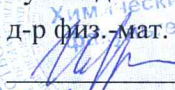


Министерство образования и науки Российской Федерации
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)
Химический факультет
Кафедра органической химии

ДОПУСТИТЬ К
ПРЕДСТАВЛЕНИЮ ГЭК
Руководитель ООП
д-р физ.-мат. наук, профессор
 И.А. Курзина
« 10 » мая 2019 г.

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

об основных результатах подготовленной научно – квалификационной работы (диссертации)

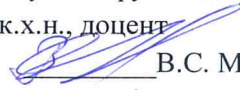
**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ НЕКОТОРЫХ N-СОДЕРЖАЩИХ НУКЛЕОФИЛЬНЫХ
РЕАГЕНТОВ И ГЛИОКСАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ С ФЕРРОЦЕНАМИ**

по основной образовательной программе подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре
направление подготовки 04.06.01 – Химические науки

Ляпунова Мария Вячеславовна

Научный руководитель

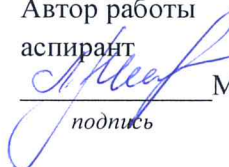
к.х.н., доцент

 В.С. Мальков
подпись

« 10 » мая 2019 г.

Автор работы

аспирант

 М.В. Ляпунова
подпись

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность.

К настоящему моменту времени область органической химии, направленная на разработку научных основ конструирования полифункциональных молекул, в которых сочетались бы одновременно металлоорганический и гетероциклический фрагменты, остается сравнительно малоизученной. Исследования реакций между ферроценами и различными гетероциклическими молекулами позволяет разработать нетривиальные методы препаративного синтеза в ходе которых, как правило, устанавливаются новые закономерности получения таких сложных молекул, которые вносят свой вклад в развитие органической химии.

Цель. Осуществить взаимодействие ферроценов с некоторыми полиазотистыми гетероциклами и глиоксалевой кислотой.

В ходе достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Разработать методы синтеза некоторых необходимых субстратов и реагентов (ферроценилкарбинолов, нитроимидазолов, глиоксалевой кислоты).
2. Исследовать взаимодействие ферроценилкарбинолов с нитроимидазолами и установить энантиомерный состав продуктов.
3. Изучить селективность протекания реакции между ферроценилкарбинолами и аллантоином.
4. Найти условия синтеза каркасных соединений на примере взаимодействия ферроценилкарбинолов и N,N-диметилгликолурилов.
5. Исследовать препаративные возможности модификации ферроцена глиоксалевой кислотой.

Научная новизна. 1 Разработан метод ферроценилалкилирования нитроимидазолов соответствующими спиртами в кислотнокатализируемых условиях в двухфазной водноорганической среде. Установлено, что в ходе

эти реакций образуются рацемические смеси ферроценилнитроимидазолов, которые были успешно разделены на энантиомеры.

2. Показано, что взаимодействия ферроценилкарбинолов с аллантином в ДМСО в присутствии каталитических количеств трифторуксусной кислоты приводит к моно-N-ферроценилалкилированию, несмотря на 4-х кратный избыток спирта.

3. Впервые проведены реакции между ферроценовыми спиртами и N,N-диметилгликолурилом в двухфазной водноорганической среде в присутствии каталитических количеств трифторуксусной кислоты.

4. Впервые проведена реакция взаимодействия ферроцена с глиоксальной кислотой в условиях механохимического синтеза, приводящая к образованию полимерного продукта.

Практическая ценность.

Синтезированы 20 новых продуктов на основе ферроценовых спиртов, нитроимидазолов, аллантина и N,N-диметилгликолурила.

Установлено, что полученные ферроценилнитроимидазолы не обладают цитотоксичностью, что делает их потенциальными носителями биологической активности.

Апробация работы.

Основные результаты исследования докладывались и обсуждались на Международной научной конференции Полифункциональные химические материалы и технологии (г. Томск, 2015 г.), Международной научно-практической конференции «Тенденции развития науки и образования в области естественнонаучных дисциплин» (г. Томск, 2016 г.), Всероссийской научной конференции с международным участием «Современные проблемы органической химии» (г. Новосибирск, 2017 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликованы 3 статьи, входящих в перечень ВАК, входящие в базу цитирования Scopus.

Основное содержание работы

Ферроценилнитроимидазолы, ферроценилаллантаин и ферроценилдиметилгликолурил получали реакцией ферроценилалкилирования соответствующих гетероциклов ферроценилкарбинолами. Полимер на основе ферроцена и глиоксалевой кислоты получали механохимически взаимодействием незамещенного ферроцена с кристаллической глиоксалевой кислотой.

