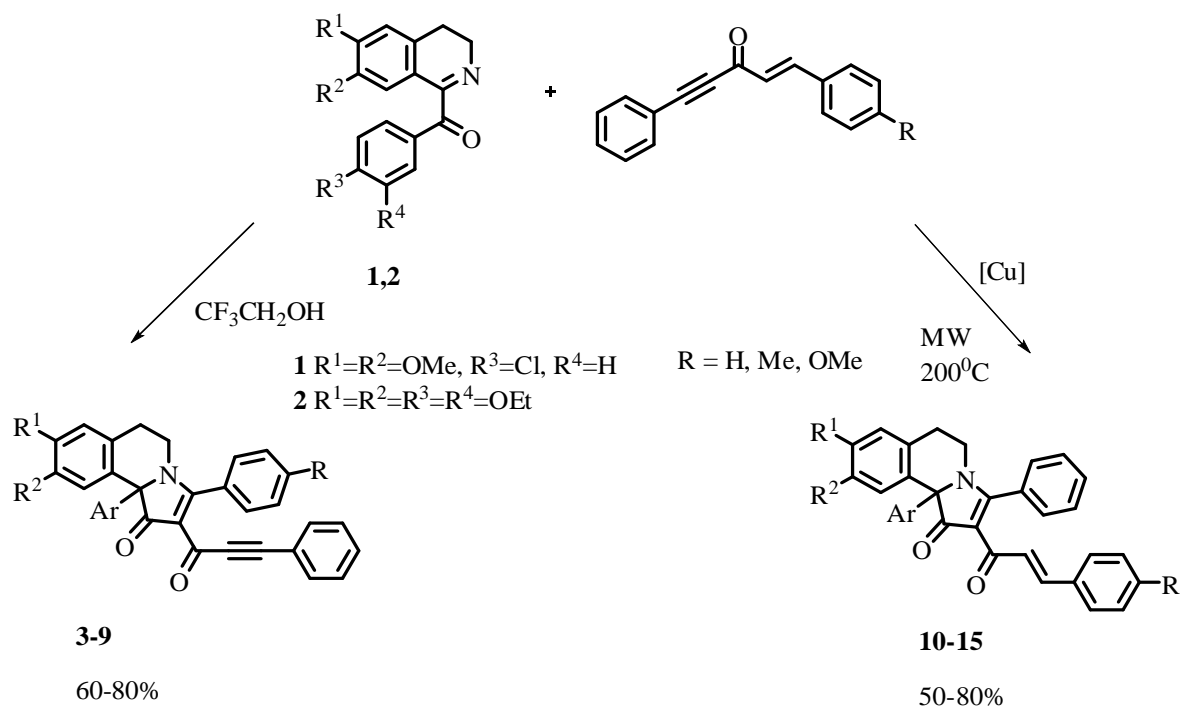


Таблица 1.

Катализатор	Растворитель	Выход
5% CuCl	MeCN	76% (2%)
1% CuCl	MeCN	69% (2%)
0.4% Cu/MWCNTGAA@Fe ₃ O ₄	MeCN	68% (2%)
0.4% Cu/MWCNTGAA@Fe ₃ O ₄	H ₂ O	80% (0.6%)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ при поддержке Минобрнауки России проект 2042 и соглашение №02.а03.21.0008.

Список литературы

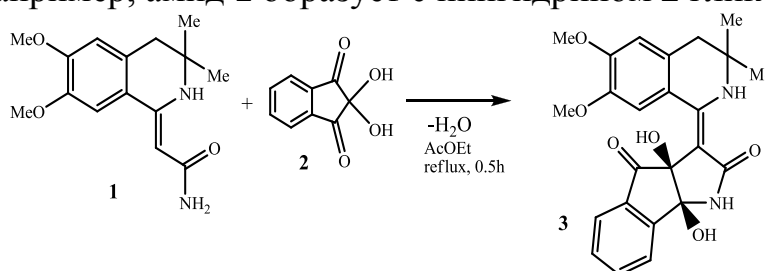
1. Novel multi-component approach to the synthesis of pyrrolo[2,1-*a*]isoquinoline derivatives / L.G. Voskressensky, T.N. Borisova, M.D. Matveeva, V.N. Khrustalev, A.V. Aksenov, A.A. Titov, A.E. Vartanova and A.V. Varlamov. // RSC Advance. – 2016. – Vol. 6. – P. 74068.
2. A facile synthesis of 1-oxo-pyrrolo[2,1-*a*]isoquinolines / L.G. Voskressensky, T.N. Borisova, M.D. Matveeva, V.N. Khrustalev, A.A. Titov, A.V. Aksenov, S.V. Dyachenko and A.V. Varlamov. // Tetrahedron letters. – 2017. – Vol. 58. – iss. 9. – P. 877.

ЕНАМИНОАМИДЫ РЯДА 3,3-ДИМЕТИЛ-1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОИЗОХИНОЛИНА В РЕАКЦИИ С НИНГИДРИНОМ

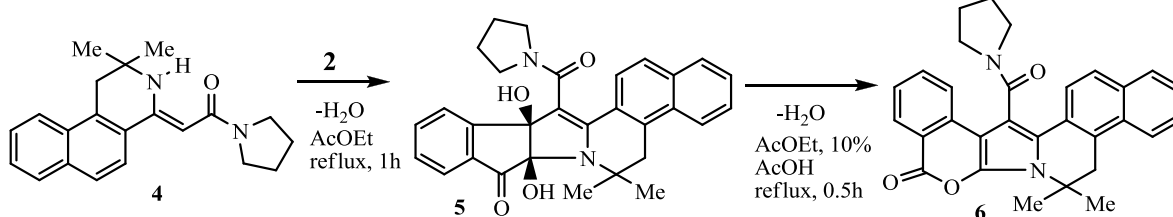
Михайловский А.Г., Юсов А.С.

Пермская государственная фармацевтическая академия 614990 Пермь ул.
Полевая 2, E-mail: neorghim@pfa.ru

Известно, реакция енаминов с нингидрином приводит к аннелированию цикла индено[1,2-*b*]пиррола. В случае циклических енаминов аннелирование цикла может дать новые полициклические системы, родственные алкалоидам. Цель данной работы – изучение реакций енаминоамидов ряда изохинолина с нингидрином. Исследования показали, что реагенты, имеющие амидную группу CONH₂, реагируют с нингидрином как 1,3-бинуклеофилы, при этом в качестве нуклеофильных центров выступают группа NH₂ и β-углеродный атом енаминового фрагмента, например, амид **1** образует с нингидрином **2** гликоль **3** [1]:



Если оба атома водорода замещены (пирролидид **4**), то сначала образуется система индено[1,2-*b*]пиррола **5**, которая далее в присутствии AcOH перегруппировывается с образованием изохромена **6** [2]:



Соединения **6** типа также образуются, если продукт **5** не выделять, а просто последовательно добавлять AcOH, соблюдая принцип «one pot», что представляет собой один из приёмов «зелёной химии».

Список литературы

1. Михайловский А.Г., Корчагин Д.В., Гашкова О.В., Юсов А.С. *ЖОрХ* 2016, 52, 1351.
2. Михайловский А.Г., Корчагин Д.В., Юсов А.С., Гашкова О.В., *ХГС* 2016 (10), 852.

ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ АЛКИЛЦИКЛОАЛКИЛСУЛЬФИДОВ НА ОСНОВЕ ЦИКЛОАЛКАНОВ, СЕРОВОДОРОДА И ДИ-*n*-БУТИЛДИСУЛЬФИДА

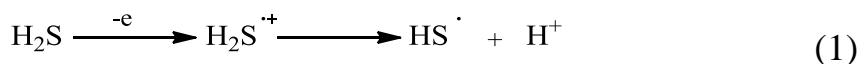
Швецова А.В., Седики Д.Б., Шинкарь Е.В., Берберова Н.Т.

ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет»
sedikishvetsova@mail.ru

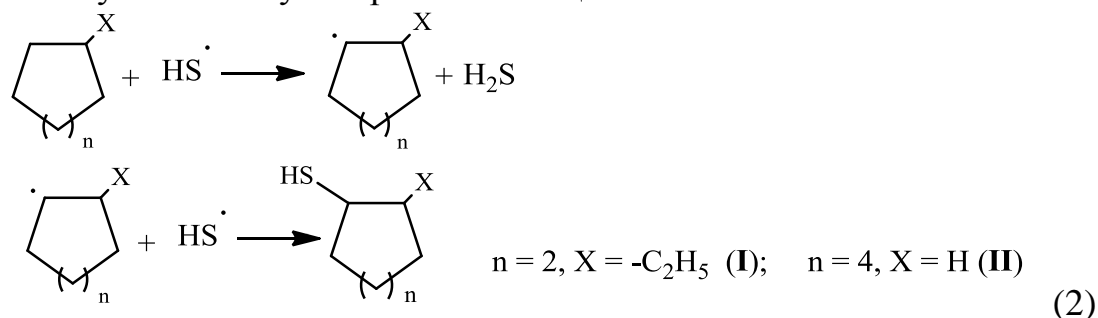
Атом серы входит в состав широкого спектра лекарственных препаратов, следовательно, органические соединения серы играют важную роль в фармацевтической промышленности. В течение длительного времени сера сохраняет свой статус доминирующего гетероатома, входящего в состав 362 серосодержащих лекарственных средств, одобренных Food and Drug Administration (США) [1].

Органические несимметричные сульфиды получают, как правило, при повышенных температурах (до 400 °С) или в условиях катализа (с применением ди-*трет*-бутилпероксида) [2]. В последнее время большой интерес представляет разработка новых и эффективных методов их электросинтеза ввиду высокой экологической безопасности и возможности проведения электрохимического процесса *one-pot*.

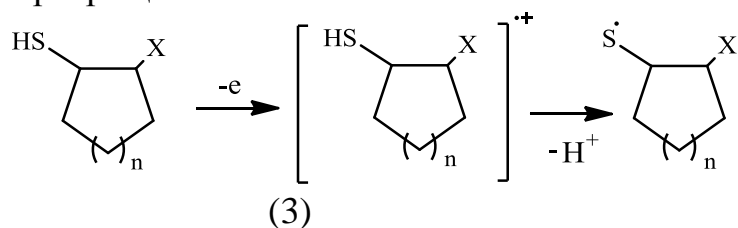
Целью настоящего исследования явилась разработка электрохимического способа получения алкилциклоалкилсульфидов с использованием окислительной активации H₂S на Pt-аноде при 25⁰С. Стадией инициирования трёхкомпонентной реакции (H₂S+ди-*n*-бутилдисульфид+циклоалкан) является одноэлектронное окисление сероводорода, приводящее к образованию катион-радикала H₂S^{•+} и тиильного радикала по схеме 1:



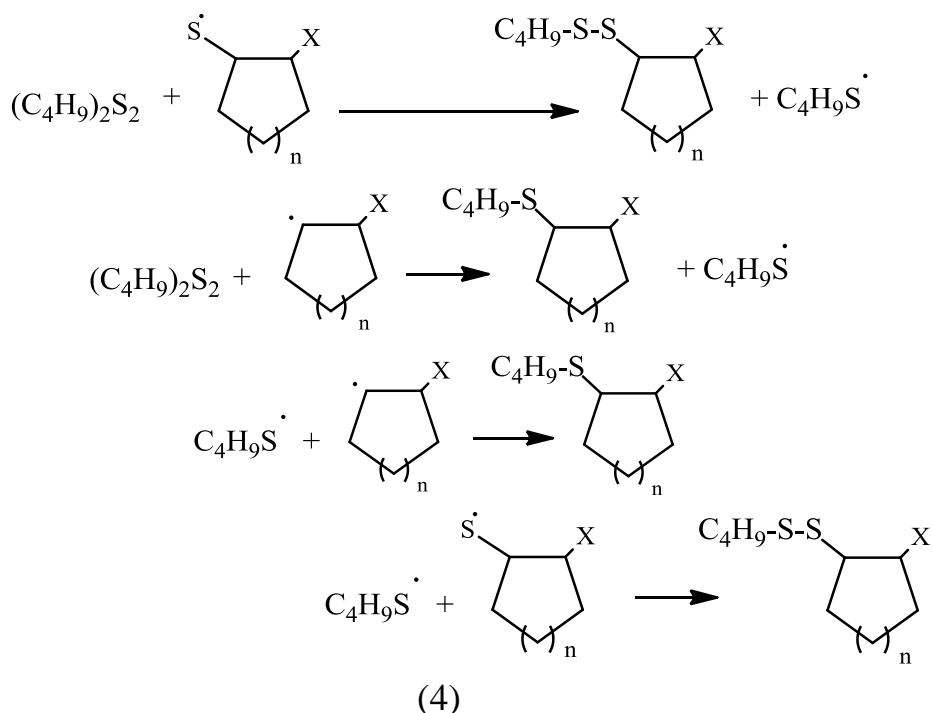
Для сравнения реакционной способности циклоалканов в рассмотренном взаимодействии были выбраны два гомолога — этилциклогексан (I) и циклооктан (II). Электролиз проводили в течение 3 ч при потенциале окисления H₂S. Ранее нами было установлено [3], что реакция анодно-активируемого H₂S с циклоалканами C₅-C₈ протекает по радикальному механизму с образованием циклоалкантиолов по схеме 2:



В изученной трехкомпонентной реакции на первой стадии также зафиксированы тиолы, которые при потенциале электролиза подвергаются электрохимическим превращениям по схеме 3:



Образующийся циклоалкилтиильный радикал взаимодействует с ди-*n*-бутилдисульфидом, что приводит к получению несимметричных сульфидов по схеме 4:



В результате трехкомпонентных реакций соединений (**I**, **II**) получены алкилдициклоалкилсульфиды с выходом на ди-*n*-бутилдисульфид: 15 и 22%, соответственно. Селективность реакций составила 17 и 20%, степень превращения ди-*n*-бутилдисульфида в сульфиды достигала 72 и 60% для субстратов (**I**) и (**II**).

Таким образом, ввиду пространственного фактора реакционная способность этилциклогексана несколько ниже, чем циклооктана в реакции с анодно-активируемым сероводородом в присутствии ди-*n*-бутилдисульфида.

Список литературы

1. M. Feng, B. Tang, S.H. Liang, X. Jiang // Curr Top Med Chem., 2016. – V.16(11). – P. 1200–1216.
2. S. Guo, W. He, J. Xiang, Y. Yuan // Tetrahedron Letters, 2015. – V. 56. – N. 17. – P. 2159-2162.

3. Шинкарь Е.В., Швецова А.В., Д.Б. Седики, Берберова Н.Т. // Электрохимия, 2015. – Т. 51. – № 11. – С. 1182-1189.

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант №17-13-01168)

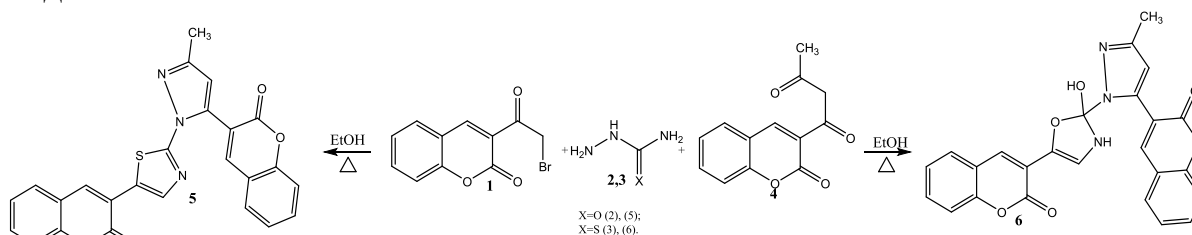
ТИА(ОКСА)ЗОЛ, -ПИРАЗОЛСОДЕРЖАЩИЕ ГИБРИДНЫЕ СИСТЕМЫ ХРОМЕН-2-ОНА

Кострицкий А.Ю., Страшила И.В., Федотова О.В.

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия
e-mail: sanok1993@mail.ru

Известно, что соединения 2Н-хроменового ряда обладают широким спектром биологической активности.

Нами проведены трехкомпонентные взаимодействия между 3-бромацетил-2Н-хромен-2-оном (1), (тио)семикарбазидом (2,3) и 1-(2-оксо-2Н-хромен-3-ил)бутан-1,3-дионом (4). При использовании тиосемикарбазида 2 в качестве бинуклеофильного реагента выделен продукт трехкомпонентной конденсации 5. К образованию соединения 5 приводит нуклеофильное взаимодействие молекулы тиосемикарбазида 2 с субстратом 1 и дальнейшая гетероциклизация с участием его карбонильной группы и замещением брома. Гидразиновый остаток молекулы карбазида вступает в конденсацию с терминальной карбонильной группой 1-(2-оксо-2Н-хромен-3-ил)бутан-1,3-диона (4). При этом имеет место образование пиразольного цикла. Конечный полигетероциклический продукт 3-(2-гидрокси-2-(3-метил-5-(2-оксо-2Н-хромен-3-ил)-1Н-пиразол-1-ил)-2,3-дигидрооксазол-5-ил)-2-оксо-2Н-хромен-6-ил (5) возникает с выходом 47.4%. В реакции компонентов 1 и 4 с семикарбазидом 3 проявляется схожая тенденция - образование полигетероциклического соединения 6. Стоит отметить, что в ходе реакции на стадии формирования оксазольного в гибрид 3-(2-гидрокси-2-(3-метил-5-(2-оксо-2Н-хромен-3-ил)-1Н-пиразол-1-ил)-2,3-дигидрооксазол-5-ил)-2-оксо-2Н-хромен-6-ил (6) не происходит отщепления молекулы воды.



Строение синтезированных соединений подтверждено данными ИК и ЯМР ^1H , HSQC, HMBC спектроскопии.

Результаты работы получены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №16-03-00730).

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ 5-ГИДРОКСИ-1,4-НАФТОХИНОНА С 2,2-ДИГИДРОКСИ-1*H*-ИНДАН-1,3(2*H*)-ДИОНОМ

Фоминых О.И., Лаврикова Т.И., Халявина Ю.Г., Горностаев Л.М.

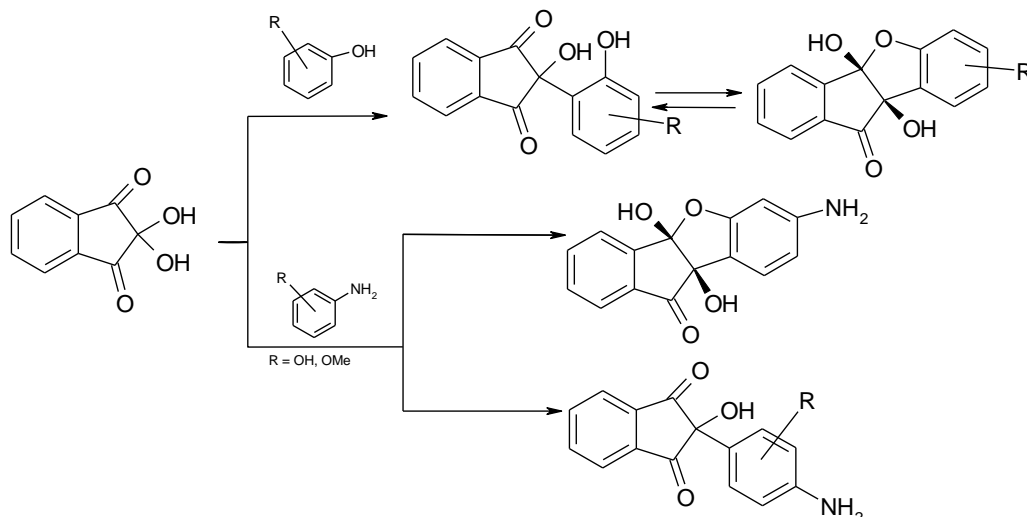
Красноярский государственный университет им. В.П. Астафьева
kripan88@gmail.com

В настоящее время возрос интерес к поиску новых биологически активных веществ и медицинских препаратов из природного сырья. Такой подход находится в рамках концепции зеленой химии. Интересным объектом в этой связи является 5-гидрокси-1,4-нафтохинон (юглон) (**1**).

Юглон обычно выделяют из скорлупы грецкого ореха [1]. Установлено, что юглон проявляет различные виды биологической активности: противоопухолевая, антимикробная, антиоксидантная [2-5].

Сейчас предлагаются различные варианты приготовления лекарственных средств на основе юглона [6-8]. На основе химической модификации юглона получены различные продукты, перспективные для практического использования [9-10]. Реакции алкиламинопроизводных юглона с нингидрином ранее не исследовались. Нами изучено взаимодействие 2-бутиламино-5-гидрокси-1,4-нафтохинона (**2**) с 2,2-дигидрокси-1*H*-индан-1,3(2*H*)-дионом (нингидрином). Аминоюглон (**2**) был получен по известной методике [11]. Как известно и фенолы, и ариламины реагируют с нингидрином. В работах [12,13] указано, что в ходе реакций фенолов с нингидрином получается несколько продуктов, а их соотношение зависит от структуры аренолов. Ариламины также образуют различные продукты реакций, причём их соотношение зависит от структуры исходных аминов [14] (Схема 1).

Схема 1



В молекуле 2-бутиламиноюглона (**2**) имеются и фенольный, и аминохиноидный фрагмент. Реакция хинона **2** с нингидрином протекала с участием аминохиноидного фрагмента (Схема 2). Ранее нами было установлено [15], что 2-амино-1,4-нафтохиноны (**5**) реагируют с нингидрином, образуя 13-алкилбензо[*f*]изохромено[4,3-*b*]индол-5,7,12(13*H*)-трионы (**6**) (Схема 3). Следовательно, реакции аминюглона **2** и 2-амино-1,4-нафтохинонов (**5**) протекают по сходным маршрутам.

Схема 2

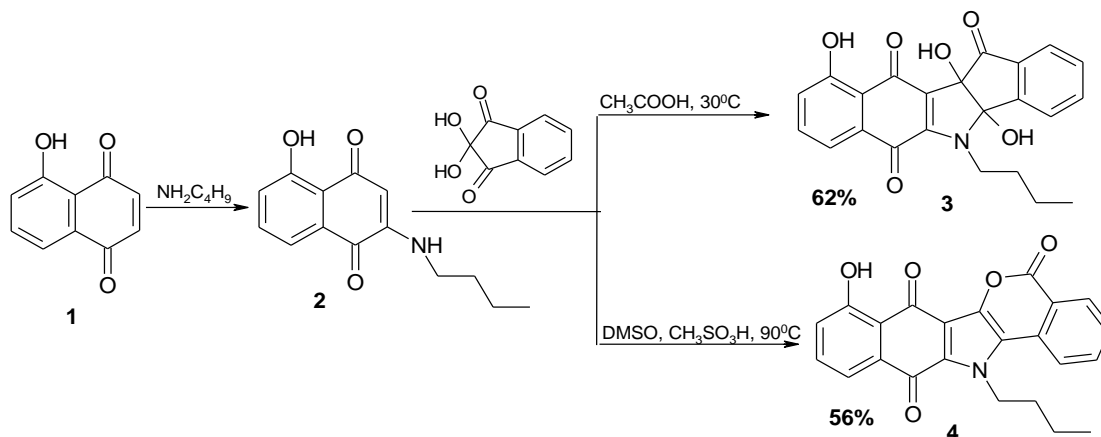
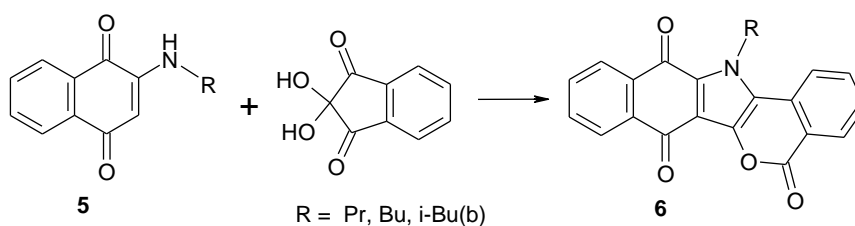


Схема 3



Структуры продуктов **3** и **4** подтверждены методами двумерной ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии. В молекулах продуктов **3-4**

присутствуют фрагменты юглона и пиррола. Можно полагать, что подобные вещества будут проявлять различные виды биологической активности.

Список литературы

1. Доналдсон Н. Химия и технология соединений нафталинового ряда. – М.: Госхимиздат, 1963. – 656 с.
2. Жунгиету Г. И., Влад Л. А. Юглон и родственные 1,4-нафтохиноны. – Кишинев: Штиинца, 1978. – 93 с.
3. Щербановский Л.Р., Шубина Л.С., Щербановская Ф. Р. Нафтохиноны высших растений // Растительные ресурсы. – 1971. – Т. 7, вып. 4. – С. 606–615.
4. Ходжибаева С. М., Филатова О. Ф., Тыщенко А. А. Новые аспекты получения и контроля юглона // Химия природных соединений. – 2000. – № 3. – С. 227–229.
5. Племенков В. В. Введение в химию природных соединений. – Казань, 2001. – 376 с.
6. Zhou D.J., Mu D., Jiang M.D. [et al.] Hepatoprotective effect of juglone on dimethylnitrosamine-induced liver fibrosis and its effect on hepatic antioxidant defence and the expression levels of α -SMA and collagen III // Mol. Med. Rep. – 2015. – Vol. 12, №3. – P. 4095-4102.
7. Fang F., Qin Y., Qi L. [et al.] Juglone exerts antitumor effect in ovarian cancer cells // Iran J. Basic Med. Sci. – 2015. – Vol. 18, №6. – P. 544-548.
8. Матющенко Н.В., Земляк К.Г., Степанова Т.А., Окара А.И. Фитохимическое исследование плодов ореха маньчжурского (*Juglans mandshurica* Maxim.) как перспективного сырья для получения биологически активных веществ // Химия растительного сырья. – 2013. – № 2. – С. 147-152.
9. Дайронас Ж.В., Зилфикаров, И.Н. Природные нафтохиноны: перспективы медицинского применения. – МО, Щёлково: Издатель Мархотин П.Ю., 2011. – 252 с.
10. Л. М. Горностаев Прикладная химия хинонов и хиноидных соединений. – Красноярск: КГПУ им. В. П. Астафьева, 2016. – 112 с.
11. Бухтоярова А.Д., Рыбалова Т.В., Эктова Л.В. Анимирование 5-гидроксид-1,4-нафтохинона в присутствии ацетата меди // Журнал органической химии. – 2010. – Т. 46. – № 6. – С. 860-864.
12. Poupelin J.P., Saint-Ruf G., Perche J.C., Roussey J.C., Laude B., Narcisse G., Bakri-Logeais F., Hubert F. // Eur. J. Med. Chem. – 1980. – 15. – 253.
13. Poupelin J.P., Saint-Ruf G., Perche J.C., Lacroix R., Uchida-Erniuf G. Narcisse G., Hubert F. // Eur. J. Med. Chem. – 1979. – 14. – 171.

14. Bullington J. L., Dodd J.H. Synthesis of Tetrahydroindeno[1,2-*b*]indol-10-ones and Their Rearrangement to [2]Benzopyrano[3,4-*b*]indol-5-ones // J. Org. Chem. – 1993. – Vol. 58. – P. 4833-4836.
15. Горностаев Л.М., Ю.Г. Халявина, А.С. Кузнецова, О.И. Фоминых, Д.А. Тропина, Е.В. Мурашова, И.А. Замилацков, В.В. Чернышев Синтез 13-алкилбензо[*f*]изохромено[4,3-*b*]индол-5,7,12(13*H*)-трионов реакцией 2-алкиламино-1,4-нафтохинонов с нингидрином // Журнал органической химии, 2016. – Т.52. – №1. – С. 87 -93.

НЕОБЫЧНОЕ ПРОТЕКАНИЕ РЕАКЦИИ О-АМИНОФЕНИЛДИФЕНИЛКАРБИНОЛА С ПРОИЗВОДНЫМИ КАМФОРЫ

Громачевская Е.В.¹, Беспалов А.В.², Крапивин Г.Д.¹

¹Кубанский государственный технологический университет

²Кубанский государственный университет

bespalov-alex@mail.ru

Известно, что конденсация *o*-аминофенилдифенилкарбинола (АФК) с альдегидами и *o*-формилбензойными кислотами различного строения приводит к соответствующим дигидробензоксазинам [1] и изоиндолобензоксазином [2], в ряду которых выявлены вещества, обладающие пестицидной активностью [3].

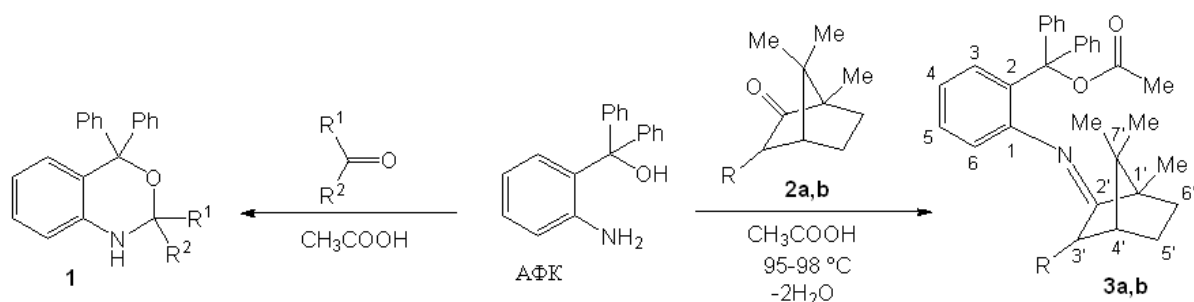
Характер взаимодействия АФК с кетонами определяется строением последних. С простейшими алифатическими кетонами (ацетон, метилэтилкетон, циклогексанон) АФК образует дигидробензоксазины **1** (схема). Наиболее удобной средой для проведения указанных реакций оказалась уксусная кислота, которая являлась и растворителем и катализатором. С ароматическими кетонами и кетонами разветвленного строения, имеющими заместители в α -положении к карбонильной группе, например, с 2-метил-, 2-(3-гидрокси-3-метилбутил-1) циклогексанонами, АФК в указанных условиях не реагирует.

Приведенные экспериментальные данные подтверждают механизм взаимодействия АФК с карбонильными соединениями, установленный с применением меченых атомов [1], где начальная стадия реакции - атака аминогруппы АФК по карбонильному атому углерода оксосоединения (механизм S_N2). Стерические факторы в реакциях АФК с кетонами сложного строения препятствуют протеканию этих взаимодействий.

Цель данной работы - исследование реакций АФК с производными камфоры. В рамках представленной работы рассматриваются новые реакции АФК в уксусной кислоте с такими бициклическими кетонами как

(±)-камфора (рацемат, $t_{пл.} = 175-177\text{ }^{\circ}\text{C}$) **2a** и D-(+)-3-бромкамфора ($[\alpha]_D = 136 \pm 3^{\circ}$, $t_{пл.} = 75-77\text{ }^{\circ}\text{C}$) **2b**. В данном случае особенностью взаимодействия является образование иминов **3a,b**, содержащих азометиновые и сложноэфирные группировки (схема). Здесь уксусная кислота выступает не только в качестве растворителя и катализатора, но и как реагент; образование 3,1-оксазинового цикла, аннелированного с бензольным кольцом, не происходит.

Соединения **3a,b** испытаны в лабораторных условиях на рострегулирующую активность во Всероссийском научно-исследовательском институте биологической защиты растений (ВНИИБЗР, г. Краснодар). Из результатов испытаний, проведенных по методике [4] на проростках подсолнечника сорта «Мастер», следует, что ростстимулирующую активность на уровне 9 % на гипокотиле и корнях проростков проявил продукт **3b** в концентрации $10^{-3}\text{ } \%$ (по сравнению с проростками необработанных семян), который в дальнейшем может использоваться как стимулятор роста этой культуры.



1 $R^1, R^2 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$; $R^1 + R^2 = (\text{CH}_2)_5$; $R^3 = \text{CH}_3, \text{Alk}$

2,3 a $R = \text{H}$, **b** $R = \text{Br}$

Строение и состав соединений **3a,b** подтверждаются данными ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии, а также масс-спектрометрии и элементного анализа. ИК спектры записаны на приборе Bruker Vertex 70, оснащенный приставкой НПВО. Спектры ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C зарегистрированы на спектрометре Agilent 400/54 (400 МГц для ядер ^1H и 100 МГц для ядер ^{13}C). Растворитель - ДМСО- d_6 , внутренний стандарт - ТМС. Масс-спектры записаны на приборе Varian CN-6 с применением метода прямого ввода образца в ионный источник. Элементный анализ выполнен на С,Н,Н-анализаторе Hewlett-Packard HP-185B. Температуры плавления определены на нагревательном аппарате - Stuart SMO 30. Ход реакции и чистоту продуктов контролировали методом ТСХ; элюент - бензол:ацетон, 4:1, проявитель - пары йода.

Дифенил (2-{[(2E)-1,7,7-триметилбицикло[2,2,1]гепт-2-илиден]амино}фенил)метил ацетат (3a). Смесь 0.69 г (2.5 ммоль) АФК и 0.38 г (2.5 ммоль) камфоры в 4 мл (70 ммоль) ледяной уксусной кислоты нагревали на кипящей водяной бане при интенсивном перемешивании в

течение 1.5 ч. По окончании реакции (контроль ТСХ), реакционную массу охлаждали, выпавший осадок отфильтровывали, перекристаллизовывали из спирта, сушили. Выход 0.82 г (72%), $T_{пл.}$ 145°C (EtOH), $R_f = 0.56$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1735 (C=O), 1639 (C=N). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 0.76 с (3H, CH₃), 0.80 с (3H, CH₃), 0.91 с (3H, CH₃), 1.24-1.35 м (2H_{камф.}), 1.65 т.д (1H_{камф.}, J 12.0, 2.6 Гц), 1.80 д (1H_{камф.}, J 18.1 Гц), 1.84-1.91 м (1H_{камф.}), 2.05 т (1H_{камф.}, J 4.5 Гц), 2.12 с (3H, C(O)CH₃), 2.29 д.д.д (1H_{камф.}, J 18.1, 4.3, 3.7 Гц), 6.66 д.д (1H_{аром.}, H⁶, J 7.7, 1.4 Гц), 7.10-7.70 м {13H_{аром.} [(C₆H₅)₂ + H³ + H⁴ + H⁵]}. Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 9.7 (1C, CH₃), 19.3 (1C, CH₃), 19.9 (1C, CH₃), 22.0 (1C_{камф.}), 26.9 (1C, C(O)CH₃), 29.8 (1C_{камф.}), 42.9 (1C_{камф.}), 43.0 (1C_{камф.}), 55.4 (1C_{камф.}), 57.4 (1C_{камф.}), 85.4 (1C, Ar-C-O), 124.2 (1C_{аром.}), 126.3 (1C_{аром.}), 127.0 (1C_{аром.}), 127.7 (1C_{аром.}), 128.0 (4C_{аром.}), 128.3 (2C_{аром.}), 128.4 (2C_{аром.}), 128.6 (4C_{аром.}), 129.6 (1C_{аром.}), 139.3 (1C_{аром.}), 142.9 (1C, C=N), 159.9 (1C, C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{отн.}$, %): 299 [M-C₁₀H₁₆O]⁺ (9), 257 [M-C₁₀H₁₆O-CH₂CO]⁺ (12), 256 [M-C₁₀H₁₆O-CH₃CO]⁺ (45), 180 [M-C₁₀H₁₆O-CH₂CO-Ph]⁺ (16). Найдено, %: C 82.63; H 7.28; N 3.06. C₃₁H₃₃NO₂. Вычислено, %: C 82.48; H 7.32; N 3.10.

(2-[(2Z)-3-Бromo-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-илиден]амино}фенил) (дифенил)метилацетат (3b). Получали аналогично из АФК и 3-бромкамфоры. Выход 1.02 г (77%), $T_{пл.}$ 98 °C (EtOH), $R_f = 0.47$, [(1'R, 3'R, 4'S), $[\alpha]_D^{20} = +66.5^\circ$ (эт., 3.8)]. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1751 (C=O), 1635 (C=N). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 0.85 с (3H, CH₃), 0.87 с (3H, CH₃), 1.02 с (3H, CH₃), 1.19-1.25 м (1H_{камф.}), 1.68-1.74 м (1H_{камф.}), 1.84-1.89 м (2H_{камф.}), 2.11 с (3H, C(O)CH₃); 2.30 д.д (1H_{камф.}, J 4.6, 3.1 Гц), 5.04 д.д (1H_{камф.}, J 4.6, 1.5 Гц), 6.65 д.д (1H_{аром.}, H⁶, J 7.6, 1.36 Гц), 7.11-7.14 м (5H_{аром.}), 7.18 т.д (1H_{аром.}, H⁵, J 7.6, 1.2 Гц), 7.33-7.41 м [7H_{аром.} (C₆H₅ + H⁴ + H³)]. Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 9.9 (1C, CH₃), 19.9 (1C, CH₃), 20.1 (1C, CH₃), 22.0 (1C_{камф.}), 22.6 (1C, C(O)CH₃), 30.5 (1C_{камф.}), 45.9 (1C_{камф.}), 49.3 (1C_{камф.}), 55.4 (1C_{камф.}), 57.4 (1C_{камф.}), 85.4 (1C, Ar-C-O), 124.2 (1C_{аром.}), 126.3 (1C_{аром.}), 126.9 (1C_{аром.}), 128.1 (4C_{аром.}), 128.3 (2C_{аром.}), 128.4 (2C_{аром.}), 128.5 (4C_{аром.}), 128.7 (1C_{аром.}), 129.6 (1C_{аром.}), 139.3 (1C_{аром.}), 142.9 (1C, C=N), 159.8 (1C, C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{отн.}$, %): 299 [M-C₁₀H₁₅BrO]⁺ (26), 257 [M-C₁₀H₁₅BrO-CH₂CO]⁺ (27), 256 [M-C₁₀H₁₅BrO-CH₃CO]⁺ (93), 180 [M-C₁₀H₁₅BrO-CH₂CO-Ph]⁺ (23). Найдено, %: C 70.47; H 6.01; N 2.59. C₃₁H₃₂BrNO₂. Вычислено, %: C 70.32; H 6.05; N 2.65.

*Приведены значения m/z ионов с изотопом ^{79}Br .

Авторы выражают благодарность Министерству образования и науки РФ за финансовую поддержку данного исследования (грант 4.6087.2017/54).

Список литературы

1. Громачевская Е.В., Квитковский Ф.В., Косулина Т.П., Кульневич В.Г. ХГС. 2003, 163.
2. Громачевская Е.В., Пилипенко А.С., Бутин А.В., Заводник В.Е., Крапивин Г.Д. ХГС. 2010, 125.
3. Громачевская Е.В., Бутин А.В., Пилипенко А.С., Крапивин Г.Д., Бородавко А.А., Исакова Л.И., Стрелков В.Д. РФ Пат. 2345083; Б. И. 2009, № 3, 1222.
4. Стрелков В.Д., Дядюченко Л.В., Исакова Л.И., Дмитриева И.Л. в кн. Агрохимия, 2010, 28.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ СЕРОВОДОРОДА В СИНТЕЗЕ ДИЦИКЛОАЛКИЛДИ- И ПОЛИСУЛЬФИДОВ С УЧАСТИЕМ МЕДИАТОРА И СЕРЫ

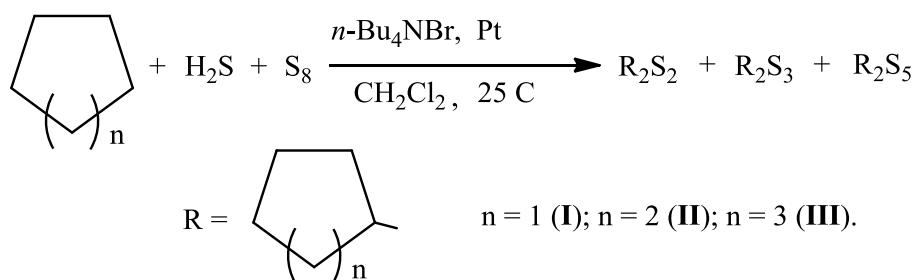
Анджигаета В.В., Султанова М.У., Шинкарь Е.В., Берберова Н.Т.

ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет»
andzhigayeva1997@mail.ru

В настоящее время интерес к органическим ди- и полисульфидам достаточно высок, что обусловлено их использованием в фармацевтической промышленности. Данные соединения перспективны как основа для производства противогрибковых, антибактериальных и противоопухолевых лекарственных препаратов [1].

Ранее нами была успешно применена электромедиаторная система « $\text{H}_2\text{S}-n\text{-Bu}_4\text{NBr}-\text{Pt}$ -анод» в синтезе циклоалкантиолов и дициклоалкилдисульфидов при комнатной температуре [2,3], позволившая снизить энергозатраты (на 0,5 В) по сравнению с прямой анодной активацией H_2S (1,7 В) в CH_2Cl_2 . Также было установлено, что образующийся в ходе электролиза побочный продукт (S_8) участвует в дальнейших превращениях полученных органических производных серы в практически полезные соединения – полисульфиды (R_2S_x , $x=3-5$) [4].

В связи с этим в данной работе осуществлен трехкомпонентный электролиз R_2S_2 , R_2S_3 и R_2S_5 на основе циклопентана (I), циклологексана (II) и циклологептана (III) с использованием системы « $\text{H}_2\text{S}-n\text{-Bu}_4\text{NBr}-\text{Pt}$ -анод». Электролиз смеси ди- и полисульфидов проводили в течение 90 мин, при варьировании концентрации S_8 от 0,005 до 0,025М, при потенциале окисления медиатора $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$ (1,1 В), при этом взаимодействие описывается схемой:



Реакция протекает по радикальному механизму, так как инициирующей стадией является генерирование тиильного радикала из молекулы H_2S в результате взаимодействия с электрохимически активной формой медиатора. Применение $n-Bu_4NBr$ позволяет увеличить выход ди- и полисульфидов за счет цикличности электрохимического процесса, так как каталитические количества электромедиатора регенерируются на Pt-аноде в ходе реакции. Концентрация серы в реакционной смеси влияет на выход и соотношение R_2S_2 , R_2S_3 и R_2S_5 , что показано в табл. 1 на примере электрохимической реакции циклогептана с сероводородом и серой в присутствии $n-Bu_4NBr$.

Таблица 1 – Зависимость выхода по току продуктов реакции циклогептана с H_2S и S_8 в присутствии $n-Bu_4NBr$ от концентрации серы ($\tau=90$ мин)

Концентрация S_8 , М	Выход по току продуктов реакции, %			
	R_2S_2 ($E_{па}=1,62$ В)	R_2S_3 ($E_{па}=1,82$ В)	R_2S_5 ($E_{па}=2,05$ В)	Σ
0	12,0	18,8	13,3	44,1
0,005	10,7	12,9	54,4	78,0
0,010	13,5	21,7	32,2	67,4
0,015	15,6	25,0	43,8	84,4
0,020	14,8	14,5	49,1	78,4
0,025	21,1	20,1	31,8	73,0

Оптимальной для синтеза смеси R_2S_2 , R_2S_3 и R_2S_5 оказалась концентрация серы 0,015М. Дальнейшее повышение содержания серы приводит к снижению ее растворимости в CH_2Cl_2 . С увеличением размера цикла субстрата выход R_2S_2 , R_2S_3 и R_2S_5 возрастает (табл. 2), что согласуется с данными о сравнительной реакционной способности соединений (I-III) в реакциях с H_2S в присутствии различных редокс-систем [3].

Таблица 2 – Зависимость выхода по току продуктов реакций соединений I-III с H_2S и S_8 в присутствии $n-Bu_4NBr$ ($\tau=90$ мин)

Соединение	Выход по току продуктов реакции, %			
	R_2S_2	R_2S_3	R_2S_5	Σ
I	9,4	28,9	28,2	66,5
II	10,7	16,7	51,7	79,1
III	15,6	25,0	43,8	84,4

Список литературы

1. Берберова Н.Т., Шинкарь Е.В., Смолянинов И.В., Охлобыстина А.В. Сероводород и алкантиолы в синтезе биологически активных органических соединений серы. Монография, Ростов-на-Дону: Изд-во ЮНЦ РАН, 2016. – 260 с.
2. Шинкарь Е.В., Швецова А.В., Д.Б. Седики, Берберова Н.Т. // Электрохимия, 2015. – Т. 51. – №11. – С. 1182-1189.
3. Берберова Н.Т., Шинкарь Е.В., Смолянинов И.В., Пащенко К.П. // ДАН, 2015. – Т. 465. – №6. – С. 1-4.
4. Берберова Н.Т., Шинкарь Е.В., Смолянинов И.В., Абдулаева В.Ф. // ЖОХ, 2015. – Т. 85. – №. 4. – С. 697-699.

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант №17-13-01168)

НАУЧНО-ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫЙ ЦЕНТР «ЗЕЛЕНАЯ ХИМИЯ» АСТРАХАНСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

Тырков А.Г.

Астраханский государственный университет
e-mail: tyrkov@rambler.ru

В последние годы во всех ведущих университетов мира и научных химических центрах развивается новый подход к разработке технологий осуществления химических процессов, основанный на принципах зеленой химии. Данные принципы дают реальную возможность кардинально сократить негативное влияние на окружающую среду крупных химических производств. Сегодня этот подход к производству химических веществ становится все более популярным в разных странах мира.

Научно-образовательный центр «Зеленая химия» создан на химическом факультете в 2010 году в рамках программы «Развитие инновационной инфраструктуры в Российских вузах» (грант № 13.G637.31.00.38), а также реализации магистерской программы «Зеленая химия».

Миссия центра заключается в разработке и реализации современных технологических подходов к созданию новых инновационных продуктов, в том числе повышающих качество жизни, а также пропаганда «зеленых» подходов в области образования, научных исследований и инновации.

Задачами центра является реализация исследований по научным направлениям: применение сверхкритических флюидных технологий;

получение и изучение свойств новых материалов на основе азагетероциклических соединений и полупродуктов лекарственного назначения и интеграция полученных результатов в образовательную, научную и инновационную деятельность факультетов Астраханского государственного университета, пропаганда идей зеленой химии среди школьников, студентов, учителей, молодых ученых.

В структуру центра входит инновационно-технологический центр «Биотехнологии для получения оригинальных фармсубстанций» (руководитель д.х.н., профессор Тырков А.Г.) и НИЛ «Синтетические азагетероциклы и полупродукты их синтеза (заведующий д.х.н., профессор Великородов А.В.), руководство деятельностью НОЦ «Зеленая химия» осуществляет д.х.н., профессор Тырков А.Г.

Деятельность центра «Зеленая химия» реализуют 44 человека: д.х.н. - 2 человека, д.м.н. - 1 человек, к.х.н. – 6 человек, к.м.н. - 1 человек, аспиранты - 4 человека, студенты – 10 человек, магистранты - 20 человек.

Для реализации исследований и современных образовательных технологий центр оснащен научным и производственным оборудованием: сверхкритическим экстрактором SFE-500M1-2-FMC50, фирма THAR (США); сверхкритическим хроматографом Prep Investigator, фирма THAR (США); высокоэффективным жидкостным хроматографом UltiMate 3000 фирма Dionex (Германия); ИК-Фурье спектрофотометром ФТ-02; пародистилляционным комплексом; вакуумными испарительными комплексами и другим вспомогательным оборудованием.

Деятельность центра охватывает образовательную, научную и инновационную сферу учебного процесса на химическом факультете. При реализации образовательной деятельности центр предоставляет базу для выполнения проектов в рамках CDIO (внутри- и междисциплинарные проекты), научной работы учащихся химических лицейских классов, прохождения практик (учебной, производственной, предквалификационной), для выполнения курсовых, выпускных квалификационных работ бакалаврами, магистрантами, обучающимися по направлению «Химия», магистерская программа «Зеленая химия», «Органическая химия» и студентами, обучающимися по специальности «Фундаментальная и прикладная химия», диссертационных исследований аспирантами по специальности 02.00.03 – органическая химия, для оказания услуг на хоздоговорной основе широкому кругу потребителей. На базе центра ежегодно проводятся: международная научно-практическая конференция «Фундаментальные и прикладные проблемы получения новых материалов: исследования, инновации и технологии», региональный методологический семинар «Современные проблемы химического образования, науки и производства», конкурс научных проектов школьников «Молодой исследователь».

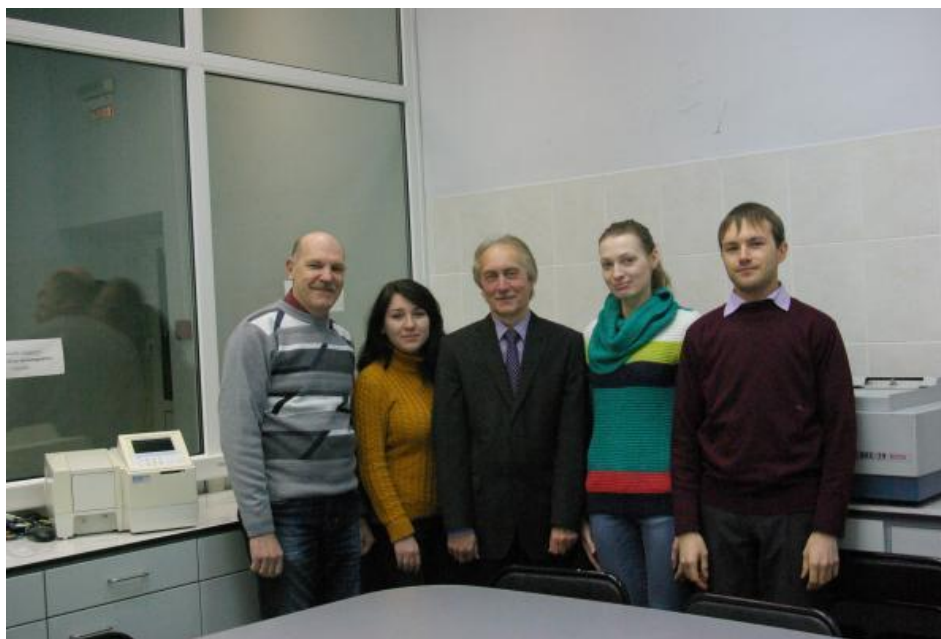
Научная деятельность центра в основном сфокусирована на изучении мультикомпонентных реакций синтеза биологически активных веществ, разработке методов синтеза биологически активных веществ в ионных жидкостях как «зеленых» растворителей и каталитических средах, исследовании стереоселективных реакций (проведение реакций в присутствии хиральных органических катализаторов, региоспецифичные реакции циклоприсоединения). Результаты совместных со студентами и магистрантами научных исследований регулярно публикуются в ведущих российских и международных журналах (Russian Journal of Organic Chemistry, Chemistry of Heterocyclic Compounds, Pharmaceutical Chemistry Journal, Химия растительного сырья и др.), регулярно докладываются на международных и российских специализированных конференциях («Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации», «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья», Барнаул, 2017, «Направленный дизайн веществ и материалов с заданными свойствами». Санкт-Петербург 2017, «Химия и технология растительных веществ» Казань 2017).

Инновационные разработки центра нацелены, прежде всего, на использовании эндемичного или интродуцированного растительного сырья в синтезе целевых продуктов. К настоящему времени центром созданы технологии получения эфирных и жирных масел из лофанта анисового, арбузных семян, семян тыквы, плодов шиповника, семян черного тмина и виноградной косточки, основанных на применении сверхкритической флюидной экстракции. Совместно с НПП «Вулкан» разработана технология получения леденцов «Сила северного женьшеня» и «Сила северного женьшеня» без сахара (на основе лактита) с использованием в рецептуре эфирного масла лофанта анисового. Проводится работа по изучению новой фармацевтической субстанции «Иммунофлан», которая обладает выраженной иммуностропной и противовоспалительной активностью, содержит сбалансированный состав различных фенольных соединений и флавоноидов главными из которых являются: лютеолин, *n*-кумаровая кислота, хлорогеновая кислота, кверцетин, галловая кислота, кофейная кислота, умбеллиферон.

Научно-образовательный центр «Зеленая химия» можно рассматривать как стартовую площадку для создания единой образовательной среды «школа-ВУЗ-поствузовская деятельность», а также как базу для разработки студентами своих инновационных проектов в рамках CDIO, многие из которых позиционируются на различных специализированных выставках и в виде НИОКР конкурируют за право получения внешнего финансирования по программам «УМНИК» и «Старт» фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере и других источниках для продолжения своих научных исследований. В числе некоторых приоритетных инновационных

студенческих разработок можно упомянуть проекты «Ингибитор кислотной коррозии ИК-1», «Регулятор роста томата Нитрофунгин-А», «Гербицидный препарат «Нитрозол-А». Результаты своей научной и инновационной деятельности студенты и магистранты защищают в виде патентов РФ и электронных баз данных.

Деятельность центра немыслима без участия в ней партнеров, с которыми имеются договорные отношения. К числу них можно отнести: Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (г. Москва); Институт фундаментальных проблем биологии РАН (г. Пущино); Астраханский государственный медицинский университет; Северо-Кавказский Федеральный университет; Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского; Волгоградский государственный медицинский университет; НИИ по изучению лепры (Астрахань); ВНИИОБ (г. Камызяк); ФГУ «Тинаки» (г. Астрахань); кафедры биологического факультета Астраханского государственного университета.



Сотрудники научно-образовательного центра «Зеленая химия». Слева направо: проф. Тырков А.Г., асп. Шустова Е.А., проф. Великородов А.В., асп. Степкина Н.Н., доц. Носачев С.Б.

ЭКОЛОГИЧНАЯ, ИЛИ "ЗЕЛЁНАЯ" ХИМИЯ И ЕЁ ПРИНЦИПЫ

Рябухин Ю.И.

Астраханский государственный технический университет

г. Астрахань, ул. Татищева, 16

E-mail: Ryabukhin@astu.ru

Проведение химических реакций часто приводит к образованию вредных веществ. На первых порах развития химии масштабы образования этих веществ были невелики, и когда они попадали в окружающую среду, то не приносили ей (всей среде обитания человека на Земле) заметного урона.

Положение стало очень сложным, когда масштабы использования химических веществ резко возросли. В результате работы химических заводов и комбинатов в огромных количествах образуются отходы, которые образуют горы мусора и которые долго не разрушаются (практически не гниют), а накапливаются и покрывают «болячками» земную поверхность.

Для того чтобы сохранить среду нашего обитания, уменьшить урон, наносимый природе химическими производствами, и постараться его минимизировать, приходится идти различными путями. Производства, наносящие особенно большой вред окружающей среде, приходится сворачивать и даже закрывать.

Очень большое значение имеет экономное расходование природных ресурсов, применение таких технологий, которые не приводят к получению веществ, наносящих вред окружающей среде.

На рубеже XX и XXI веков человечество столкнулось с ранее неизвестными проблемами мировой цивилизации. Человечество, овладевшее различными технологиями производства нужных ему благ, изменяет природу в глобальном масштабе. Различные признаки нарушения равновесий в биосфере обнаружены сравнительно недавно, хотя те виды человеческой деятельности, которые явились их причиной, существовали в течение десятилетий. Местные изменения в природных системах перерастают в региональные и глобальные, причём многие из них оказываются необратимыми.

Охрана окружающей среды является одной из важнейших проблем современности. Загрязнение окружающей среды — это, прежде всего, загрязнение химическими веществами, а изменение состава окружающей среды — результат химических и физико-химических процессов. Именно поэтому определяющая роль в решении экологических проблем принадлежит химии и химической технологии.

Актуальными задачами являются: 1) исследование химизма процессов, протекающих в окружающей среде и приводящих к её

изменению; 2) разработка физико-химических методов контроля состава окружающей среды; 3) разработка новых безотходных технологий; 4) разработка экологически чистых видов горючего; 5) разработка методов очистки сточных вод и газов от вредных примесей; 6) разработка технологий переработки отходов.

В последние десятилетия возникла «зелёная» химия как практический подход к науке, ориентированный на уменьшение объёма отходов производства и поиск новых рациональных реакций. Манифест новой, более разумной химии составил доктор химических наук, сотрудник Агентства по защите окружающей среды США Пол Энастэс – уроженец Куинси, штат Массачусетс. Под «зелёной» химией он понимал науку, которая разрабатывает вещества и процессы, наносящие наименьший урон окружающей среде, внедрением умных, экологически щадящих методов, уменьшением объёма отходов и сокращением энергозатрат на химических производствах.

В 1998 г. Энастэс и химик Джон Уорнер изложил принципы «зелёной» химии: 1) производим как можно меньше отходов; 2) планируем химические процессы так, чтобы в дело шёл каждый атом реагента; 3) не применяем биологически опасные реагенты, не создаём биологически опасных побочных продуктов; 4) разрабатываем менее ядовитые новые продукты; 5) применяем более безопасные растворители, в меньшем количестве; 6) бережём энергию; 7) применяем возобновляемое сырьё; 8) проектируем реакции, которые производят только нужные нам вещества; 9) применяем катализаторы и так увеличиваем эффективность; 10) разрабатываем продукты, безопасно разлагающиеся в природе; 11) следим за процессами во избежание утечек и возникновения биологически опасных побочных продуктов; 12) выбираем методики, минимизирующие вероятность несчастных случаев, пожаров и взрывов.

Девиз этих принципов «работай умнее – трать меньше», призывая к эффективному производству, акцентирует внимание на химических соединениях, наносящих минимальный вред людям и окружающей среде.

Многие реактивы, от которых зависит производство продуктов ежедневного потребления, делаются из нефти, являющейся не возобновляемым ресурсом и потенциальным загрязнителем окружающей среды.

Принципы «зелёной» химии включают в себя понятие экономии атома: "В любой реакции можно оценить количество атомов реагентов и сравнить его с количеством атомов продуктов: это соотношение подскажет, насколько экономно расходуются атомы". Это понятие сформулировано не Энастэсом с Уорнером, а Бэрри Тростом из Стэнфордского университета.

В интервью научному журналу «Нейчер» в 2011 г. Энастэс – «отец зелёной химии» высказал цель – добиться от мировой химии (химической

промышленности) полного подчинения принципам "зелёной" химии. Когда эта цель будет достигнута, понятие «зелёная» химия перестанет существовать — вся химия будет "зелёной".

ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ СУЛЬФИДИРОВАННОГО (CuNiMo/Al₂O₃) КАТАЛИЗАТОРА

Зимин А.А., Карелов Д.С., Кузьмина Р.И.

Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: andrey.a.simin@gmail.com

В ближайшие годы самыми крупнотоннажными процессами нефтепереработки продолжают оставаться гидрогенизационные технологии и роль этих процессов будет возрастать в связи ужесточением норм по содержанию серы в моторных топливах, а также увеличением глубины переработки нефти и вовлечением нетрадиционных углеводородных ресурсов в переработку. Данные технологии являются каталитическими, и в их основе лежат катализаторы на основе сульфидов металлов переменной валентности.

В статье представлены результаты сульфидирования катализатора гидроочистки CuNiMo/Al₂O₃. В работе рассмотрены различные варианты сульфидирования катализаторов гидроочистки. В ходе сравнительного анализа способов нанесения серы на поверхность катализатора был выбран метод, при котором сульфидирующий агент подавался вместе с сырьем. Исследование активности катализатора и последующее сравнение с несulfидированным CuNiMo/Al₂O₃ показало, что сульфидированный катализатор проявил большую гидродесульфидирующую способность при низких температурах, чем несulfидированный. Максимальная степень очистки составила 84% при остаточном содержании серосодержащих компонентов 0,33 % масс.

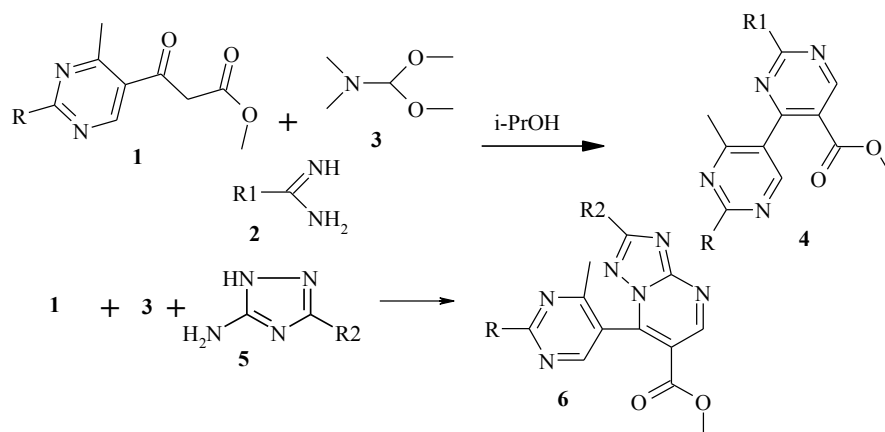
Разработанный катализатор позволяет рассматривать его в качестве катализатора в процессах вторичной переработки и улучшения качества нефтяного топлива. Кроме того, модифицированный катализатор существенно снижает содержание остаточной серы в товарном продукте, что, в свою очередь, позволит снизить выбросы оксида серы в атмосферу.

ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЙ СИНТЕЗ [4,5']БИПИРИМИДИН-5-КАРБОКСИЛАТОВ

Вандышев Д.Ю., Смирнов К.И., Потапов А.Ю., Шихалиев Х.С.,
Потапов М.А., Сушкова Е.Н.

Воронежский государственный университет
smirnov_kiril711@rambler.ru

Одной из актуальных проблем современной химии и фармакологии является создание высокоэффективных препаратов на основе синтетических аналогов природных биологически активных веществ. В связи с этим, разработка трехкомпонентных методов синтеза новых функционально замещенных бипиримидиновых систем является актуальной задачей. Синтезированные нами ранее [1] метиловые эфиры пиримидин-5-ил-3-оксипропионовых кислот **1** содержат в своем составе активированную метиленовую и карбонильную группу, что позволяет рассматривать их как перспективные реагенты для создания новых гетероциклических систем.



Установлено, что трехкомпонентное взаимодействие эфиров **1** с амидинами **2** и диметилацеталем диметилформамида **3** приводит к образованию новых метил-4'-метил-2-R,2'R1-бипиримидин-5-карбоксилатов **4** с выходами 60-88%. При замене амидинов **1** на 5-аминотриазолы **5** с выходами 75-90% синтезированы ранее не известные 7-(4-метил-2-R-пиримидин-5-ил)-2-R2-[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидин-6-метилкарбоксилаты **6**. Структура полученных веществ доказана методами ЯМР ^1H спектроскопии и LSMC анализом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 02.а03.21.0008).

Список литературы

1. Получение и синтетические возможности эфиров 3-(4-метил-2-R-пиримидин-5-ил)-3-оксoproпионовых кислот. / А.Ю. Потапов А.В. [и др.] // Известия Академии наук. – Серия химическая. – 2014. - №9. – С.2198-2200.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕДОКС-ПОТЕНЦИАЛОВ ПРОИЗВОДНЫХ ХАЛКОНОВ МЕТОДОМ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

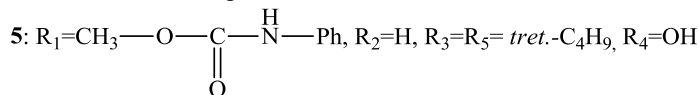
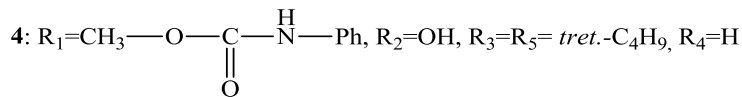
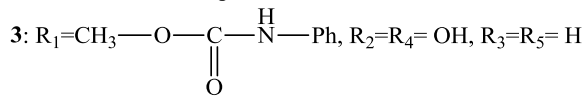
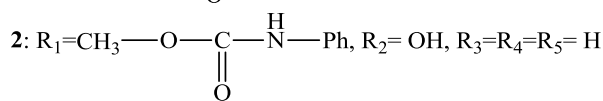
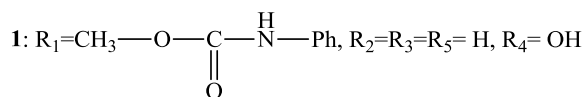
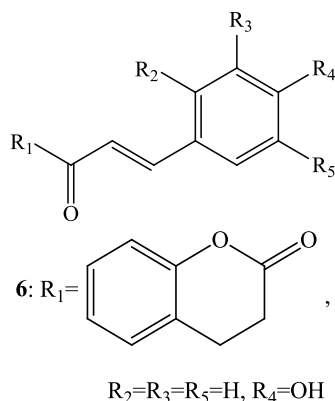
¹Степкина Н.Н., ²Шинкарь Е.В., ¹Великородов А.В.

¹Астраханский государственный университет
nadenka_stepkin@mail.ru

²Астраханский государственный технический университет
г. Астрахань, ул. Татищева, 16

Соединения с халконовым фрагментом, содержащие гидроксильные группы, проявляют значительную активность в отношении разнообразных опухолей и имеют хемопротекторные свойства. Это можно связать с их антиоксидантной активностью [1-4]. Был выявлен характер окисления синтезированных производных халконов и их электрохимические, а также оптические свойства.

Анализ соединений **1-6** проводили методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) (рис.1,2) и УФ-спектрофотометрии (рис. 3):



Очистка ацетонитрила проводилась по известной методике [5]. Измерение редокс-потенциалов соединений (C=5 ммоль·л⁻¹) проводили методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в трехэлектродной ячейке с помощью потенциостата «IPC-pro» в диапазоне потенциалов от -

0,5 до +2,2 В (в анодной области) и от 0 до -2,0В (в катодной области). Рабочий электрод – стационарный платиновый (Pt) электрод с диаметром 3 мм, вспомогательный электрод – платиновая пластина ($S=36 \text{ мм}^2$). Электрод сравнения – Ag/AgCl/KCl с водонепроницаемой диафрагмой. Скорость развертки потенциала $0.2 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$. Фоновый электролит – 0.15 М Bu_4NClO_4 (99%, «Acros») дважды перекристаллизованный из водного EtOH и высушенный в вакууме (48 ч) при 50°C . При снятии ЦВА восстановления соединений **1-6** раствор дегазировали током аргона в течение 3-5 мин [6,7].

Соединения **1-6** склонны к окислению (рис. 1) и восстановлению (рис. 2) на Pt-электродах в CH_3CN .

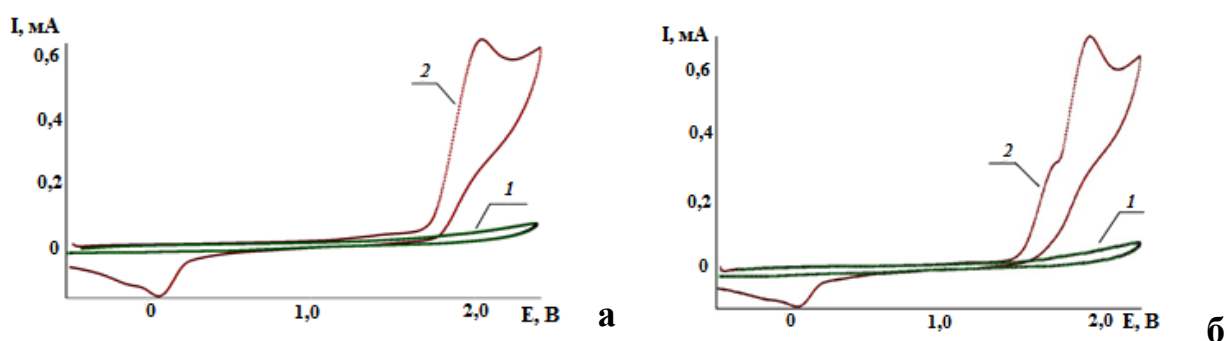


Рис.1 – ЦВА окисления: **1** – фонового электролита 0,1 М $n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$; **2** – соединений: (2 ($C = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) – **а**; 4 ($C = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) – **б**) (CH_3CN , Pt-анод, Ag/AgCl)

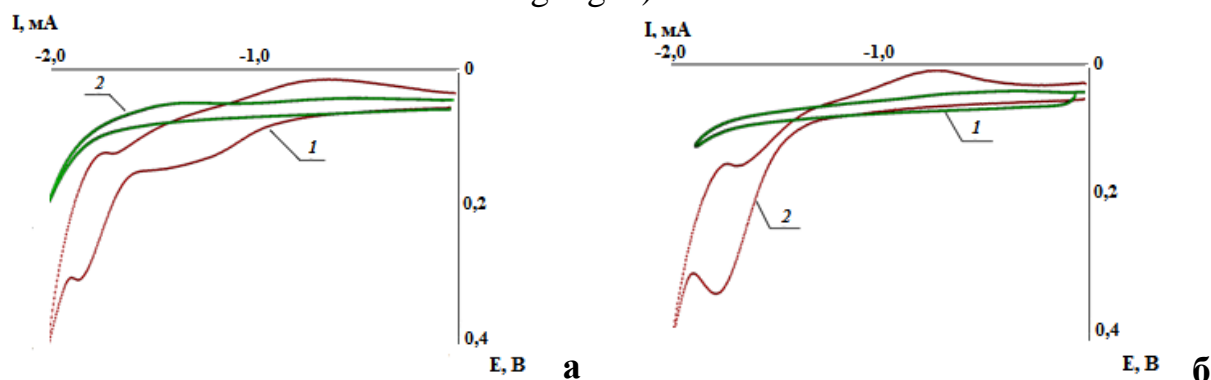
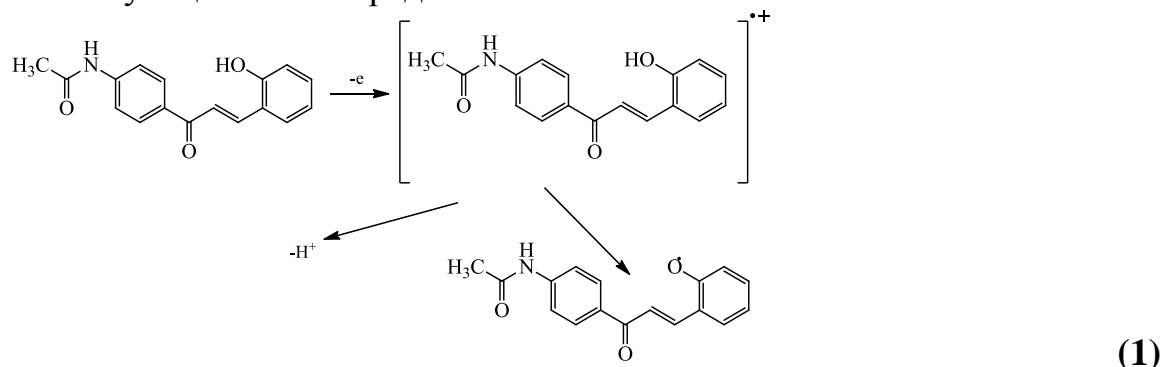


Рис. 2 – ЦВА восстановления: **1** – фонового электролита 0,1 М $n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$; **2** – соединений: (1 ($C = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) – **а**; 2 ($C = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) – **б**) (CH_3CN , Pt-анод, Ag/AgCl)

Для соединений **1-5** характерно окисление при высоком значении потенциала с участием фенольного фрагмента. Наличие карбаматной функции значительно затрудняет способность веществ к отдаче электрона

по сравнению с незамещенным фенолом (по литературным данным в области потенциалов 1,5÷1,6 В).

При окислении соединений **1-3** фиксируется один анодный пик при высоком значении потенциала. Редокс-превращения соединений протекают, вероятно, с участием фенольной группы с образованием соответствующих катион-радикалов по схеме 1:



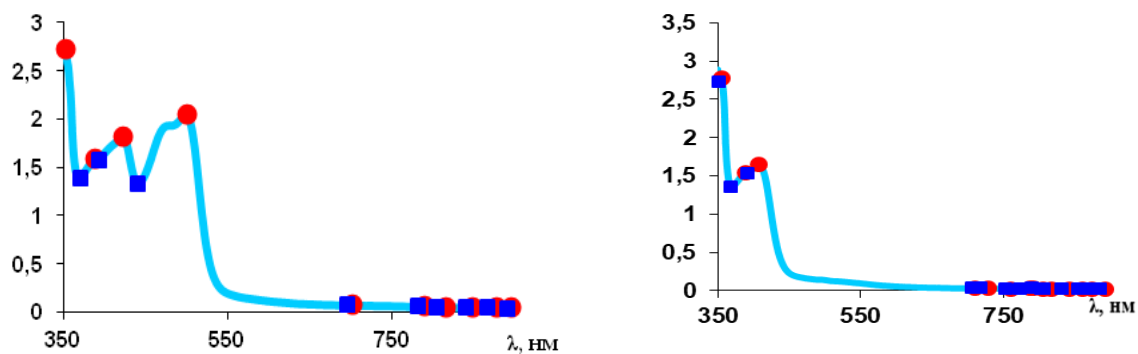
Наличие в структуре соединений **1-6** фенольного фрагмента позволяет регистрировать на обратной ветви ЦВА пик восстановления протона в районе ($E_{\text{пк}} = -0,1-0$ В).

Анодные пики при потенциале $\approx 2,0$ В большие по току и, вероятно, на одной стадии переносится сразу 2 электрона. Данный факт будет предметом дальнейших наших исследований.

Если окисление протекает по фенольной группе, то для соединения **3** ток должен быть в два раза больше, чем для веществ **1,2**. Однако этого не наблюдали на ЦВА, но вторая –ОН группа, как донорный заместитель, явно облегчает окисление – значение потенциала смещено в катодную область.

В случае соединения **4** наблюдаются два одинаковых по току анодных пика, что характеризует две одноэлектронные стадии окисления. Возможно, что для соединений **1,2** значения потенциалов двух стадий переноса электрона близки и не делятся на ЦВА. Введение объемных *трет.*-бутильных групп в фенольное кольцо несмотря на то, что алкильные заместители являются донорными, ведет к увеличению анодного потенциала для соединений **4, 5** ввиду, вероятно, пространственного фактора. Гетарилкарбамат **6**, содержащее пирановый цикл, окисляется заметно легче по сравнению с соединениями **1-5**. Из этого следует, что карбаматная функция затрудняет окисление соединений **1-5** по сравнению с веществом **6**. Предположительно, окисление гетарилкарбамата **6** протекает по атому кислорода в пирановом цикле.

Способность к электрохимическому окислению и светопоглощению (рис. 3) соединений **1-6** зависит от их строения. Для всех рассмотренных соединений процессы окисления характеризуются близкими значениями обратимости, которые изменяются в диапазоне от 0,25 до 0,33 (табл.1).



б

а

Рис. 3 – УФ-спектры соединений: 5 – а; 3 – б (Т=298 К)

Таблица 1 – Электрохимические (окислительные) и оптические свойства соединений 1-6

Соединение	$E_{\text{па1}}$, В	$E_{\text{па2}}$, В	$E_{\text{пк1}}$, В	$E_{\text{пк2}}$, В	$I_{\text{пк1}}/I_{\text{па1}}$	$I_{\text{пк2}}/I_{\text{па2}}$	λ_1 , нм	λ_2 , нм	λ_3 , нм
1	-	2,10	-	1,80	-	0,38	391	-	-
2	-	2,04	-	1,78	-	0,32	-	-	-
3	1,82	-	1,70	-	0,25	-	389	408	-
4	1,82	2,05	-	1,76	-	0,33	-	-	-
5	-	2,00		1,72	-	0,32	394	420	501
6	1,58	-	1,46	-	0,27	-	-	427	-

Примечание: $E_{\text{па}}$, $E_{\text{пк}}$ – потенциалы анодных и катодных пиков соединений **1-6** в области окисления (положительной); $I_{\text{пк}}/I_{\text{па}}$ – отношение токов катодного и анодного пиков (величина характеризует обратимость редокс-процесса); λ – длина волны, соответствующая максимумам поглощения (1-3)

Восстановление соединений **1-6** (табл. 2) протекает при высоких значениях катодного потенциала по карбонильным группам (по литературным данным в области потенциалов -1,8÷-2,0 В) по схеме 2:

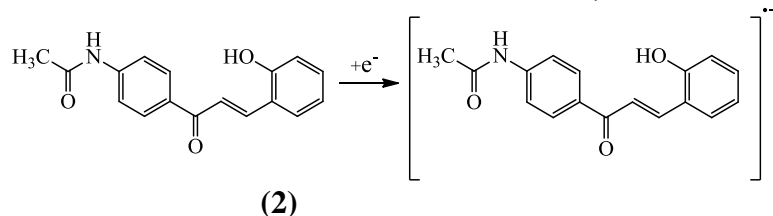


Таблица 2 – Электрохимические (восстановительные) свойства соединений 1-6

Соединение	$-E_{\text{пк}2}$, В	$-E_{\text{пк}1}$, В	$-E_{\text{па}2}$, В	$-E_{\text{па}1}$, В	$I_{\text{па}2}/I_{\text{пк}2}$	$I_{\text{па}1}/I_{\text{пк}1}$
1	1,84	-	1,72	-	0,42	-
2	1,87	-	1,81	-	0,34	-
3	1,92	1,44	1,76	1,32	0,39	0,64
4	2,10	-	1,98	-	0,32	-
5	2,02	1,48	1,88	1,34	0,46	0,68
6	-	1,28	-	1,22	-	0,30

Примечание: $E_{\text{па}}$, $E_{\text{пк}}$ – потенциалы анодных и катодных пиков соединений **1-6** в области восстановления (отрицательной); $I_{\text{пк}}/I_{\text{па}}$ – отношение токов катодного и анодного пиков (величина характеризует обратимость редокс-процесса)

Исключением в этом плане является соединение **6**, из чего напрашивается вывод, что восстановлению скорее подвергается карбонильная группа карбаматной функции. Для соединений **3,5** наблюдаются также катодные пики при более положительном значении потенциала. Поведение соединения **6** заметно отличается в связи с другой структурой вещества: вероятно, восстановление протекает по карбонильной группе пиранового цикла и облегчается за счет влияния акцепторного заместителя.

Для соединений **1-6** были рассчитаны потенциалы ионизации, значения которых коррелируют с потенциалами окисления веществ. Были проведены квантово-химические расчеты методом теории функционала плотности. (рис.4, табл. 2).

Соединение	Потенциал ионизации, эВ
1	6,24
2	6,34
3	6,11
4	6,09
5	6,00
6	6,23

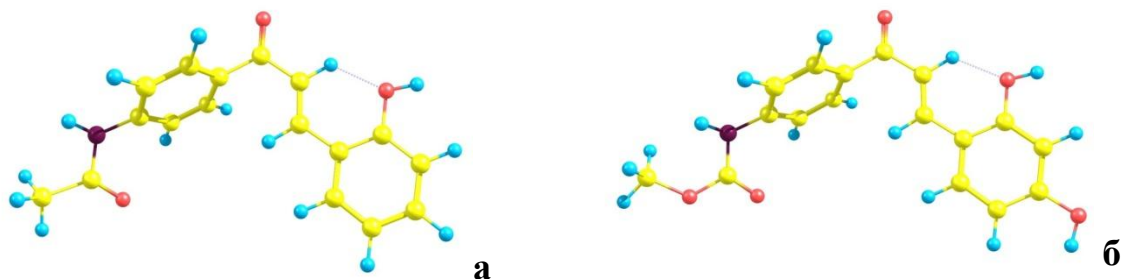


Рис. 4 – Молекулярный структуры: 2 – **а**; 3 – **б**

(функционал и базис: B3LYP/6-31++G(d,p), программа Gaussian 98, в газовой фазе, полная оптимизация)

Список литературы

1. Vasil'ev R.F., Kancheva V.D., Fedorova G.F., Batovska D.I., Trofimov A.V. // *Kinetics and Catalysis*. **2010**, *51*, 507-515.
2. Sivakumar P.M., Prabhakar P.K., Doble M. // *Medicinal Chemistry Research*. **2010**, *19*, 1-17.
3. Vogel S., Ohmayer S., Brunner G., Heilmann J. // *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. **2008**, *16*, 4286-4293.
4. Nam N.H., Kim Y., You Y.J., Hong D.H., Kim H.M., Ahn B.Z. // *Europ. J. Med. Chem.* **2003**, *38*, 179-187.
5. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, **1976**. 437 с.
6. Бейзер М., Лунд Х. Органическая электрохимия. М.: Химия, 1988. с. 92-117.
7. Будников Г. К. Основы современного электрохимического анализа/ Г.К. Будников, М. Р. Вяселев, В. Н. Майстренко. М.: Мир, 2003. 592 с.

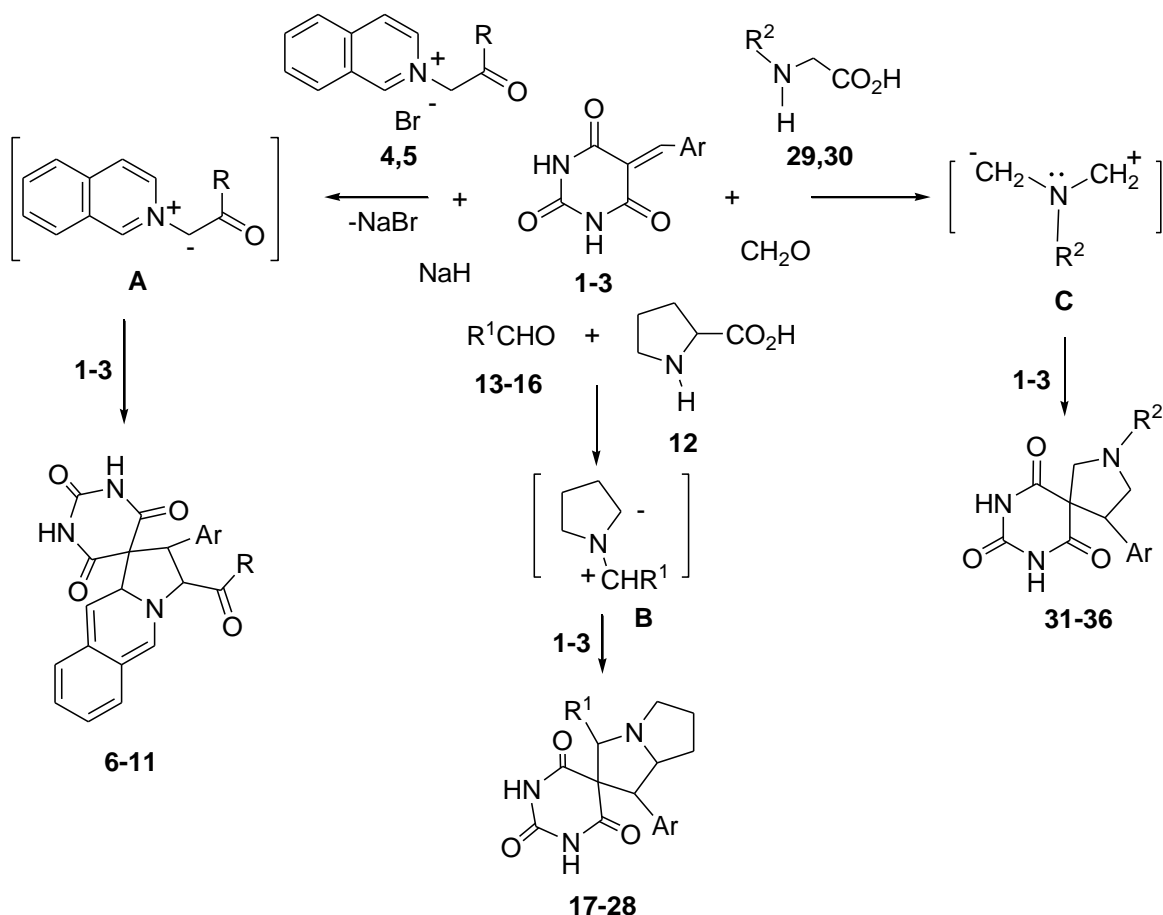
Авторы выражают благодарность Министерству образования и науки РФ за финансовую поддержку данного исследования (грант 4.9288.2017/БЧ).

THE 5-ARYLMETHYLENE-2,4,6-PYRIMIDINETRIONES IN THE REACTION THREE-COMPONENT GETEROCYCLIZATION WITH A CARBONYL COMPOUND

Abdelraheem M.A.

Sohag university, Egypt
e-mail: abd_elrahem2004@yahoo.com

Reactions of 5-arylmethylidene-pyrimidine-2,4,6 trione **1-3** with azomethine ylides (**A-C**) generated from isoquinolinyl bromides **4,5**, *L*-proline **12** and α -iminoacids **29,30** are studied. It is shown that the process is completed the synthesis of 3,10*b*-digidrospiropirimidin-5,1-pyrrolo[2.1*a*]isoquinoline-2,4,6-trione **6-11**, 1-phenylhexahydro-1*H*-spiro[pyrimidine-5,2-pyrrolizine]-2,4,6(3*H*)trione **17-28** and 2,7,9-triazaspiro[4.5]decane-6,8,10-trione **31-36**.



Ar=C₆H₅, 4-CH₃OC₆H₄, 4-(CH₃N)₂C₆H₄; R=C₆H₅, CH₃; R¹=H, 3-C₆H₅OC₆H₅, 2,4-Cl₂C₆H₃, 3,4-(CH₃O)₂C₆H₃; R²=CH₃, C₆H₅

СИНТЕЗ И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ СВОЙСТВА СУЛЬФОПРОИЗВОДНЫХ МОНОГЛИЦЕРИДОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

Столповская Н.В., Шихалиев Х.С., Зорина А.В., Кульбаченко М.С.

Воронежский государственный университет, г. Воронеж,

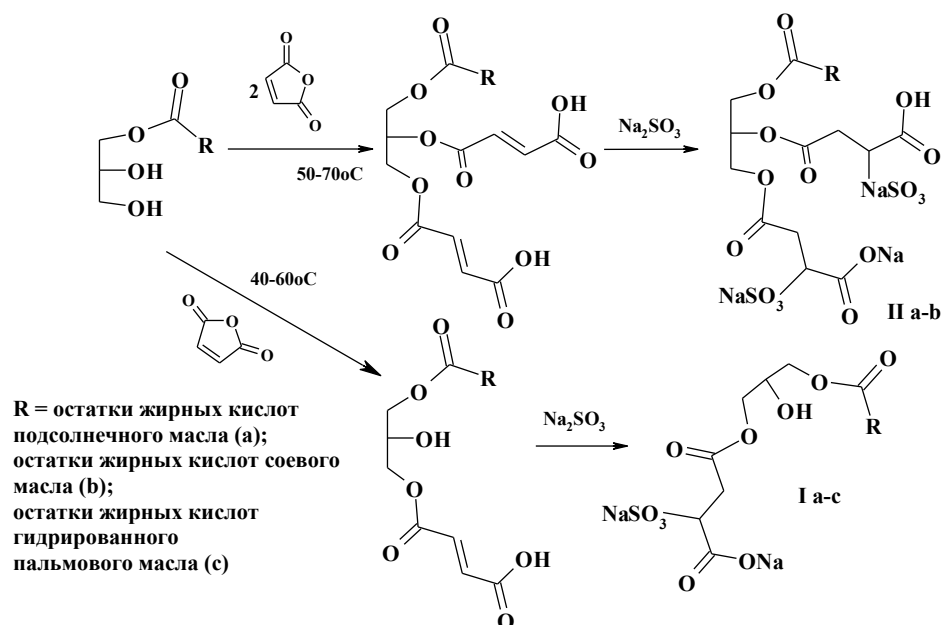
E-mail: stolpovskaya@chem.vsu.ru

Масла и жиры, как растительного, так и животного происхождения, рассматриваются как одни из наиболее важных и возобновляемых сырьевых ресурсов для химической промышленности (олеохимии) [1,2]. Моно- (ди)глицериды растительных масел, а также их производные являются самой важной группой эмульгаторов для пищевой и косметической промышленности [3]. Наличие в структуре моноглицеридов свободных гидроксильных групп открывает широкие возможности для их дальнейшей модификации, в том числе получения новых сульфопроизводных [4]. Сульфосукцинаты находят широкое применение в качестве пенообразователей и эмульгаторов при производстве косметических средств. Они обладают высокими показателями поверхностной активности, биоразлагаемы и не вызывают раздражения при контакте с кожей [5-6].

Были исследованы реакции ацилирования малеиновым ангидридом дистиллированных моноглицеридов жирных кислот растительных масел и последующее сульфирование полуэфиров малеиновой кислоты бисульфитом натрия. Первая стадия этого процесса протекает при нагревании исходных моноглицеридов и малеинового ангидрида до 40-60°C и постоянном перемешивании в течение 3-5 часов. Контроль за ходом протекания реакции осуществляют по значению кислотного числа. На второй стадии протекает сульфирование по кратным связям алкилмалеинатов. В качестве сульфорирующего агента использовался водный раствор сульфита натрия. Смесь выдерживали при температуре 40-60°C в течение 1 часа (соединения **I a-c**). Наличие в структуре моноглицеридов жирных кислот двух гидроксильных групп позволяет вводить в реакцию двухкратный избыток малеинового ангидрида для получения дисульфосукцинатов жирных кислот **II a-b**.

Были изучены некоторые физико-химические характеристики полученных сульфосукцинатов моноглицеридов жирных кислот растительных масел, том числе эмульгирующее и пенообразующее действие. Найдено, что максимальным эмульгирующим действием обладают дисульфосукцинаты, минимальным – исходные моноглицериды, то есть введение в молекулу моноглицерида новой функциональной группы почти в два раза увеличивает эмульгирующую способность.

Жирно-кислотный состав исходных растительных масел существенного влияния на эмульгирующую способность не оказывает.



Было установлено, что помимо эмульгирующих свойств, сульфосукцинаты моноглицеридов обладают хорошим пенообразующим действием. Причем пенообразующая способность дисульфосукцинатов моноглицеридов жирных кислот выше, чем у аналогичных монопроизводных.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 гг.» (Соглашение № 14.577.21.0182, уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI57715X0182).

Список литературы

1. Oils and fats as renewable raw materials in chemistry / U. Biermann, [et al] // Angew. Chem. Int. Ed. - 2011. - V. 50. - P. 3854 – 3871.
2. Hill K. Fats and oils as oleochemical raw materials / K. Hill // Pure Appl. Chem. - 2000. - V. 72. - P. 1255 – 1264.
3. Food emulsions / S. E. Friberg, K. Larsson, J. Sjöblom (Eds.); New York: Marcel Dekker, 2004. 640 p.
4. Corma A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals / A. Corma, S. Iborra, A. Velty // Chemical reviews. – 2007. – V. 107. – №. 6. – P. 2411-2502.
5. Gao Y. Preparation and Physiochemical Properties of Disodium Lauryl Glucoside Sulfosuccinate / Y.Gao [et al.] // Journal of Surfactants and Detergents. – 2014. – Vol. 17, № 4. – P. 603-608.

6. Hussein Ahmed M. Synthesis, Quantum Chemical Calculations and Properties of Nonionic and Nonionic–Anionic Surfactants Based on Fatty Alkyl Succinate / Ahmed M. Hussein, Manal M. Khowdiary // Journal of Surfactants and Detergents. – 2014. – Vol. 17. - № 4. – P. 615-627.

МУЛЬТИКОМПОНЕНТНЫЕ РЕАКЦИИ В СТЕРЕО- И РЕГИОНАПРАВЛЕННОМ СИНТЕЗЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ГИДРОАЗОЛОВ И ГИДРОАЗИНОВ

**Клочкова И.Н., Аниськов А.А., Тумский Р.С., Полякова М.С.,
Бирюкова Е.А.**

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского Институт Химии, 410012, Саратов, Россия, ул. Астраханская 83,
e-mail: roma_ronaldinho@rambler.ru

Выявлены новые синтетические возможности сопряженных карбонильных соединений, в том числе кетонов Манниха и азахалконов как эффективных субстратов получения полифункционализированных биологически активных производных гидроазиновых и гидроазоловых рядов.

Разработаны одностадийные способы получения труднодоступных конденсированных и спиросочлененных пяти-, шестичленных полигетероатомных систем и молекулярных ансамблей, включающих несколько карбо- и гетероциклических фрагментов, в том числе тиазолового, тиадиазолинового, пиразолинового, пирролидинового, пирролизидинового, гидропиримидинового, гексагидрохиназолинового, гидротиазинового и других рядов.

Используя методологию мультикомпонентных взаимодействий, каскадных процессов, tandemных превращений многоцентровых карбонильных субстратов и полинуклеофильных реагентов, найдены оптимальные условия синтеза целевых продуктов с выходами до 90%^{1,2}.

Установлена стереоселективность и регионаправленность взаимодействия (моно)арил(гетарил) метилиденалканонов с диполями, построенными по типу илида азометина, протекающего как tandemный синхронный процесс 1,3-диполярного эндо-циклоприсоединения с образованием транс-изомерных спирооксоиндолпирролизидинов и — пирролидинов с диаксиальным расположением заместителей^{3,4}.

Получены данные о биологической активности синтезированных соединений. Проведена экотоксикологическая оценка препаратов изучаемых рядов⁵.

Выявлены соединения, обладающие рострегулирующей активностью в отношении ряда зерновых и овощных культур, что приводит к положительному морфогенезу вследствие стимуляции процессов клеточного метаболизма. В целях установления границ экологической безопасности исследовано влияние синтезированных соединений на простейших представителей экосистемы. В качестве тест-объектов использовались инфузория *Paramecium caudatum*, дафния *Daphnia magna* и водоросли *Scenedesmus quadricauda*. Установлено отсутствие выраженного отрицательного эффекта на жизнедеятельность простейших организмов указанных видов для соединений гидропиримидинового ряда в широком интервале изученных концентраций (10^{-11} – 10^{-2} г/л).

Таким образом, предложены эффективные способы получения новых гетероциклических производных, представляющих интерес как потенциальные регуляторы растительного морфогенеза.

Список литературы

1. Ключкова И.Н., Аниськов А.А., Щекина М.П., Чувайкина С.В., Андреев К.А. Взаимодействие несимметричных α,β -непредельных кетонов с тиобарбитуровой кислотой // Журнал органической химии, 2013, 49, 1359.
2. Щекина М.П., Тумский Р.С., Ключкова И.Н., Аниськов А.А. Синтез пиримидинтионов и спиропиранов на основе кетонов Манниха // Журнал органической химии. 2017. Т.53. Вып. 2. С. 265-270.
3. Ключкова И.Н., Щекина М.П., Аниськов А.А. Синтез спиропирролидинов и спиропирролизидинов на основе азометин-илидов // Химия гетероциклических соединений, 2014, № 4, 527.
4. Аниськов А.А., Ключкова И.Н., Щекина М.П., Андреев К.А., Тумский Р.С. Стереохимические аспекты реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения в ряду сопряженных енонов // Журнал "Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология". 2016. Том 16, выпуск 1. С. 35-42.
5. Ключкова И.Н., Аниськов А.А., Щекина М.П., Тумский Р.С. Синтез спиросочлененных гидропиримидинтионов с использованием тиобарбитуровой кислоты // Журнал "Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология". 2016. Том 16, выпуск 1. С. 43-47.

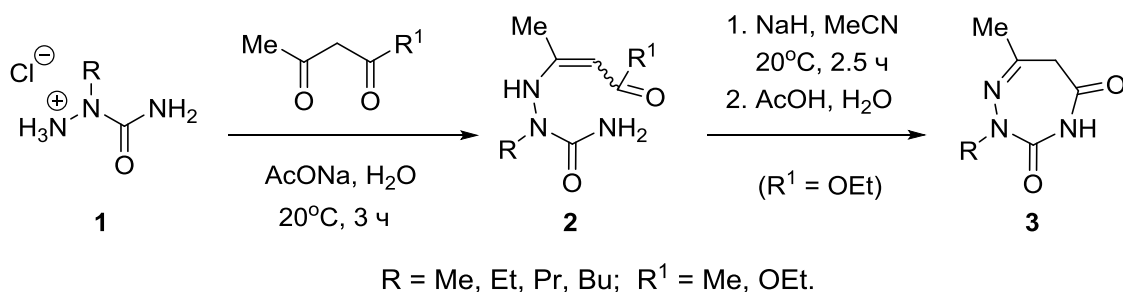
ЭФФЕКТИВНЫЕ СИНТЕТИЧЕСКИЕ СТРАТЕГИИ НА ОСНОВЕ 2-АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ СЕМИКАРБАЗИДОВ

Трафимова Л.А., Зимин М.О., Кувакин А.С., Лони́на Н.Н.,
Шуталев А.Д.

Московский технологический университет
E-mail: naikeri@gmail.com

Семикарбазид является одним из важнейших реагентов органического синтеза. В то же время 2-замещенные семикарбазиды до настоящего времени остаются практически недоступными. Недавно на основе гидрохлорида семикарбазидов нам удалось разработать бесфосгенный двухстадийный метод получения гидрохлоридов 2-алкилзамещенных семикарбазидов **1**. В настоящем сообщении нами описывается использование этих соединений в синтезе полиазасоединений.

Нами показано, что гидрохлориды семикарбазидов **1** легко реагируют с ацетилацетоном или ацетоуксусным эфиром в воде в присутствии ацетата натрия с образованием соответствующих енаминов **2** с высокими выходами. Следует отметить, что соединения **2** получаются в виде смесей (*E*)- и (*Z*)-изомеров с преобладанием последних.



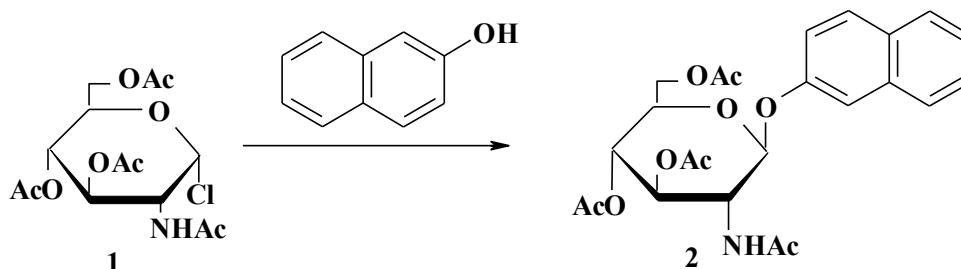
Полученные енамины **2** являются полифункциональными и могут быть широко использованы в органическом синтезе. Так, в результате проведенных исследований на основе эфиров 3-(2-алкилсемикарбазидо)-бут-2-еновых кислот (**2** $\text{R}^1 = \text{OEt}$) нами разработан эффективный метод получения 2-алкил-7-метил-3,4,5,6-тетрагидро-2*H*-1,2,4-триазепин-3,5-дионов **3**, представляющих собой малоизвестный класс производных триазепина. Метод заключается в обработке исходных енаминов двумя эквивалентами гидроксида натрия в сухом ацетонитриле при комнатной температуре с последующим удалением растворителя и нейтрализацией остатка водным раствором уксусной кислоты. Выходы полученных триазепиндионов **3** достигали 92%.

СИНТЕЗ ПЕРАЦЕТАТА в-НАФТИЛГЛИКОЗИДА N-АЦЕТИЛ-D-ГЛЮКОЗАМИНА В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

Цикалова В.Н., Онищенко Н.А.

Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «КФУ им. В.И. Вернадского», Симферополь, Республика Крым
E-mail: vika.tim@list.ru

В последние десятилетия метод межфазного катализа приобрел широкую популярность в гликозидном синтезе. Причинами этого стали универсальность, эффективность, простота и экономичность данного метода. Для гликозидного синтеза используют как систему «жидкость-жидкость», так и «жидкость-твердое тело», где в качестве основания применяют водный раствор щелочи или водный раствор карбоната калия. В научных работах [1,2] раствор карбоната калия использовали в различных концентрациях в качестве основания в синтезе гликозидов флавоноидов как на нейтральных сахарах, так и на аминасахарах. Однако этот метод не был опробован для гликозилирования более простых фенолов. В данной работе было проведено экспериментальное исследование реакции гликозилирования 2-нафтола методом межфазного катализа в системе «жидкость-жидкость» в присутствии основания карбоната калия и различных четвертичных аммониевых солей в качестве катализаторов.



В качестве гликозил-донора был использован 2-ацетамидо-3,4,6-три-O-ацетил-2-дезоксид- α -D-глюкопиранозилхлорид **1**, в качестве гликозил-акцептора использовали 2-нафтол. Гликозил-донор и гликозил-акцептор, а так же четвертичная аммонийная соль к гликозил-донору использовались в соотношении 1:1, а карбонат калия в соотношении 4,5:1 к гликозил-донору. В качестве растворителя использовали хлороформ. Синтез проводили при температуре 50°C. Конечные гликозиды **2** выделяли методом кристаллизации из изопропилового спирта.

Самые высокие выходы, 34% и 29% были выявлены для Bu_4NBr и $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{Me}_3\text{NCl}$, что согласуется с данными о том, что для эффективного проведения синтеза количество атомов углерода в катализаторе должно быть не меньше 15 [3]. Наименее эффективным оказался катализатор

тетрабутиламмоний иодид, выход в его присутствии составил 0,3%. Причиной этому послужило, возможно, разложение соли, что характерно для йодидных солей в условиях нагревания. Менее эффективными оказались катализаторы Et_4NBr и BnEt_3NCl , выходы в этих случаях составили 3% и 7% соответственно (рис. 1).

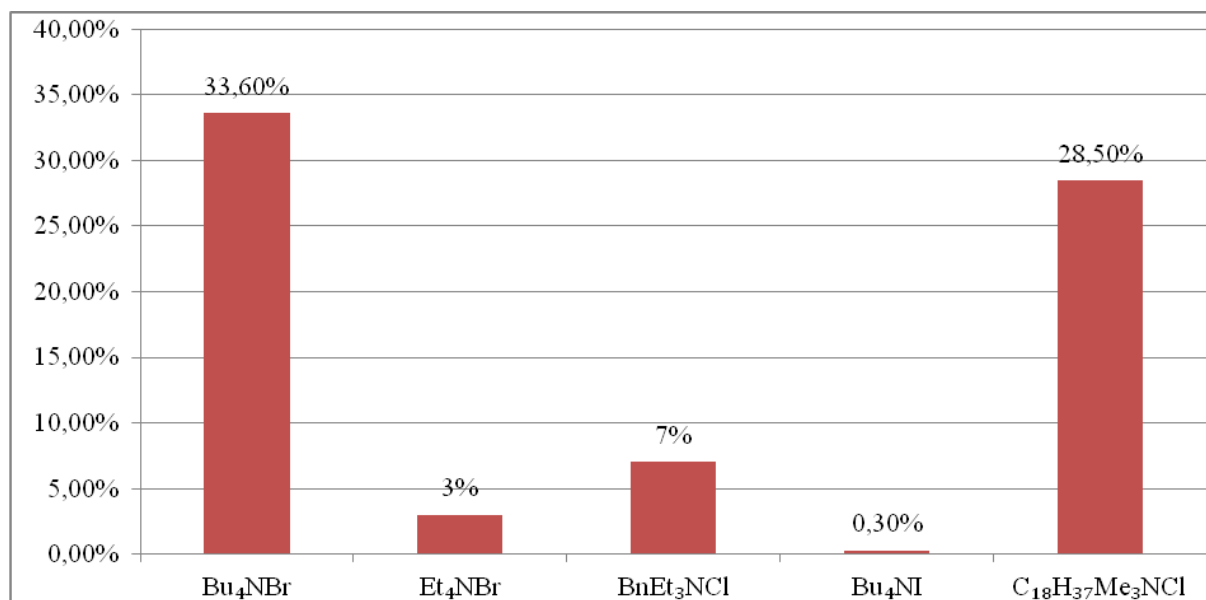


Рис.1. Влияния четвертичных аммониевых солей на выход реакции.

В ^1H -ЯМР спектре соединения **2** идентифицированы сигналы ароматического агликаона и углеводного фрагмента. В частности, дублет аномерного протона имеет химический сдвиг 5,42 м.д. КССВ равна 8 Гц и характерна для *O*-1,2-транс-*D*-глюкозаминидов, а ароматические протоны нафтильной группы представлены мультиплетами в области 7,16-7,82 м.д.

По результатам исследования установлено, что при гликозилировании 2-нафтола α -*D*-глюкопиранозилхлоридом **1** максимальный выход был получен при использовании катализатора тетрабутиламмоний бромид (34%), а минимальный – в случае использования тетрабутиламмоний иодида (0,3%). Полученные выходы β -нафтилгликозида **2** в целом были ниже, чем выходы флавоновых гликозидов, синтезированных в тех же условиях. Видимо, для гликозилирования флаваноидов подходит более мягкое или щадящее основание как карбонат калия, а для простых фенолов лучшим основанием является щелочь.

Список литературы

1. Yuguo Du. The Total Synthesis of Quercetin 3-Sophorotrioside / Yuguo Du, Guohua Weia and Robert J. Linhardt // Org. Chem. – 2004. – Vol. 69. – № 6. – P.2206- 2209.
3. Синтез N-ацетилглюкозаминидинов производных изофлавоны / А. Е. Земляков, В. Н. Цикалова, В. Я. Чирва [и др.] // Химия природных

- соединений. – 2013. – №6. – С. 868-870.
4. Демлов Э. Межфазный катализ/ Э. Демлов, З. Демлов; Перевод с английского канд.хим.наук С.С. Юфита, под редакцией д-ра хим.наук Л.А.Яновской. – М.: «Мир»,1987. – 466 с.

3-АРИЛ-ГИДРАЗОНО-3H-ФУРАН-2-ОНЫ МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ В УСЛОВИЯХ КИСЛОТНОГО КАТАЛИЗА

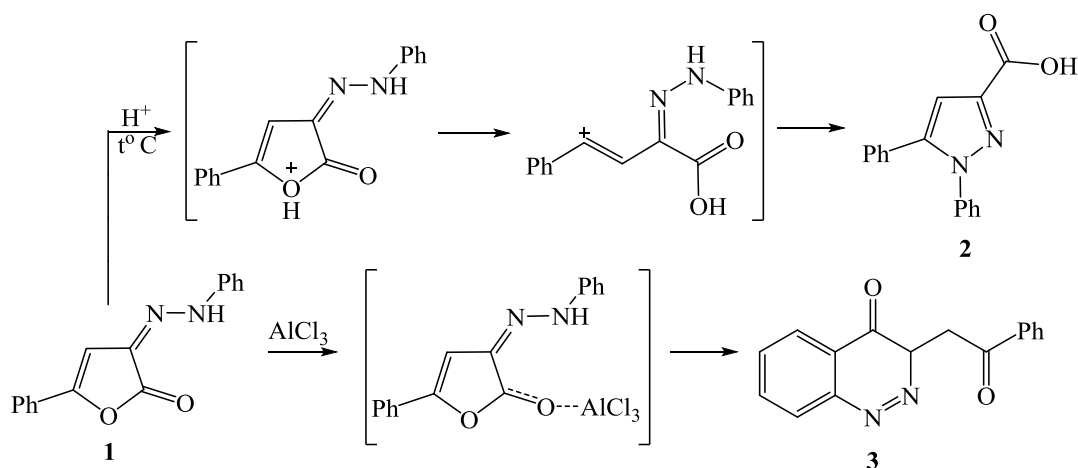
Мохонова И. Д., Железнова М. А., Максимов Е. А., Егорова А. Ю.

ФГБОУ ВО Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, ул. Астраханская, 83, г. Саратов, Россия, 410012
E-mail: inn9882nni@yandex.ru

Гидразонозамещённые 3H-фуран-2-оны представляют интерес в качестве исходных соединений, продукты химических превращений которых проявляют выраженное биологическое действие.

Нами была изучена способность 3-гидразонозамещённых 3H-фуран-2-онов подвергаться перегруппировкам в различных условиях. Отмечено влияние режима проведения реакции на направление гетероциклизации и характер образующихся продуктов.

Модификация структуры 5-фенил-3-фенилгидразон-3H-фуран-2-она **1** проводили в растворе муравьиной кислоты при нагревании и, с целью изменения направления взаимодействия, в хлороформе в присутствии в качестве катализатора безводного хлорида алюминия, являющегося кислотой Льюиса.



Доказательство строения полученных соединений было сделано на основании данных ИК- и ЯМР¹H спектроскопии.

Таким образом, использование протонной кислоты способствует осуществлению процесса C,N-гетероциклизации с образованием 1-арил-5-R-1H-пиразол-карбоновой кислоты **2**, а использование кислоты Льюиса

способствует процессу С,С-гетероциклизации с образованием 2-(4-оксоциннолин-3-ил)-1-фенилэтанола **3**.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 15-13-10007).

КАСКАДНЫЕ РЕАКЦИИ ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИИ С УЧАСТИЕМ 1,2-ДИАМИНОИМИДАЗОЛА И АРОИЛАЦЕТОНОВ

**Вандышев Д.Ю., Шихалиев Х.С., Потапов А.Ю., Стародубцева Н.С.,
Сапронова Л.В.**

Воронежский государственный университет,
Российский университет Дружбы народов им. П.Лумумбы
francy_2007@mail.ru

Создание новых методологий, которые позволяют с меньшими затратами синтезировать функциональные производные имидазопиридинов, является одной из важных задач при изучении химии 1,2-диаминоимидазолов. В первую очередь это объясняется большим практическим потенциалом конечных соединений, которые используются как противораковые [1], противозепептические [2], антималярийные [3] препараты.

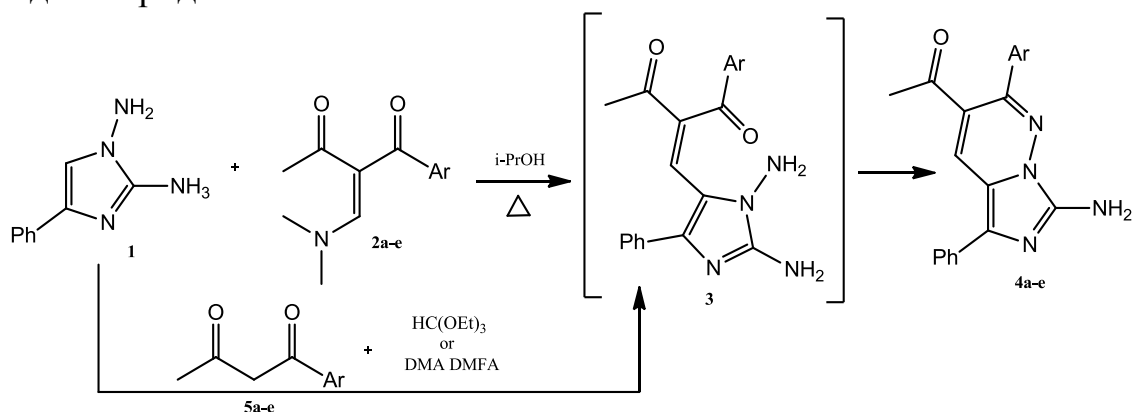
Одним из наиболее эффективных методов решения данной проблемы является разработка каскадных, в том числе мультикомпонентных, процессов, преимущество которых является последовательное образование и дальнейшее усложнение структур промежуточных соединений в “one-pot” трансформациях. Немало важно и то, что данные процессы представляют интерес в аспекте зеленой химии. За счет минимизации отходов, уменьшения количества используемых растворителей, реагентов, а также сокращения числа промежуточных стадий обеспечивается экономичность и «чистота» подобных взаимодействий.

При исследовании двухкомпонентной реакции 1,2-диаминоимидазола **1** с енаминпроизводными ароилацетоннов **2a-e** установлено, что с высокими выходами образуются тугоплавкие кристаллические вещества темно-красного цвета. Наилучшими условиями проведения циклизации являлось кипячение смеси реагентов в изопропиловом спирте в течение двух часов.

На основании спектральных данных продуктам реакции была приписана структура 1-[7-амино-2-арил-5-фенилимидазо[1,5-b]пиридазин-3-ил]этаноннов **4a-e** (выход 91-95%).

Аналогичные продукты были получены нами и в ходе трехкомпонентного процесса с использованием ароилацетоннов **5a-e** и

триэтилортоформиата или его синтетического эквивалента диметилацетала диметилформамида. Принимая во внимание ранее полученные результаты, можно предположить, что мультикомпонентная реакция протекает через стадию образования енамин(этокс)метилен производного ароилацетонов, в ходе взаимодействия которого с диаминоимидазолом **1** формируется интермедиат **3**. Дальнейшая внутримолекулярная конденсация последнего приводит к образованию конечного продукта - имидазопиридазина **4**.



(a) C_6H_5 ; (b) $2\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$; (c) $4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$; (d) $4\text{-C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_4$; (e) $4\text{-F-C}_6\text{H}_4$.

Дополнительным подтверждением образования имидазопиридазинов **4a-e** являются результаты двумерной корреляционной спектроскопии NOESY, а также данные масс-спектрометрии.

Таким образом, нами установлено, что в ходе двух- и трехкомпонентных реакций 1,2-диаминоимидазола с ароилацетонами и триэтилортоформиатом или диметилацеталем диметилформамида, а так же их диметиламинопроизводными с достаточно высокими выходами образуются 1-[7-амино-2-арил-5-фенилимидазо[1,5-*b*]пиридазин-3-ил]этаноны.

Список литературы

1. Discovery and optimization of potent and selective imidazopyridine and imidazopyridazine mTOR inhibitors/ E. A. Petersona [et al.] // Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters. – 2012. – V. 22, N 15. – P. 4967-4974.
2. Multidomain Targeting of Bcr-Abl by Disruption of Oligomerization and Tyrosine Kinase Inhibition: Toward Eradication of CML/ G. D. Miller [et al.] // Molecular Pharmaceutics. - 2013. – V. 10, N 9. – P. 3475-3483.
3. A Small-Molecule Inhibitor of PIM Kinases as a Potential Treatment for Urothelial Carcinomas / J. M. Foulks [et al.] // Neoplasia. – 2014. – V.16, N5. – P. 403-412.

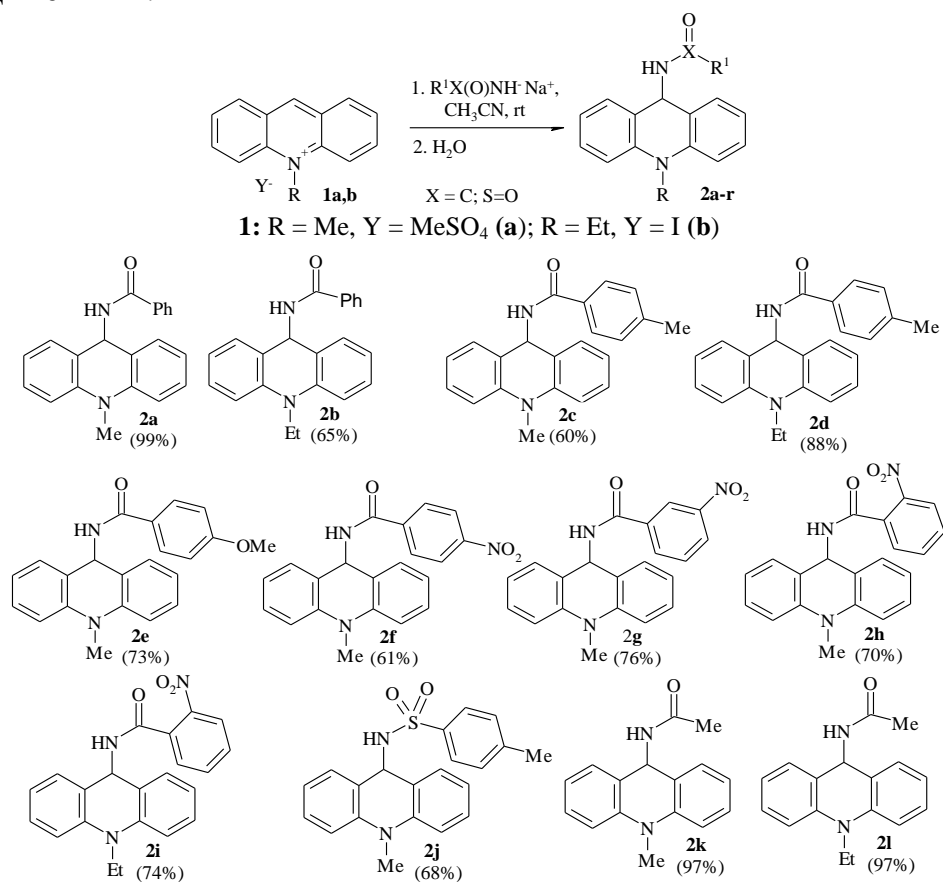
Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 02.а03.21.0008).

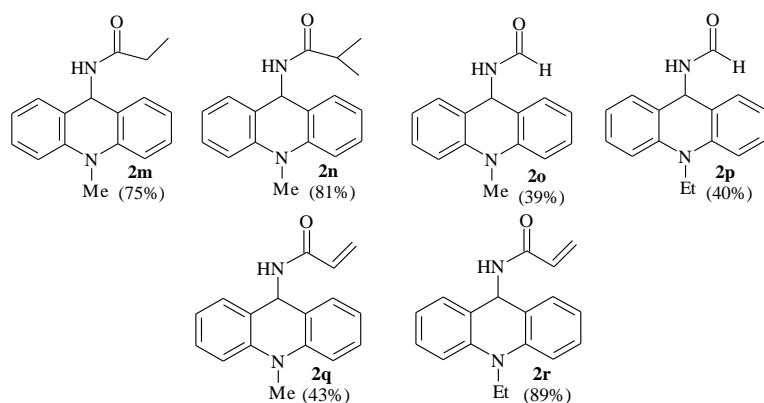
НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ АМИДОВ К СОЛЯМ 10-АЛКИЛАКРИДИНИЯ

Амангазиева Г.А., Ахмадова М.А.-Х., Авакян Е.К., Демидов О.П.,
Боровлев И.В.

ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»
e-mail: guka-26@yandex.ru

Цель данной работы - изучение возможности присоединения анионов карбоксамидов к катиону 10-алкилакридиния (**1a,b**), причем сомнение вызывала сама стабильность полученных β^H -аддуктов. Как выяснилось, реакция легко протекает при комнатной температуре в безводном ацетонитриле с образованием вполне устойчивых продуктов присоединения **2**.





Строение соединений **2** подтверждено рентгеноструктурным анализом на примере сульфида **2j** (рис. 1).

Неожиданные результаты были получены при использовании аниона формамида в реакциях с солями **1a,b** и аниона акриламида в реакции с солью **1a** в тех же условиях. Во всех трех случаях соединения, полученные после перекристаллизации из этилацетата, имели двойной набор сигналов дигидроакридинового фрагмента в спектрах ЯМР.

Мы предположили, что эти реакции не завершаются образованием продуктов присоединения **2o-q** и далее происходит их обратимое депротонирование до анионов **3a-c**, которые вновь реагируют с исходной солью как N-нуклеофилы с образованием третичных амидов **4** (см. рис. 2 на примере соединения **4a**).

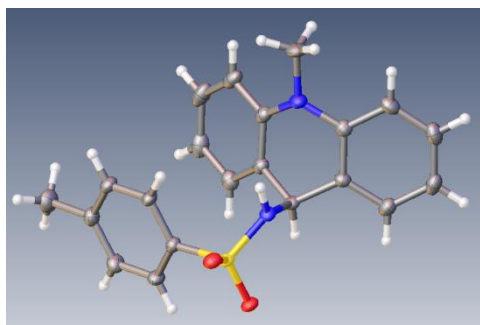
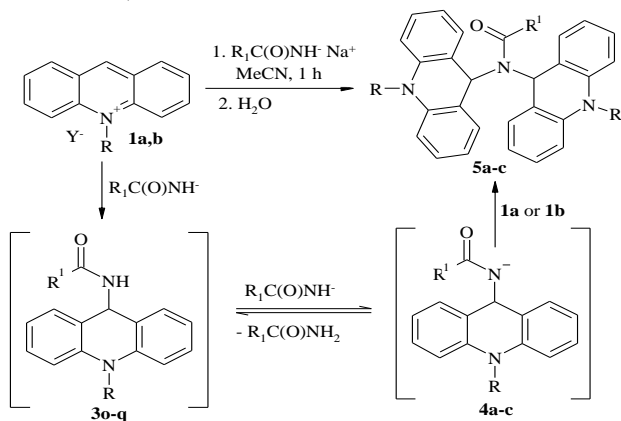


Рис. 1

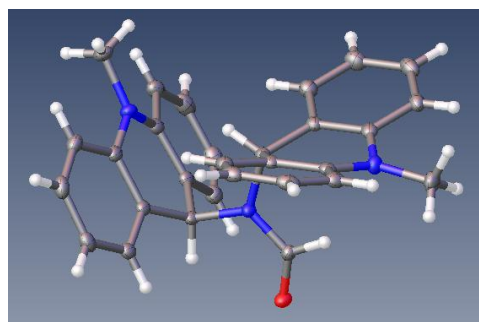
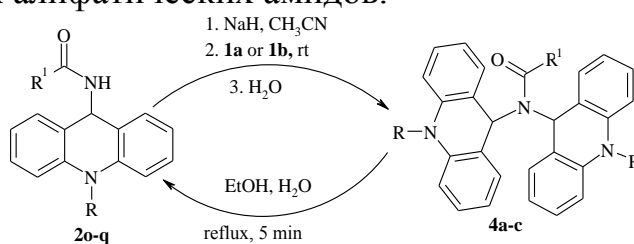


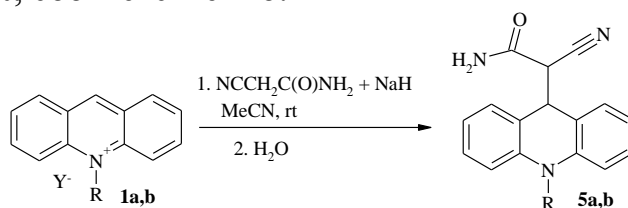
Рис. 2

При кипячении растворов соединений **4a-c** в этаноле в течение 3-5 минут они претерпевают необратимое превращение и при последующем охлаждении в осадок выпадают чистые продукты присоединения соответствующих алифатических амидов.



Мы не смогли получить аналог соединения **4c** при действии акриламид-аниона на соль **1b**, т.к. единственным продуктом этой реакции, независимо от способа выделения оказался продукт обычного присоединения (**2r**) с выходом 89%. Мы обнаружили также, что анион этого соединения не реагирует с исходной солью **1b**.

В отличие от других амидов, амид цианоуксусной кислоты в тех же условиях вступает в реакцию с солями как С-нуклеофил с образованием 2-циано-2-(10-алкил-9,10-дигидроакридин-9-ил)ацетамидов **5a** и **5b** с выходом 96 и 81%, соответственно.



Молекулы обоих соединений имеют хиральный центр. В результате два бензольных кольца дигидроакридинового фрагмента являются диастереотопными, давая, по этой причине отдельные сигналы в спектрах ЯМР. Структура соединения **5a** была подтверждена данными РСА (рис. 3). Отметим, что исследуемый кристалл амида **5a** содержит оба энантиомера.

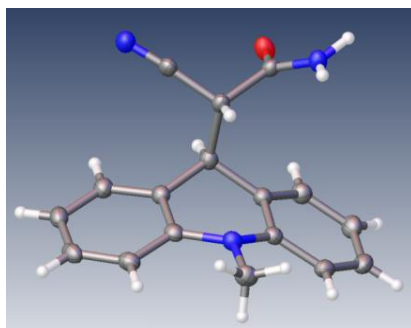
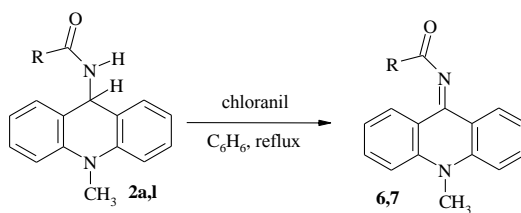


Рис. 3

Далее на двух примерах мы показали возможность окислительного дегидрирования ациламидов с образованием N-ацилиминов **6** и **7**.



Список литературы

1. I. V. Borovlev, O. P. Demidov, N. A. Kurnosova, G. A. Amangasieva and E. K. Avakyan, *Chem. Heterocycl. Compd.*, 2015, **51**, 170;
2. O. P. Demidov, I. V. Borovlev, G. A. Amangasieva and E. K. Avakyan, *Chem. Heterocycl. Compd.*, 2016, **52**, 104;
3. I. V. Borovlev, O. P. Demidov, N. A. Kurnosova, G. A. Amangasieva and E. K. Avakyan, *Chem. Heterocycl. Compd.*, 2015, **51**, 334.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственных заданий (проекты № 4.141.2014/К, 4.6306.2017/БЧ).

ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЙ СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ СПИРОЦИКЛАНОТИАЗОЛОПИРИМИДИНКАРБОНИТРИЛОВ

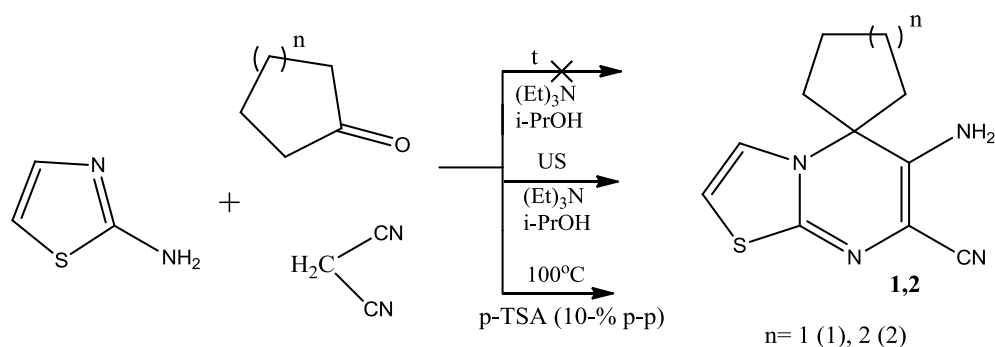
Василькова Н.О., Никитина О.А., Кривенько А.П.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г.Чернышевского», Россия,
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.
e-mail: vasilkovano@mail.ru

Тиазолопиримидины включают в свой состав фрагменты тиазола и пиримидина, которые используются в качестве противоопухолевых, антибактериальных, противогрибковых, противовирусных, антигистаминных препаратов, ингибиторов фосфодиэстеразы /1, 2/, что обуславливает целесообразность синтеза новых представителей ряда с использованием современной методологии мультикомпонентных реакций.

Известно, что циклоконденсация 3-амино-1,2,4-триазола и малонодинитрила с циклическими кетонами приводит к образованию спироцикланотриазоло-[4,3-а]-пиримидинкарбонитрилов /3, 4/. Ранее 2-амино-1,3-тиазол в эту реакцию не вводился. Нами впервые осуществлена конденсация 2-амино-1,3-тиазола, циклоалканонов C_5 , C_6 и малонодинитрила в различных условиях.

В условиях основного катализа ((Et)₃N) при термическом воздействии (кипячение реагентов в изопропиловом спирте) наблюдалось сильное осмоление реакционной смеси, из которой выделить индивидуальные соединения не удалось. В связи с этим, мы использовали методологию «зеленой химии», позволяющую проводить реакцию в мягких условиях – ультразвуковая активация при выдерживании реагентов в течение 5 часов при 20°C в растворе изопропилового спирта в присутствии триэтиламина в УЗ- ванне (УЗВ-2.8, ультразвуковая мощность 230 Вт, частота ультразвукового сигнала 35 кГц). При этом были получены ранее неизвестные 6-амино-5-спироциклопента(циклогекса)тиазоло[2,3-а]пиримидин-7-карбонитрилы **1,2** с выходом ~ 26%.



Использование кислотного катализа позволило осуществить реакцию в классических условиях (кипячение реагентов при 100°C в 10%-ном водном растворе п-толуолсульфокислоты в течение 2.5 часов) с выходом целевых продуктов ~32%.

В ИК-спектре полученных соединений присутствуют валентные колебания связей C≡N (2216-2314 см⁻¹), NH₂ (3439- 3350 см⁻¹), C=C (1632-1690 см⁻¹), C=N (1599-1556 см⁻¹), C-S (776-683 см⁻¹). Спектр ЯМР ¹H содержит химические сдвиги протонов аминогруппы (8.26-7.25 м.д.), тиазольного цикла (6.96-6.05 м.д., 6.54-4.96 м.д.), метиленовых групп алицикла (2.39-1.29 м.д.).

Таким образом трехкомпонентная конденсация циклоалканонов C₅, C₆, малонодинитрила с 2-амино-1,3-тиазолом и 3-амино-1,2,4-триазолом имеет общий характер и приводит к образованию соответствующих спироцикланоазолопиримидинкарбонитрилов. Получены ранее неизвестные спиротиазолопиримидинкарбонитрилы и предложены условия их трехкомпонентного синтеза (УЗ-активация, 20°C, (Et)₃N; 100°C, p-TSA). Присутствие в полученных соединениях фармакоформных фрагментов предопределяет перспективы изучения их фармакологической активности и дальнейшей модификации с участием амино- и цианогрупп.

Список литературы

1. Selvam C., Nidhin P. Synthesis of 3-heteroarylthioquinoline derivatives and their in vitro antituberculosis and cytotoxicity studies // Eur. J. Med. Chem. 2011.Vol. 46. P. 4897-4903.
2. Growth inhibition of cyanobacteria by ultrasonic radiation: laboratory and enclosure studies / Ahn C.Y., Park M.H., Joung S.H., Kim H.S. and etc. // Environmental Science and Technology.- 2003.- № 37.- P.3031-3037.
3. Dandia, A. Mild and ecofriendly tandem synthesis of 1,2,4-triazolo[4,3-a]pyrimidines in aqueous medium/ A. Dandia, P. Sarawgi, K. Arya, S. Khaturia// ARKIVOC. -2006. -XVI. -P. 83-92.
4. Ablajan, K. An Efficient Three Component One-Pot Synthesis of 5-Amino-7-aryl-7,8-dihydro-[1,2,4]triazolo[4,3-a]-pyrimidine-6-carbonitriles/ K. Ablajan, W. Kamil, A. Tuoheti, Sun Wan-Fu// Molecules. -2012. -17. -P. 1860-1869.

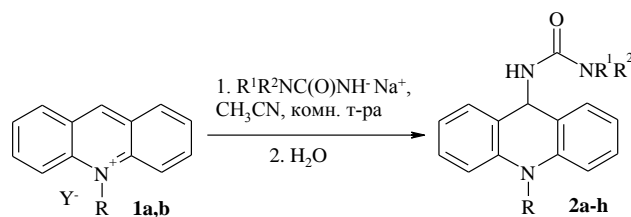
НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ МОЧЕВИН К СОЛЯМ 10-АЛКИЛАКРИДИНИЯ

Авакян Е. К., Побединская Д. Ю., Амангазиева Г. А., Демидов О. П., Боровлев И. В.

Северо-Кавказский федеральный университет,
355009, Россия, Ставрополь, Пушкина, 1а
E-mail: awackyan.elena2015@yandex.ru

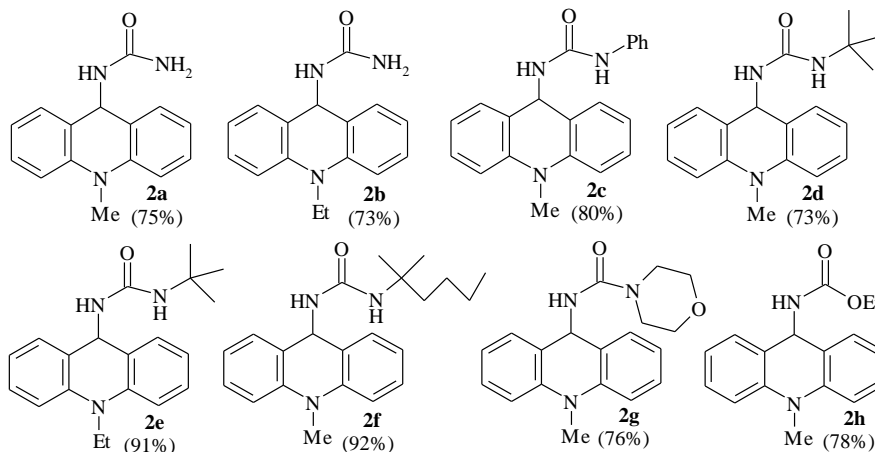
Биологическая активность акридинов известна давно, но и в настоящее время терапевтические свойства разнообразных производных этого гетероцикла широко исследуются в разных отраслях медицинской науки.

Целью данной работы стало изучение реакции присоединения карбамидов к солям 10-алкилакридиния. В качестве исходных соединений для данного исследования были выбраны метилсульфат 10-метилакридиния (**1a**) и йодид 10-этилакридиния (**1b**). Было обнаружено, что реакция солей **1a,b** с анионами мочевины, моно- и 1,1-дизамещённых мочевины а также с анионом диэтилкарбамата (уретана) в безводном ацетонитриле протекает при комнатной температуре и сопровождается обесцвечиванием реакционной смеси. Соответствующие продукты присоединения **2a-h** были получены с высокими выходами:

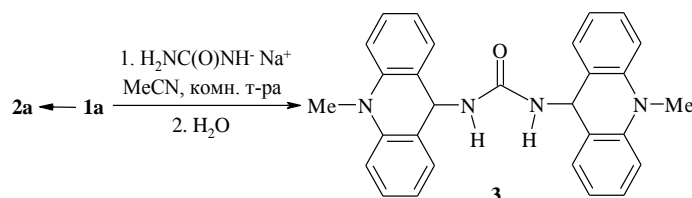


1: R = Me, Y = MeSO₄ (**a**); R = Et, Y = I (**b**)

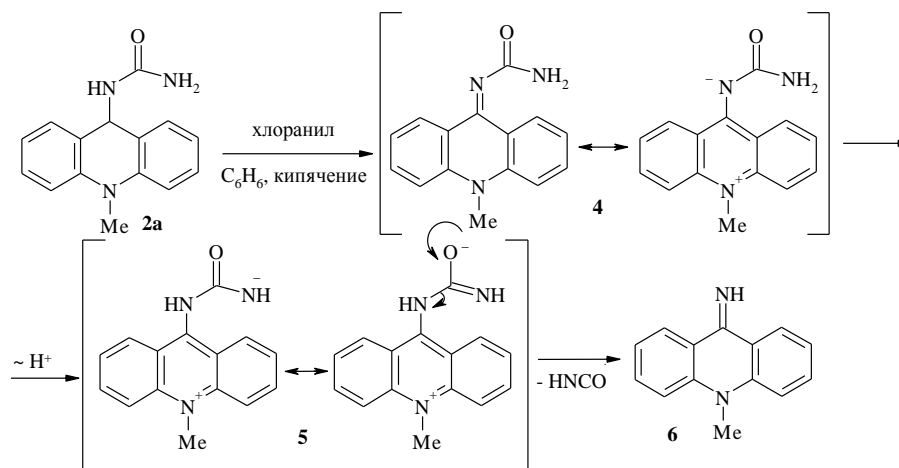
Продукты реакций:



В зависимости от соотношения реагентов мочевины может вступать в реакцию с солью **1a** не только одной амидной группой, но и двумя амидными группами, образуя 1,3-бис-(10-метил-9,10-дигидроакридин-9-ил)мочевину (**3**) с выходом 77%.



Тот факт, что (10-метил-9,10-дигидроакридин-9-ил)мочевина (**2a**) вполне стабильна, свидетельствует в пользу предложенного нами пути преобразования карбамоиламиногруппы в аминогруппу на заключительном этапе аминирования 1,3,7-триазапирена¹, 3-нитропиридина и акридина² действием карбамид-аниона, поскольку в данном случае отсутствует хорошая уходящая группа. Мы предположили, что такая группа появится при окислительном дегидрировании соединения **2a** и продукт этой реакции будет неустойчивым. Действительно, при кратковременном кипячении соединения **2a** в бензоле с эквивалентным количеством хлоранила продуктом реакции с выходом 95% оказался (10-метил-10*H*-акридин-9-илиден)амин **6**.



Список литературы

1. I. V. Borovlev, O. P. Demidov, G. A. Amangasieva, E. K. Avakyan, N. A. Kurnosova, *Arkivoc.* – **2016.** – P. 58-70.
2. I. V. Borovlev, O. P. Demidov, G. A. Amangasieva, E. K. Avakyan, *Tetrahedron Lett.* – 2016. – P. 3608-3611.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания (проект № 4.141.2014/К и № 4.6306.2017/БЧ).

ПРОБЛЕМА ВНЕДРЕНИЯ РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЙ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Клементьева А.В., Семенова Е.Б.

Астраханский государственный университет,
Россия, 441004, г. Астрахань, площадь Шаумяна, 1
Klementeva98@gmail.com

В статье рассматриваются актуальные проблемы, возникающие на химических предприятиях различного профиля, в связи опасностью появления новых опасных источников загрязнения окружающей среды в нашей стране.

Предприятия химической индустрии являются точками высокой опасности заражения токсическими веществами. В процессе работы многих из них в окружающую среду попадают опасные вещества. Объемы таких выбросов имеют серьезное влияние и могут нанести существенный вред. Поэтому сейчас вносятся требования по минимизации сбросов и

утилизации опасных отходов для обеспечения необходимого уровня безопасности химических технологий. Однако эти схемы требуют серьезного переоборудования предприятий и использования дорогостоящих технологий. В связи с этим их использует только небольшое количество крупных производств, остальные продолжают работать в прежнем режиме.

На предприятиях химической отрасли в настоящее время активно распространяются современные международные стандарты, в том числе экологические. Это привело к тому, что многие заводы сейчас находятся на грани закрытия. Их оборудование подлежит замене, а производственный процесс – модернизации. Но такие работы требуют колоссальных финансовых затрат. В современных рыночных условиях российские предприятия чаще всего не имеют возможности провести необходимые действия для того, чтобы их производство соответствовало международным нормам экологии химической промышленности.

В нашей стране химическая промышленность сегодня является одним из наиболее опасных источников загрязнения окружающей среды. И это касается не только количества выбрасываемых веществ при работе производств, но и их токсичности и ядовитости при авариях. Поэтому большое внимание и руководителей предприятий и госорганов уделяется соблюдению технических норм, а также правил транспортировки опасных грузов.

Глобальными источниками выбросов являются предприятия, производящие азотные удобрения, азотную кислоту и нитраты, анилиновые красители, нитросоединения, вискозный шелк, целлулоид. Окислы азота как выброс сами по себе весьма токсичны, участвуют в химических реакциях при образовании смогов, способствуют образованию кислотных дождей, существенно влияющих на водные и почвенные ресурсы [1].

Основные технологические процессы нефтехимической промышленности, включающие, пиролиз нефти и газа при температуре 630–700 °С и повышенном атмосферном давлении, гидратация с подогревом исходного сырья под давлением 70 атм, дегидрирование до 600 °С, алкилирование, полимеризация и др., протекающие в присутствии катализаторов (оксидов хрома, никеля, кобальта), являются источниками выбросов огромного количества ядовитых газов и тяжелых металлов [2]. Кроме того, производство синтетического этилового спирта методом прямой гидратации этилена – источник непредельных углеводородов, паров аммиака, этилового спирта; производство ацетиленов – источник углеводородов, синильной кислоты, диметиламина и муравьиной кислоты, диметилформамида; производство синтетического фенола и ацетона – источник фенола, ацетона, бензола, углеводородов олефинового ряда, ацетонфенола, изопропилбензола и др. Основными причинами загрязнения

окружающей среды нефтехимическими производствами являются: недостаточная герметичность коммуникаций, периодичность процессов и ручных операций, аппараты, работающие под избыточным давлением с подогревом используемого исходного сырья, неудовлетворительная планировка зданий, малая эффективность средств очистки [3].

Для улучшения ситуации необходимо объединить усилия государства, науки и бизнеса в области развития зеленой химии и решения вопросов производственной безопасности.

Это имеет большое значение для улучшения экологии химической промышленности, так как дает возможность внедрить инновационные экологические проекты. В настоящее время открыты научно-технические центры и группы, использующие новые технологии для запуска новых проектов и поиска источников их финансирования. Сегодня многие компании заинтересованы в стимулировании развития индустрии и разработке новых технологий, особенно в сфере экологической безопасности.

Список литературы

1. Хайдаров Ф.Р., Хисаев Р.Н. Шайдаков В.В. и др. Экологические проблемы нефтяной промышленности. Уфа: ООО «Издательство научно-технической литературы «Монография», 2005. - 190 с.
2. Рудин М.Г., Смирнов Г.Ф. Проектирование нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов. Л.: Химия, 1984.-256
3. Кульский Л. А., Гребенюк В.Д., Савлук О.С. Электрохимия в процессах очистки воды Киев: Техника, 1987. - 222 с.

СИНТЕЗ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДАЗИНА

^{1,2}Шустова Е.А., ¹Великородов А.В.

¹ФГБОУ ВО «Астраханский государственный университет

²ФГБОУ ВО «Астраханский государственный медицинский университет»

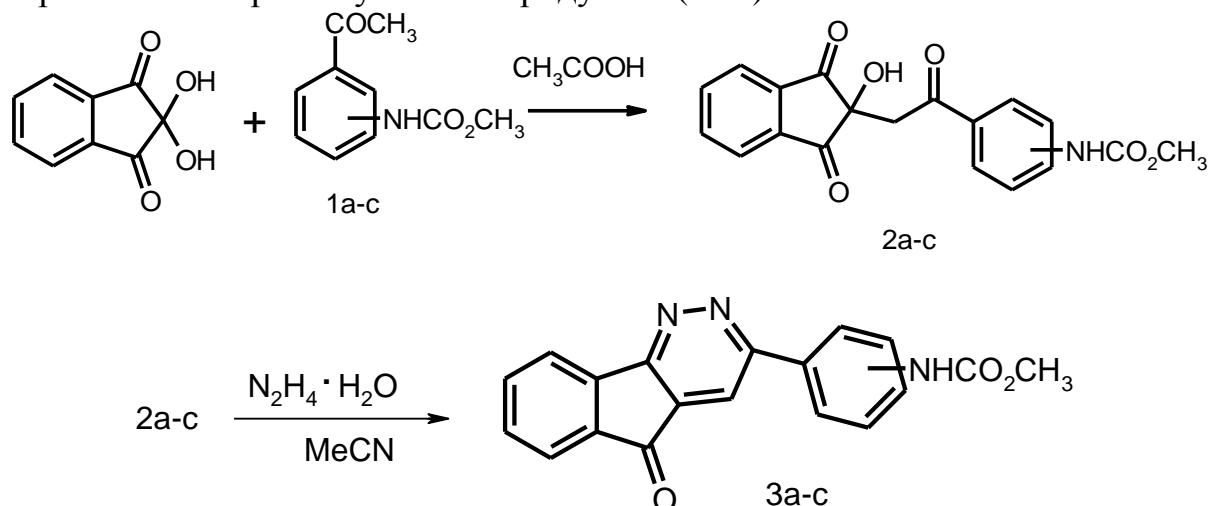
Минздрава РФ

e-mail: morfei199077@rambler.ru

Производные пиридазина в настоящее время представляют большой интерес благодаря широкому спектру своей активности в качестве химиотерапевтических средств, антитромботического, антисекреторного,

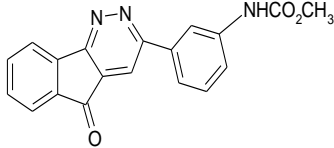
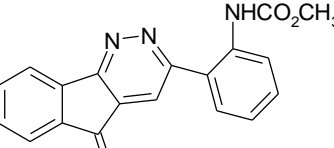
противоязвенного, обезболивающего и противовоспалительного действия, а также стимуляторов центральной нервной системы (ЦНС) [1-4].

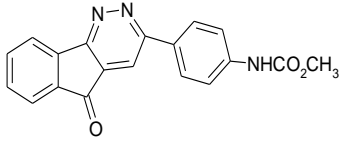
Нами изучена возможность получения производных пиридазина взаимодействием ацетилзамещенных метил-N-фенилкарбаматов (1a-c) с нингидрином в присутствии уксусной кислоты с последующим прибавлением гидразина в присутствии ацетонитрила. Реакция протекает с образованием промежуточных продуктов (2a-c).



Реакция протекает с выходом 85-89% в зависимости от положения карбаматной группы в бензольном кольце.

Осуществлен прогноз спектра биологической активности новых соединений (3a-c) по программе PASS и выявлены перспективные направления фармскрининга.

Формула соединения	Прогнозируемая активность	Вероятность наличия активности	Вероятность отсутствия активности
 метил 3-(5-оксо-5Н-индено[1,2-с]пиридазин-3-ил)фенилкарбамат	Membrane permeability inhibitor	0,651	0,061
	Antineoplastic	0,628	0,039
	General pump inhibitor	0,544	0,042
	Ubiquinol-cytochrome-c reductase inhibitor	0,519	0,142
 метил 2-(5-оксо-5Н-индено[1,2-с]пиридазин-3-ил)фенилкарбамат	Antineoplastic	0,675	0,030
	Membrane permeability inhibitor	0,666	0,054
	Gluconate 2-dehydrogenase (acceptor) inhibitor	0,672	0,073
	Antineoplastic	0,602	0,009

3-ил)фенилкарбамат	(colorectal cancer)		
	Antineoplastic (colon cancer)	0,597	0,008
	General pump inhibitor	0,517	0,052
 метил 4-(5-оксо-5Н-индено[1,2-с]пиридазин-3-ил)фенилкарбамат	Membrane permeability inhibitor	0,653	0,060
	Antineoplastic	0,621	0,041
	General pump inhibitor	0,532	0,046

Таким образом, полученные производные пиридазина с карбаматной функцией могут представлять ценность в создании лекарств, а также в качестве полупродуктов синтеза.

Список литературы

1. Cignarella G., Barlocco D., Pinna G.A., Loriga M., Tofanetti O., Germini M., Salas F. Conformationally Restricted Congeners of Hypotensive and Platelet Aggregation Inhibitors: 6-Aryl-5-methyl-4,5-dihydro-3(2H)-pyridazinon Derived from 5H-Indeno[1,2-c]pyridazine // *J. Med. Chem.* – 1986. – Vol. 29. – P. 2191-2194.
2. Kneubuhler S., Carta V., Altomare C., Carottib A., Testaa B. Synthesis and Monoamine Oxidase Inhibitory Activity of 3-Substituted 5H-Indeno[1,2-c]pyridazines // *HELVETICCAH IMICACTA.* – 1993. – Vol. 76. – P. 1956-1963.
3. Carotti A., Catto M., Leonetti F., Campagna F., Thull U., Testa B., Altomare C. Synthesis and Monoamine Oxidase Inhibitory Activity of New Pyridazine-, Pyrimidine- and 1,2,4-Triazine-Containing Tricyclic Derivatives // *J. Med. Chem.* – 2007. – Vol. 50. –P. 5364-5371.
4. Kneubuhler S., Thull V., Altomare C., Carts V., Gaillard P., Carrupt P. A., Carotti A., Testa B. Inhibition of Monoamine Oxidase-B by 5H-Indeno[1,2-c]pyridazines: Biological Activities, Quantitative Structure-Activity Relationships (QSARs) and 3D-QSARS // *J. Med. Chem.* –1995. –Vol. 38. – P. 3874-3883.

Авторы выражают благодарность Министерству образования и науки РФ за финансовую поддержку данного исследования (грант 4.9288.2017/БЧ).

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ОТПЕЧАТКАМИ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Зяблов А.Н., Дуванова О.В., Заварыкина С.А.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», г. Воронеж,
alex-n-z@yandex.ru

Синтезу полимеров с молекулярными отпечатками уделяется все больше внимания, поскольку они являются одними из перспективных материалов как в процессах выделения, разделения, концентрирования, так и в определении различных веществ. Среди большого разнообразия полимерных материалов особое место занимают полиимиды. Высокая химическая и термостойкость, хорошие механические показатели характеризуют их широкое применение в различных отраслях.

Целью работы было синтез полимеров с молекулярными отпечатками органических кислот на основе полиимида ПМ на пьезоэлектрическом сенсоре.

Методом нековалентного импринтинга были синтезированы полимеры с молекулярными отпечатками на основе полиимида ПМ (ароматический сополимер 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилоксида производства ОАО МИПП НПО «Пластик», г. Москва). В качестве молекул-шаблонов были выбраны олеиновая и пальмитиновая кислоты. ПМО получали следующим образом: готовили полимеризационную смесь, содержащую сополимер и раствор жирных кислот в бутаноле в N,N-диметилформамиде (ДМФА), микрошпателем наносили ее на поверхность электрода пьезосенсора. Инициатором реакции полимеризации являлась двухстадийная термическая обработка системы.

Методом термогравиметрии был исследован процесс термоимидизации полимеров непосредственно на поверхности сенсора, при этом микровесами служил сам сенсор, что позволило наблюдать за процессом полимеризации в режиме реального времени. В качестве химических сенсоров были выбраны пьезоэлектрические кварцевые резонаторы АТ-среза с серебряными электродами диаметром 5 мм и толщиной 0,3 мм с номинальной резонансной частотой 4.607 МГц.

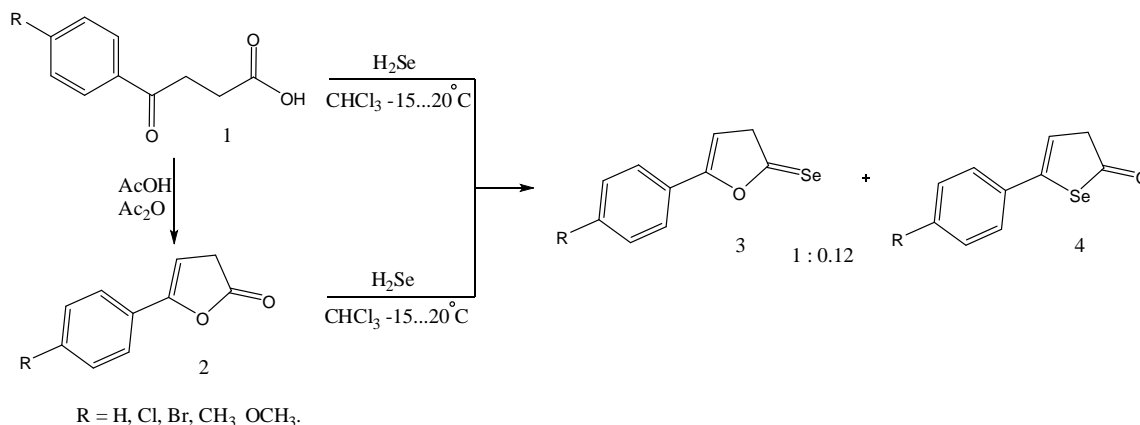
Установлено, что термической имидизации соответствует ступенчатое выделение растворителя из полимера. На I и II стадии происходит процесс испарения растворителя и удаление из полимера воды, на II стадии - формирование твердой пленки с образованием имидных связей, а также удаление остатков растворителя из продукта. После завершения процесса образцы охлаждали до комнатной температуры и помещали на 24 часа в водно-спиртовые смеси для удаления шаблона.

СИНТЕЗ 5-АРИЛФУРАН-2(3H)-СЕЛЕНОНОВ И 5-АРИЛСЕЛЕНОФЕН-2(3H)-ОНОВ:

Осипов А. К.,¹ Аниськов А.А.,¹ Егорова А. Ю.¹

¹Институт химии Саратовского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского, 410012, Саратов, ул. Астраханская 83,
e-mail: osiposania@yandex.ru

Впервые синтезированны гетероциклические структуры 5-арилфуран-2(3H)-селеноны 3 и 5-арилселенофен-2(3H)-оны 4 взаимодействием 4-(4-арил)-4-оксобутановой кислоты 1 или 5-арил-3H-фуран-2-она 2 с селеноводородом при охлаждении в растворе хлороформа в атмосфере аргона.



Из совокупности спектральных данных (спектров ИК, ЯМР 1H , ЯМР ^{13}C , экспериментов 1H 1H COSY, 1H ^{13}C HMQC, 1H ^{13}C HMBC) следует, что селенирование 4-(4-арил)-4-оксобутановой кислоты 1 и 5-арил-3H-фуран-2-онов 2 приводит к образованию смеси двух продуктов 3 и 4.

Соединения 3 и 4 разделяют дробной перекристаллизацией из гексана. Выходы полученных продуктов 3 и 4 в обоих способах сопоставимы и составляют в среднем 45-60%. Полученные продукты представляют интерес для разработки эффективных противоопухолевых препаратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 16-03-00530.

«ЗЕЛЕНАЯ» ХИМИЯ – НОВЫЙ ЭТАП В СОВРЕМЕННОМ МИРЕ

Уранов И.О., Зайнутдинов Д.Р., Ковалев В.Б.

ФГБОУ ВО «Астраханский государственный университет»
fibi_cool@list.ru

В настоящее время, человечество все чаще сталкивается с острой проблемой чистоты воды, воздуха и почвы, то есть с защитой природы. Современный мир представляет собой масштабное развитие всех наук и широкий спектр производств. Поэтому различные виды загрязнений окружающей среды встречаются повсеместно. Развитие химии как науки, несет за собой как положительные эффекты, так и отрицательные. К положительным эффектам относятся создания высокоэффективных лекарственных средств, новых материалов, а также методов и методик анализа. В свою очередь к отрицательным эффектам относится пагубное влияние на окружающую среду. Поэтому актуальным является создание и внедрение в химию, и химическую промышленность альтернативных технологий с инновационным подходом. Такие методы на сегодняшний день изучаются «зеленой» химией.

«Зеленая» химия, представляет собой узконаправленную отрасль, которая направлена на усовершенствование или создание новых химических процессов, которые положительно влияют на экологическое состояние окружающей среды [1]. Согласно литературным источникам можно выделить три больших направления развития «зеленой» химии: новые пути и схемы синтеза, применение только возобновляемых реагентов, подбор менее токсичных реагентов и растворителей. Также «зеленая» химия занимается поиском альтернативных источников энергии, проблемами питания, проблемами очистки воды, воздуха и почвы от загрязняющих веществ, и наконец, разработка новых безвредных средств защиты растений. В связи с выше перечисленным, можно сделать вывод, что поиск безопасных с точки зрения химии и экологии способов деятельности общества во всех аспектах – начиная от процессов производства и способов использования энергоресурсов и до способов выполнения нашей ежедневной домашней работы. Химики и обычные люди, которые следуют принципам зеленой химии, нацелены на то, чтобы меньше использовать или вообще не использовать и не создавать опасных веществ и продуктов, а также процессов, в которых образуются такие вещества. Таким образом, они предотвращают воздействие отходов и опасных веществ самым надежным способом – не допускают их образования.

Список литературы

1. J.H.Clark // Green. Chem. 2006. V.8. P. 17-21.

«ЗЕЛЕНАЯ» ХИМИЯ – ИННОВАЦИОННОЕ РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Мочалов Д.В.¹, Зайнутдинов Д.Р.¹, Уранова В.В.²

¹ФГБОУ ВО «Астраханский государственный университет»,
ФГБОУ ВО Астраханский ГМУ Минздрава России
fibi_cool@list.ru

На протяжении последнего столетия химия как наука вызывает у большинства населения Земли ассоциации вреда и пагубного воздействия на окружающую среду и здоровье человека. Но, несмотря на это именно, химия и химическая промышленность может, помочь решить главные экологические проблемы современного мира.

Исходя из литературных источников, об экологических проблемах Земли, можно сделать вывод, что их решение невозможно без создания новых химических материалов, усовершенствованных видов топлива, новых путей синтеза биологически активных веществ, разработки безотходных производств и др. Поэтому актуальным является применение принципов «зеленой» химии для различных отраслей производства.

На сегодняшний день, «зеленая» химия представляет собой научное направление, посвященное усовершенствованию химических процессов, положительно влияющих на окружающую среду. Основной задачей «зеленой» химии является обеспечение такого рода производства, при котором отсутствуют химические риски, неизбежно возникающие при использовании агрессивных сред. Данное направление дает возможность сделать акцент на существенное сокращение или полное предотвращение загрязнений на самых начальных стадиях планирования, а далее осуществления какого-либо химического процесса. «Зеленую» химию можно рассматривать, как совершенно новый инновационный подход к химической технологии и химии в целом. Он направлен на сокращение или полный отказ от высокотоксичных и химически опасных реагентов, а также на использовании энерго- и ресурсосберегающих, а главное чистых промышленных процессов, которые несут только положительный эффект в контексте экологии. Поэтому применение принципов «зеленой» химии, сформулированных в 1998 году, является актуальным на сегодняшнее время [1].

Применение принципов зеленой химии приводит к сокращению числа стадий химического процесса, что влечет за собой положительный

эффект со стороны как экологии, так и экономики. Одновременно происходит снижение числа затрат на производство и утилизацию отходов.

Список литературы

1. P.T.Anastas, J.C.Warner, Green Chemistry: Theory and Practice, Oxford University Press, New York, 1998, p.30.

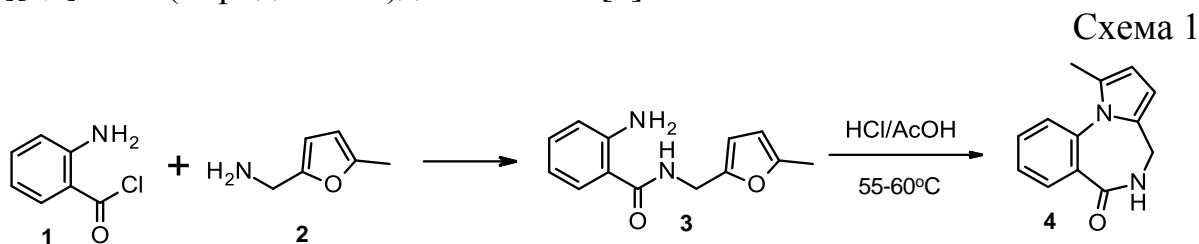
СИНТЕЗ И СТЕРЕОСТРУКТУРА ПИРРОЛО[1,2-*a*][1,2,4]ТРИАЗОЛО[4,3-*d*][1,4]БЕНЗОДИАЗЕПИНОВ

Строганова Т.А., Василин В.К., Крапивин Г.Д.

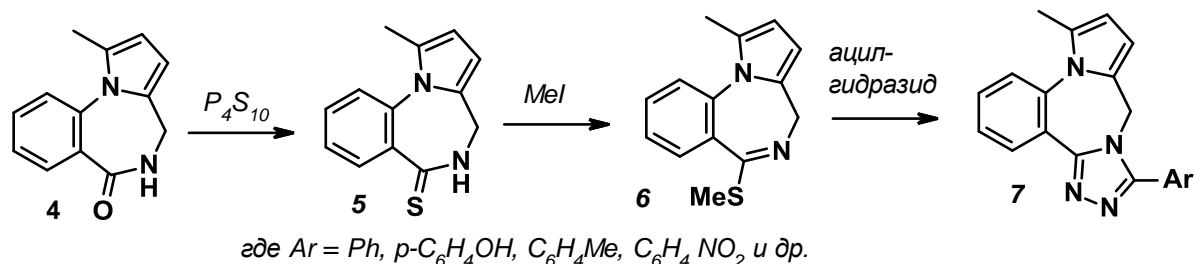
Кубанский государственный технологический университет, г. Краснодар
e-mail tatka_s@mail.ru

Производные 1,4-бензодиазепинов, такие как хлордiazепоксид (либриум, элениум), diaзепам (валиум, седуксен), нитрозепа́м (могадон, эуно́ктам) и другие ещё в середине 20-го века введены в медицинскую практику в качестве транквилизирующих, миорелаксантных и седативных средств. Тем не менее, поиск новых более эффективных субстанций в ряду 1,4-дiazепинов продолжается, в основном, за счет модификации арильных и гетарильных заместителей, конденсированных с diaзепиновым каркасом.

Введенная в лабораторную практику новая реакция рециклизации фурансодержащих субстратов в конденсированные полиядерные гетероциклические системы открывает доступ к производным пирроло[1,2-*a*][1,4]бензо(пиридотиено)дiazепина **4** [1]:



В настоящем сообщении мы предлагаем простой путь к аннелированию триазольного цикла по амидной группировке diaзепинового кольца по схеме 2:



Структура полученных соединений **7** доказана комплексом методов ЯМР с использованием корреляционных методик COSY, HSQC и HMBC (полное отнесение сигналов в спектрах тиона **5** и одного из триазолодiazепинов **7** представлены на рис 1).

Диазепиновый цикл в молекулах пирролодiazепинов **4** -**6**, как и в молекулах, например, нозепама, имеет конформацию ванны. Отличие состоит в том, что в молекулах назепама и его ближайших аналогов diaзепиновый цикл достаточно гибкий и претерпевает инверсию в растворах при температурах, близких к комнатной, что легко определяется методом динамического ЯМР по изменению формы сигналов атомов водорода метиленового звена в спектрах ЯМР- ^1H при изменении температуры образца в ампуле спектрометра.

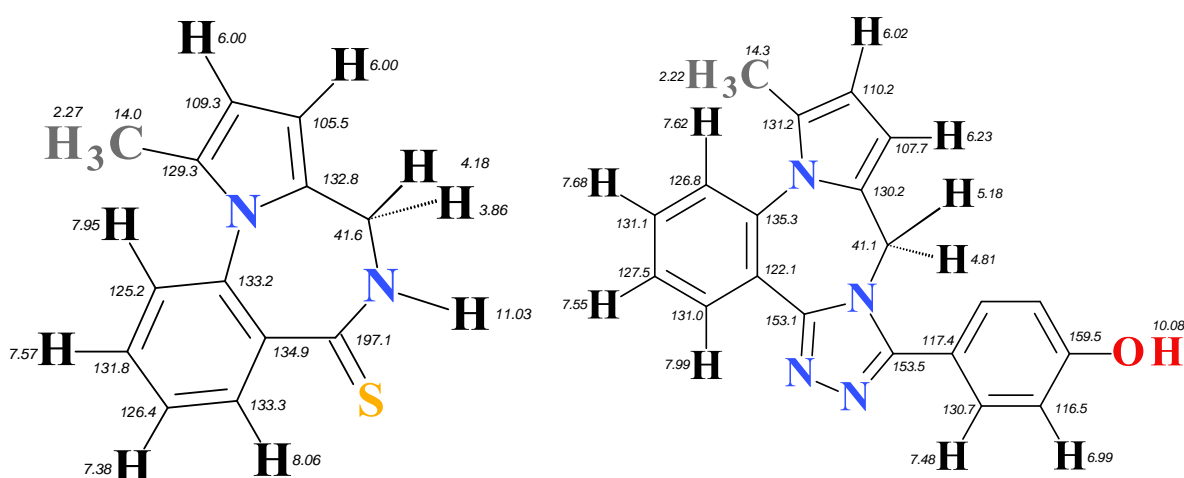


Рис. 1. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C соединений **5** и **7** (DMSO- d_6 , 25 °C)

В пирролодiazепинах **4** – **6** семичленный цикл более жесткий и лишь при температурах выше 120 °C наблюдается незначительное уширение (но не коалесценция) сигналов атомов водорода метиленового звена. В спектрах ЯМР ^1H вообще не наблюдается уширения сигнала CH_2 звена (типичная пара дублетов АХ-системы геминальной КССВ порядка 14 – 16 Гц) даже при 150 °C.

Таким образом, аннелирование второго (пиррольного), а затем третьего (триазольного) колец увеличивает "жесткость" диазепинового цикла.

Список литературы

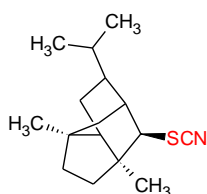
1. Stroganova, T.; Vasilin, V.; Butin, A.; Nevolina, T.; Krapivin, G. *Synlett*, **2007**, 1106.

ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ 2-ТИОЦИАНО-1,3,5-ТРИФЕНИЛПЕНТАН-1,5-ДИОНА

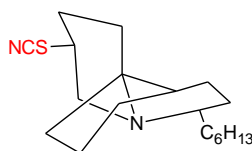
**Баталин С.Д., Пчелинцева Н.В., Кустова Л. В., Тикеева Е. С.,
Лофиченко Н. Д.**

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет им. Н.Г. Чернышевского»
batalinsd@bk.ru

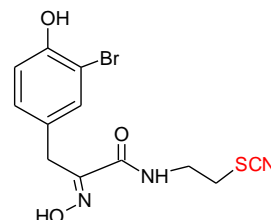
Органические тиоцианаты (RSCN) являются важными синтетическими промежуточными продуктами для доступа к различным ценным серосодержащим соединениям. Некоторые тиоцианатсодержащие природные продукты выделены для изучения их биологической активности.



9-thiocyanatopupukeanane



fascicularin

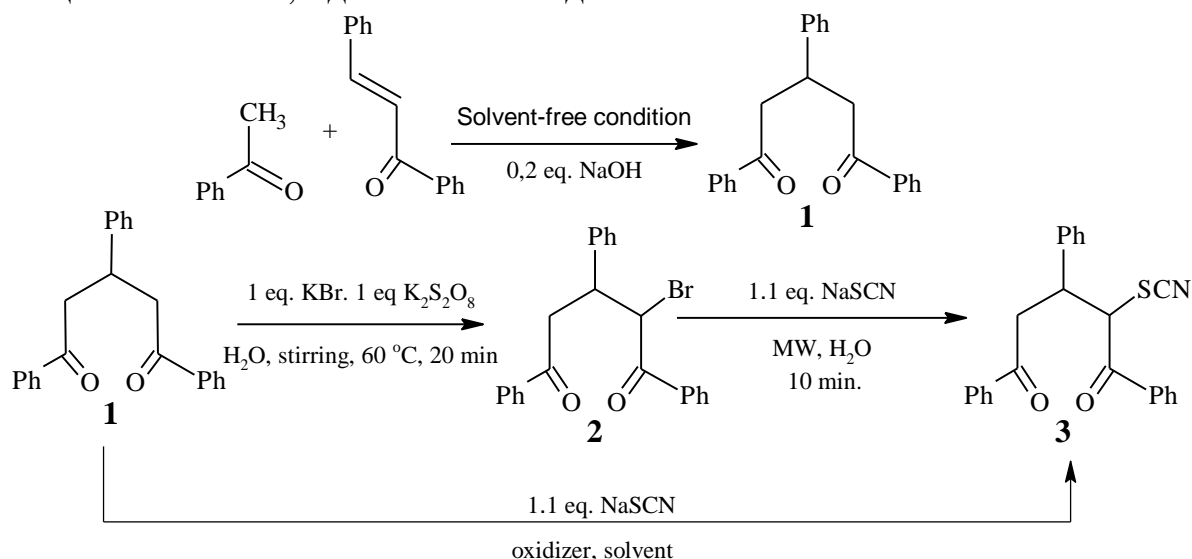


psammaphlin B

Несмотря на то, что они были известны почти столетие, недавние успехи в установлении строения привели к возрождению интереса к этим соединениям. Растет количество статей, предлагающих простые и безопасные методы синтеза органических тиоцианатов. В конце семидесятых вышла книга, посвященная данным органическим соединениям, а два десятилетия спустя в обзоре были обсуждены новые препаративные методы, а также создана классификация органических тиоцианатов в зависимости от участия в реакции группы CN и расщепления связей S-CN или R-S [1, 2]. Один из эффективных методов получения органических тиоцианатов является замещение атома галогена

на тиоцианогруппу под действием микроволнового облучения при проведении реакции в воде [3].

Поэтому целью настоящей работы является разработка условий синтеза неизвестного ранее 2-тиоциано-1,3,5-трифенилпентан-1,5-диона (**3**) в соответствии с концепцией «зеленой химии». Исходный 1,3,5-трифенилпентандион (**1**), полученный конденсацией ацетофенона и бензилиденацетофенона в отсутствии растворителя с выходом 93,2%, введен в реакцию бромирования с участием неорганических солей в воде (KBr+K₂S₂O₈). В результате с выходом 64,3% получен 2-бром-1,3,5-трифенилпентандион (**2**), взаимодействие которого с роданидом натрия в воде в условиях микроволнового облучения приводит к образованию 2-тиоцианопентан-1,5-диона **3** с выходом 76%.



Нами предложен метод введения тиоцианатного фрагмента в структуру дикетона **1** как одностадийный переход от пентандиона **1** к 2-тиоцианозамещенному пентандиону **3** путем взаимодействия субстрата **1** с роданидом натрия в присутствии соответствующего окислителя (N-бромсукцинимид, диацетоксиодбензол, хлорид железа (III)). Условия прямого тиоцианирования соединения **1** представлены в таблице 1.

Табл. 1. Условия прямого тиоцианирования 1,3,5-трифенилпентандиона (**1**)

Окислитель	Растворитель	Время р-ции, ч	Температура, °C	Выход, %
NBS	CH ₃ CN	0,5	25	54
DAIB	CH ₃ CN	0,5	25	67
FeCl ₃ *6H ₂ O	CH ₂ Cl ₂	4	40	19

Дальнейшая модификация условий тиоцианирования дикетонов (подбор окислителя и растворителя) позволит вести превращение в рамки «зеленой химии».

Список литературы

1. Guy R. G. The chemistry of functional groups, Syntheses and Preparative Applications of Thiocyanates / R. G. Guy // Interscience, ed. S. Patai, John Wiley, New York. –1977.–Ch. 18. – P. 833.
2. Erian. A.W. The chemistry of thiocyanic esters / A. W. Erian, S. M. Sherif // Tetrahedron – 1999. – Vol. 55. – Iss. 26 – P. 7957-8024
3. Ju Y., Kumar D., Varma R. S. Revisiting nucleophilic substitution reactions: microwave-assisted synthesis of azides, thiocyanates, and sulfones in an aqueous medium / Y. Ju, D. Kumar, R. S. Varma // The Journal of organic chemistry. –2006. – Vol. 71. – Iss. 17. – P. 6697-6700.

КАТАЛИЗАТОР РОДИОНОВА В РЕАКЦИЯХ МИХАЭЛЯ АЛКИЛ-3-НИТРОАКРИЛАТОВ С СН-КИСЛОТАМИ

Пелипко В.В., Виноградов А.П., Макаренко С.В., Байчурин Р.И.

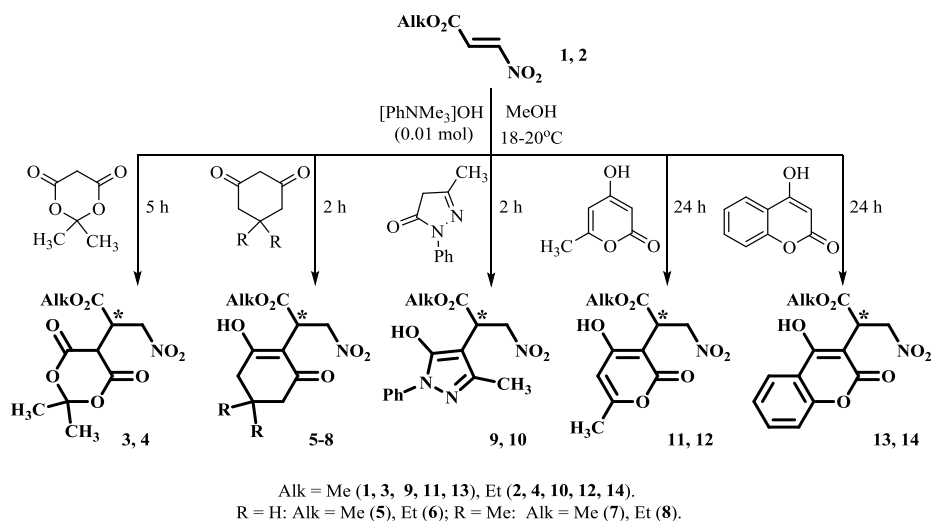
ФГБОУ ВО «Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена», наб. р. Мойки, 48, Санкт-Петербург, 191186, Россия;
e-mail: kohrgpu@yandex.ru

Препаративно доступные алкил-3-нитроакрилаты как высоко-активные субстраты широко используются в качестве акцепторов Михаэля, в том числе в реакциях с представителями СН-кислот [1-3].

Первые опыты по изучению взаимодействия алкил-3-нитроакрилатов с представителями карбо- и гетероциклических СН-кислот (димедоном, 5-метил-2-фенил-2,4-дигидро-3*H*-пиразол-3-оном, кислотой Мельдрума) в присутствии катализатора Родионова – гидроксида триметилфенил-аммония [4] показали его эффективность при получении аддуктов Михаэля [2]. Вместе с тем, вовлечение в эти реакции триэтиламина в качестве катализатора оказалось эффективным только в случае взаимодействий с 2-фенил-1,3-индандионом [1] и дигидрорезорцином [3]. При этом, присоединение других СН-кислот, в том числе и кислоты Мельдрума в предложенных условиях авторами [3] не зафиксировано.

В настоящей работе нами оптимизирована методика [2], на основе которой осуществлены реакции алкил-3-нитроакрилатов **1**, **2** с неенолизирующимися (кислота Мельдрума), енолизирующимися (дигидрорезорцин, димедон, 5-метил-2-фенил-2,4-дигидро-3*H*-пиразол-3-он) СН-кислотами и их представителями, существующими в енольной форме (4-гидрокси-6-метил-2*H*-пиран-2-он и 4-гидрокси-2*H*-хромен-2-он). Выходы аддуктов Михаэля **3-14** составляют 61-94 %, при этом для синтеза

соединений **11-14** требовалась более длительная выдержка реакционной смеси.



Строение синтезированных продуктов **3-14** охарактеризовано комплексом данных физико-химических методов (ИК, ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{15}N спектроскопии с привлечением COSY, NOESY, HMQC и HMBC экспериментов). Полученные спектральные характеристики свидетельствуют о существовании аддуктов **3, 4**, содержащих остаток кислоты Мельдрума, в кетонной форме, а для аддуктов **5-14** — подтверждают енольную форму остатка СН-кислоты. Структурной особенностью соединений **3-14** является наличие хирального атома углерода, что обуславливает проявление в спектрах ЯМР ^1H диастереотопности сигналов протонов нитрометильного фрагмента и формирование спиновой системы ABC-типа. Так, в спектрах ЯМР ^1H протоны метиленовой группы (CH_2NO_2) образуют два дублета дублетов в областях 4.25-4.78 (H_A) и 4.88-5.12 м.д. (H_B), обусловленные геминальной ($^2J_{\text{AB}}$ равной 13.3-15.5 Гц) и вицинальными ($^3J_{\text{AC}}$ 5.4-6.3, $^3J_{\text{BC}}$ 7.2-9.0 Гц) КССВ, а метиновый протон (H_C) проявляется в виде мультиплета при 4.32-4.85 м.д.

Исследование представителей синтезированных аддуктов — соединений **3, 5, 8, 9** методом ^1H - ^{15}N HMBC в растворе CD_3CN показало, что атому азота нитрометильной группы отвечает сигнал в области 3.51-8.49 м.д., что согласуется с литературными данными [5, 6].

Таким образом, нами предложен эффективный, простой в аппаратном оформлении и базирующийся на коммерчески доступных реагентах метод синтеза серии аддуктов Михаэля, основанный на взаимодействии алкил-3-нитроакрилатов с соответствующей СН-кислотой в присутствии катализатора Родионова.

Список литературы

1. Смирнов А.С., Макаренко С.В., Берестовицкая В.М., Пекки А.И., Коваленко К.С. *ЖОрХ*. **2006**, 42, 1259.
2. Коваленко К.С., Макаренко С.В. Тезисы докл. 10-ой Молодеж. шк.-конф. по орг. хим. Уфа. **2007**, 46.
3. Anderson J.C., Kalogirou A.S., Tizzard G.J. *Tetrahedron*. **2014**, 70, 9337.
4. Родионов В.М., Ярцева Н.Г. *Изв. АН СССР*. **1948**, 251.
5. Martin G.J., Martin M.L., Gouesnard J.-P. ¹⁵N-NMR Spectroscopy. Book serie: NMR Basic Principles and Progress. Vol. 18. Berlin: Springer-Verlag, **1981**.
6. Klapötke T.M., Krumm B., Moll R. *Chem. – Eur. J.* **2013**, 19, 12113.

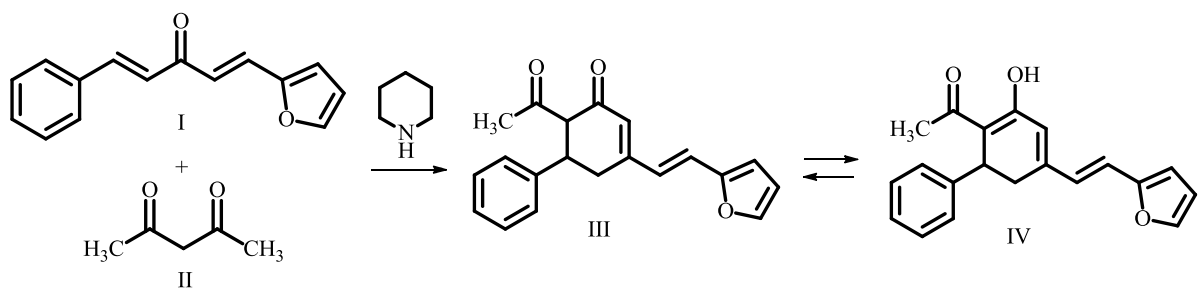
СИНТЕЗ 2-АЦЕТИЛ-3-ФЕНИЛ- 5-(2-(ФУРАН-2-ИЛ)ВИНИЛ)ЦИКЛОГЕКС-5-ЕН-1-ОНА И ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С 2-АМИНО-1,1,3- ТРИЦИАНО-1-ПРОПЕНОМ

Исмиев А.И., Гасанова Г.Д., Мамедова Г.З.

Бакинский Государственный Университет, Баку, Азербайджан
arif_ismiev@mail.ru

Кросс-сопряжённые симметричные и несимметричные диеновые производные кетонов широко используются для конструирования на их основе различных карбо- и гетероциклических систем, в том числе обладающих ценными свойствами [1]. Особенный интерес вызывают исследования региоселективности и региоспецифичности реакций несимметричных диенонов, содержащих неравноценные активные центры, так как они создают перспективу выявления новых аспектов химии этого класса соединений.

В русле решения указанных проблем выполнена настоящая работа, посвященная изучению реакций несимметричного диенона I с ацетилацетоном II в среде этанола в присутствии катализатора пиперидина. Выход единственного продукта реакции, 2-ацетил-3-фенил-5-(2-(фуран-2-ил)винил)циклогекс-5-ен-1-она III, составил 65%. Рентгеноструктурное исследование показало, что соединение имеет енольное строение IV :



Соединения образуется в результате региоспецифичного присоединения ацетилаcetона по $C=C$ связи фенилметиленового фрагмента, с последующей карбоциклизацией :

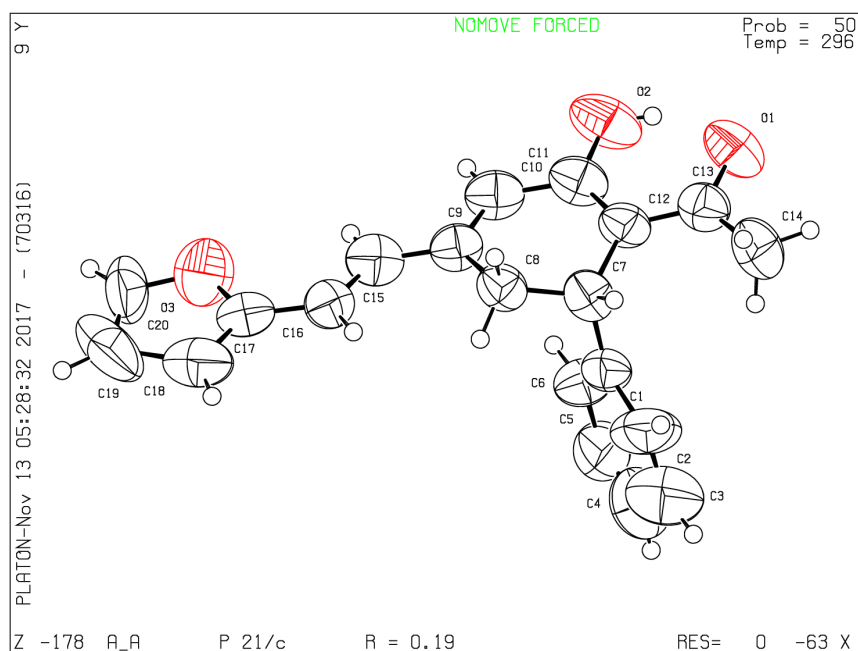
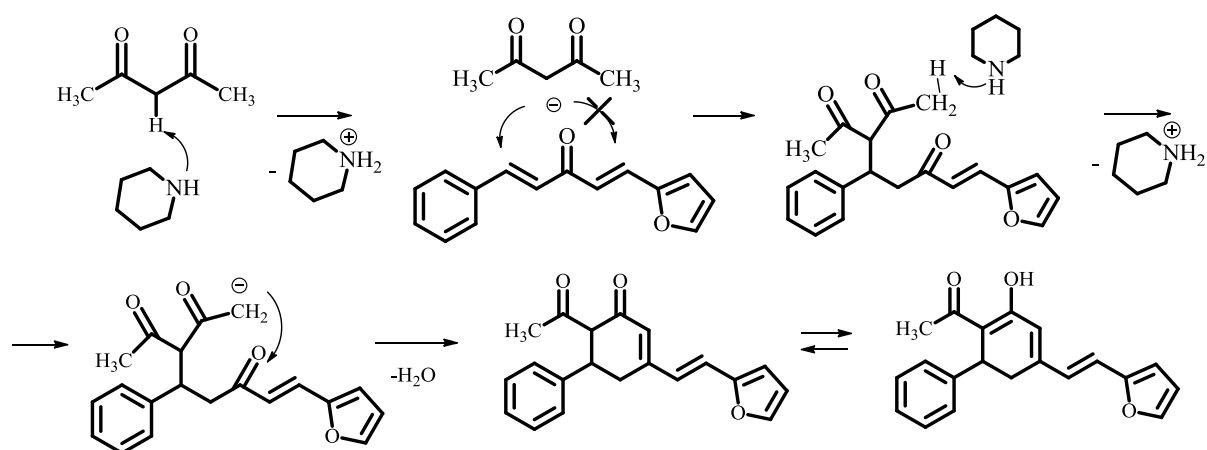
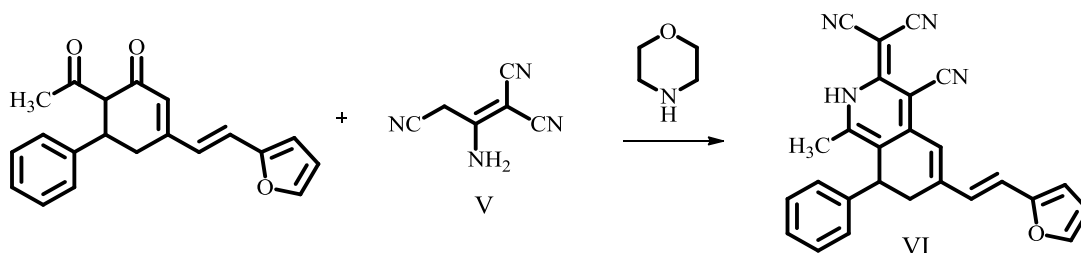


Рис 1. Перспективный вид молекулы соединения IV

Конденсацией III с 2-амино-1,1,3- трициано-1-пропеном V при 60 °С в абсолютном этаноле в присутствии морфолина, с последующим

разбавлением реакционной смеси 10%-ным HCl до pH=7, получено частично гидрированное изохинолиновое производное VI



Строение соединения VI подтверждено методами ИК и ЯМР спектроскопии.

Список литературы

1. Вацадзе С.З., Голиков А.Г., Кривенько А.П., Зык Н.В. // Успехи химии. 2008. Т.77. №8. С.707-727

КАТОДНОЕ ИНИЦИИРОВАНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ СЕРОВОДОРОДА В СЕРУ В АЭРОБНЫХ И АНАЭРОБНЫХ УСЛОВИЯХ

Седов Д.В., Грищенко А.Д., Шинкарь Е.В., Берберова Н.Т.

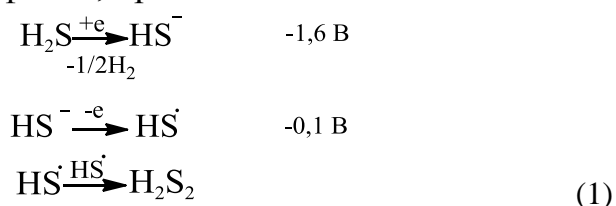
ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет»
sedov2011@mail.ru

В связи с тем, что сероводород является токсичным и коррозионно активным соединением, а также в больших количествах содержится в газовых и жидких выбросах многих производств, проблема очистки воздуха и воды от H_2S является весьма актуальной. Как правило, от сероводорода избавляются путем перевода его в элементную серу. Наибольший интерес представляет процесс окисления сероводорода в серу кислородом воздуха [1, 2] в различных условиях, конверсия которого значительно увеличивается при повышении температуры или катализе. Механизм окисления H_2S на воздухе и в воде достаточно мало изучен, а информация о способах получения серы из сероводорода в органических растворителях практически отсутствует.

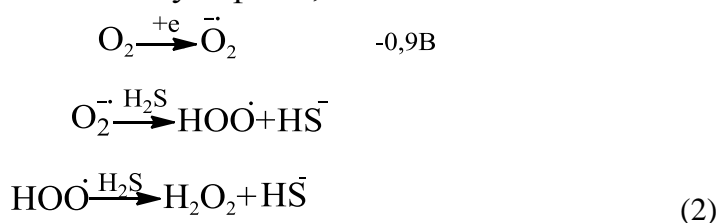
Ранее нами был подробно изучен электрохимический процесс окисления H_2S на платиновом аноде до серы, причем промежуточными продуктами оказались полисульфаны H_2S_n ($n=2-8$) разной молекулярной массы [3]. Деструкция высших сульфидов H_2S_8 приводила к образованию циклооктасеры с выделением сероводорода.

В данной работе исследована возможность получения полисульфанов и S₈ путем катодной активации H₂S и установлено влияние кислорода воздуха на процесс превращения сероводорода в серу. Электрохимическое восстановление H₂S проводили в CH₂Cl₂ при 25 °С в течение 90 мин, в аэробной и анаэробной среде, при варьировании диапазона катодных потенциалов. Анаэробную атмосферу создавали методом барботажа растворителя аргоном.

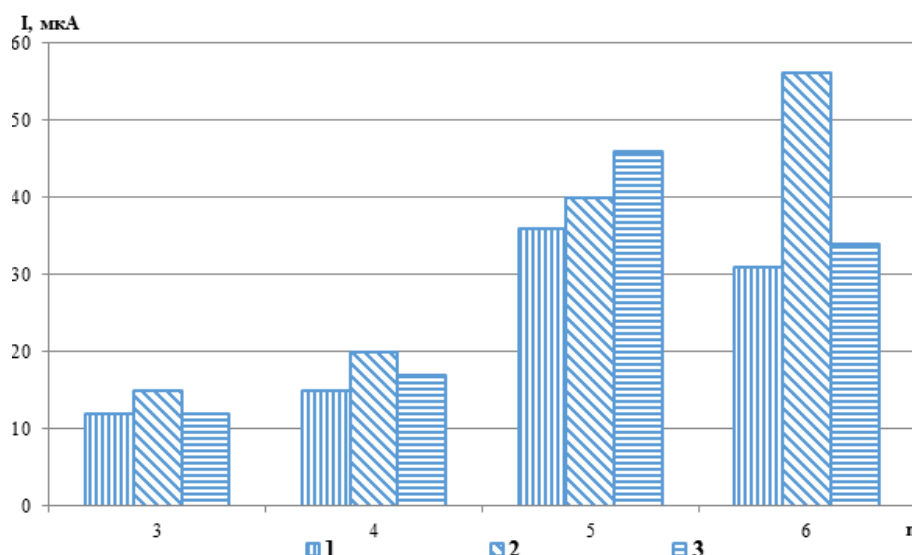
При восстановлении H₂S в диапазоне потенциалов 0,3В÷-1,9В в отсутствии O₂ (способ 1) или в аэробной среде (способ 2) электрохимические превращения на катоде и противэлектроде, приводящие к образованию сульфанов, протекают по схеме 1:



Следует отметить, что O₂ также способен восстанавливаться в CH₂Cl₂ (-0,9В) до супероксид анион-радикала, поэтому при электрохимическом инициировании данной реакции в аэробной среде необходимо учитывать и активацию кислорода в реакционной смеси. Причем, без электрохимического восстановления H₂S в диапазоне потенциалов 0,3В÷-1,5В (способ 3) также будут генерироваться тиолат-анион и тиильный радикал, димеризующийся далее в сульфаны, по схеме 2:



При проведении электрохимического инициирования смеси H₂S и кислорода в диапазоне потенциалов -0,4В÷-1,5В (способ 4) получен отрицательный результат. Следовательно, для получения сульфанов и серы в условиях катодного инициирования реакции необходимо генерирование тиильных радикалов. Контроль за выходом продуктов реакции окисления сероводорода осуществляли методом циклической вольтамперометрии, по полученным результатам была построена зависимость тока пика окисления сульфанов с различным числом атомов серы в цепи (n) от способа инициирования электрохимических превращений H₂S (рис.).



Как видно из рис., наибольший выход сульфанов достигался в случае катодного иницирования сероводорода в аэробной среде (способ 2).

Список литературы

1. В. В. Шинкарев, Д. Г. Кувшинов, Г. Г. Кувшинов//Известия ВолгГТУ, 2015. – С. 59-62.
2. Л. И. Лейбович, П. А. Пацурковский//Вестник ХНАДУ, 2015. – Вып. 71. – С. 85-90.
3. Берберова Н.Т., Шинкарёв Е.В., Смолянинов И.В., Охлобыстин А.О.. Вовлечение сероводорода, тиолов и полисульфанов в синтез органических соединений серы. Монография, Ростов-на-Дону: ЮНЦ РАН, 2009. – 256 с.

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант №17-13-01168)

ONE-ПOT СИНТЕЗ ИЗОИНДОЛОИМИДАЗОЛОВ С КАРБАМАТНОЙ ФУНКЦИЕЙ

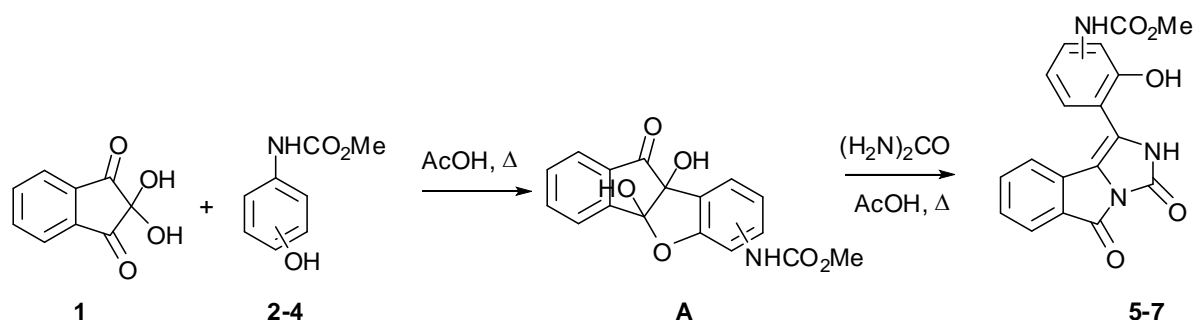
Зухайраева А.С., Шиманова О., Великородов А.В.

ФГБОУ ВО «Астраханский государственный университет», пл. Шаумяна,
1, г. Астрахань, Россия, 414000
E-mail: org@asu.edu.ru

К числу эффективных «зеленых» процессов принадлежат one-pot тандемные реакции [1].

Нами изучена возможность синтеза изоиндолоимидазолов с карбаматной функцией конденсацией нингидрина с гидроксизамещенными метил-N-фенилкарбамата и мочевиной.

Смесь нингидрина (**1**) и 3-х кратного избытка гидроксизамещенного фенилкарбамата **2-4** в ледяной уксусной кислоте кипятили 5 ч, затем добавляли 12-ти кратный избыток мочевины и продолжали кипятить еще 3 ч. Полученную массу после охлаждения до комнатной температуры выливали на лед и образовавшийся кристаллический продукт желтого цвета отфильтровывали. После очистки на хроматографической колонке (SiO₂, элюент – петролейный эфир – этилацетат) получали продукты реакции. На основании изучения строения полученных соединений методами ИК, ЯМР ¹H, ¹³C спектроскопии и данных элементного анализа установлено, что продуктами реакций являются изоиндолоимидазолы **5-7** с выходами 76-82%.



Реакция, вероятно, протекает через образование промежуточного циклического гемикетала А [2].

Список литературы

1. Но Т.-Л. Tandem Organic Reactions, Wiley, New York, 1992, p. 502.
2. Das S., Fröhlich R., Pramanik A. *Org. Lett.* 2006. – Vol. 8. – P. 4263.

Авторы выражают благодарность Министерству образования и науки РФ за финансовую поддержку данного исследования (грант 4.9288.2017/БЧ).

ВОДА КАК РАСТВОРИТЕЛЬ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

Насиров Р.Н.

Атырауский государственный университет, Атырау, Казахстан

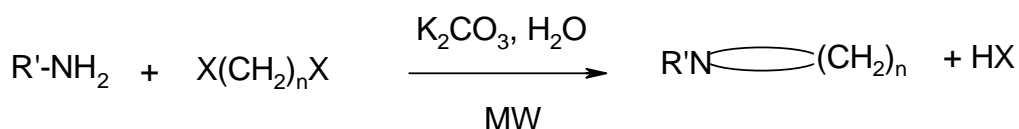
Химия в живых системах основана на воде. Применение воды в качестве растворителя в синтетической органической химии открывает большие перспективы для более дешевых и менее опасных химических производств. Основными факторами, ограничивающими широкое применение воды в органическом синтезе, являются нерастворимость

неполярных молекул органических веществ в воде, способность некоторых функциональных групп взаимодействовать с растворителем. Несмотря на это, в последние годы разработан ряд эффективных методов синтеза органических соединений различных классов в водной среде [1].

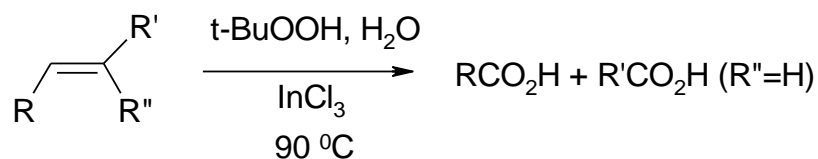
Изучение реакций Дильса-Альдера в воде под руководством Бреслоу (Breslow) и Биско (Biscoe) установлено, что эти реакции часто имеют намного более высокие скорости и большую *эндо*- и *экзо*-селективность, чем в органических растворителях. Вода как растворитель способствует образованию более предпочтительного *эндо*-переходного состояния в реакциях Дильса-Альдера. Каталитический эффект воды объясняется многими факторами, включая гидрофобный эффект, а также образование водородных связей между молекулами воды и реагентами.

Помимо реакций диенового синтеза вода широко используется в радикальных реакциях, реакциях окисления, иодирования, Манниха, в разнообразных циклизациях, перегруппировке Бекмана.

Так, разработан направленный синтез N-арилазациклоалкенов, производных 4,5-дигидрофазина и пиразолов путем двойного алкилирования производных гидразина алкилгалогенидами или дитозилатами в воде в условиях микроволнового облучения [2].



Окисление алкенов и алкинов в соответствующие карбоновые кислоты или кетоны осуществлено с использованием *трет*-бутилгидропероксида в воде в присутствии каталитического количества InCl_3 [3].



Список литературы

1. Eco-Friendly Synthesis of Fine Chemicals. Ed. Ballini R. – Cambridge: Royal Society Chemistry Publishing, 2009. – 300 p.
2. Polshettiwar V., Varma R.S. Chem. Soc. Rev. 2008. – Vol.37. – No. 8. – P. 1546-1557.
3. Eco-Friendly Synthesis of Fine Chemicals. Ed. R.Ballini. RCS Publishing, 2009. – 313 p.

Авторский указатель

А		Зимин А.А.	31
Abdelraheem M.A.	39	Зимин М.О.	44
Амангазиева Г.А.	50,55	Зорина А.В.	40
Ахмадова М.А.-Х.	50	Зухайраева А.С.	76
Авакян Е.К.	50,55	Зяблов А.Н.	62
Анджигаева В.В.	23	И	
Аниськов А.А.	63	Илюшина К.В.	8
Асташко Д.А.	6	Исмиев А.И.	72
Б		Е	
Байчурин Р.И.	70	Егорова А. Ю.	47,63
Баталин С.Д.	68	К	
Бирюкова Е.А.	42	Канищева Е.А.	7
Берберова Н.Т.	14,23,74	Карелов Д.С.	31
Беспалов А.В.	20	Клементьева А.В.	57
Близнюк Е.С.	6	Клочкова И.Н.	42
Борисова Т.Н.	11	Ковалев В.Б.	64
Боровлев И.В.	50,55	Кострицкий А.Ю.	16
В		Крапивин Г.Д.	7,20,66
Вандышев Д.Ю.	32	Кривенько А.П.	53
Василькова Н.О.	53	Кувакин А.С.	44
Василин В.К.	66	Кузьмина Р.И.	31
Великородов А.В.	33,59,76	Кузьминова М.А.	8
Виноградов А.П.	70	Кульбаченко М.С.	40
Г		Кустова Л. В.	68
Гасанова Г.Д.	72	Л	
Гордеев Д.А.	4	Лаврикова Т.И.	17
Горностаев Л.М.	17	Лонина Н.Н.	44
Грищенко А.Д.	74	Лофиченко Н. Д.	68
Громачевская Е.В.	20	М	
Д		Макаренко С.В.	70
Демидов О. П.	50,55	Максимов Е. А.	47
Дуванова О.В.	62	Мантров С.Н.	4
Ж		Мамедова Г.З.	72
Железнова М. А.	47	Матвеева М.Д.	11
З		Михайловский А.Г.	13
Заварыкина С.А.	62	Мохонова И. Д.	47
Зайнутдинов Д.Р.	64,65	Мочалов Д.В.	65
Н		Т	

Насиров Р.	77	Тикеева Е. С.	68
Никитина О.А.	53	Тырков А.Г.	25
О		Трафимова Л.А.	44
Онищенко Н.А.	45	Тумский Р.С.	42
Осипов А. К.	63	У	
П		Уранов И.О.	64
Пелипко В.В.	70	Уранова В.В.	65
Побединская Д. Ю.	55	Ф	
Полякова М.С.	42	Фалалеев А.В.	8
Потапов А.Ю.	32,48	Федотова О.В.	16
Потапов М.А.	32	Фесенко А.А.	3
Пчелинцева Н.В.	68	Фоминых О.И.	17
Р		Х	
Рябухин Ю.И.	29	Халявина Ю.Г.	17
С		Ш	
Сапронова Л.В.	48	Швецова А.В.	14
Седов Д.В.	74	Шестаков А.С.	8
Седики Д.Б.	14	Шиманова О.	76
Семенова Е.Б.	57	Шинкарь Е.В.	14,23,33,74
Смирнов К.И.	32	Шихалиев Х.С.	32,40,48
Стародубцева Н.С.	48	Шустова Е.А.	59
Степкина Н.Н.	33	Шуталев А.Д.	3,44
Столповская Н.В.	40	Ц	
Страшила И.В.	16	Цикалова В.Н.	45
Строганова Т.А.	7,66	Ю	
Султанова М.У.	23	Юсов А.С.	13
Сушкова Е.Н.	32	Я	
		Яньков А.Н.	3

1-я Всероссийская научная конференция с
международным участием

**«Синтез, анализ и
технологии в контексте
зеленой химии»**

Сборник материалов

Редакция авторская

Издатель: Сорокин Роман Васильевич
414040, Астрахань, пл. К. Маркса, 33, 5-й этаж

Подписано в печать 23.11.2017 г. Формат 60×90/16
Гарнитура Times New Roman. Усл. печ. л. 5,13
Тираж 100 экз.

Отпечатано в Астраханской цифровой типографии
(ИП Сорокин Роман Васильевич)
414040, Астрахань, пл. К. Маркса, 33, 5-й этаж
Тел./факс (8512) 54-00-11, e-mail: RomanSorokin@list.ru