1. Синтез исходных реагентов и субстратов

1.1 Синтез ферроценовых спиртов

Исходный ферроценилметанол (**1a**) был получен из триметилферроценилметиламмоний йодида под действием NaOH (схема 1). Другие ферроцениловые спирты (**1b-h**) были синтезированы из ферроцена путем ацилирования соответствующими хлорангидридами кислот по методике Фриделя-Крафтса и последующего восстановления образующихся кетонов либо борогидридом натрия в воде, либо литийалюминийгидридом в диэтиловом эфире (или ТГФ) (схема 2).

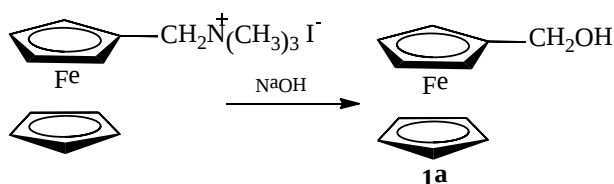


Схема 1 – Получение ферроценилметанола (**1a**).

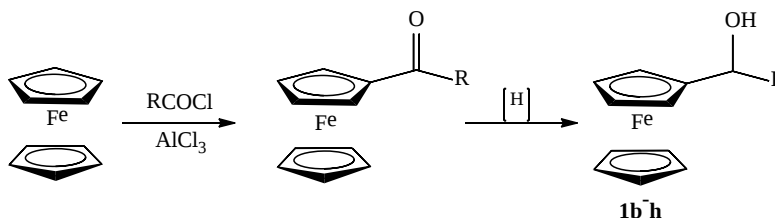


Схема 2 – Получение ферроцениловых спиртов (**1b-h**), где R = CH_3 (**1b**), C_2H_5 (**1c**), C_3H_7 (**1d**), $i\text{-C}_3\text{H}_7$ (**1e**), C_6H_5 (**1f**), $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ (**1g**), $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{I}$ (**1h**).

Выводы:

1. Разработаны методы синтеза некоторых необходимых субстратов и реагентов (ферроценилкарбинолов, нитроимидазолов, кристаллической глиоксалевой кислоты).
2. Исследовано взаимодействие ферроценилкарбинолов с нитроимидазолами и установлен энантиомерный состав продуктов.
3. Изучена селективность протекания реакции между ферроценилкарбинолами и аллантином. Показано, что реакция протекает региоселективно, несмотря на избыток ферроценилкарбинола.
4. Найдены условия синтеза каркасных соединений на примере взаимодействия ферроценилкарбинолов и N,N-диметилгликолурилов.
5. Исследованы препаративные возможности модификации ферроцена глиоксалевой кислотой.
6. Показано, что синтезированные ферроценилнитроимидазолы не проявляют цитотоксические эффекты.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Lyapunova M.V., Malkov V.S. Experimental Comparison of 2-methylimidazole Nitration by Nitric Acid and Nitrate Salts of Alkali Metals / M.V. Lyapunova, V.S. Malkov // Advanced Materials Research. – 2015. – V.1085. – P. 143–147.
2. Lubov V. Snegur, Maria V. Lyapunova, Daria D. Verina, Vadim V. Kachala, Alexander A. Korlyukov, Mikhail M. Ilyin Jr. , Vadim A. Davankov , Larissa A. Ostrovskaya, Natalia V. Bluchterova, Margarita M. Fomina, Victor S. Malkov, Kseniya V. Nevskaya, Alexandra G. Pershina, Alexander A. Simenel. Nitro-imidazoles in ferrocenyl alkylation reaction. Synthesis, enantiomeric

resolution and in vitro and in vivo bioeffects. *Journal of Organometallic Chemistry*. 2018, 871, P. 10-20.

3. Pozdniakov M. A., Zhuk I. V., Lyapunova M. V., Salikov A. S., Botvin V. V., Filimoshkin A. G. Glyoxylic acid: synthesis, isolation, and crystallization. *Russian Chemical Bulletin, International Edition*. 2019, Vol. 68, No. 3, pp. 472—479.

4. Пат. RU 2526125 C1, МПК C07D233/92. Способ нитрования 2-метилимидазола / М.В. Ляпунова, В.С. Мальков, Н.Ю. Селихова. – заявл. 29.03.2013; опубл. 20.07.2014. – 6 с.

5. Пат. RU 2610267 C1, МПК C07D233/92. Способ получения 4(5)-нитроимидазола / М.В. Ляпунова, С.И. Белых, В.С. Мальков. - заявл. 16.02.2016; опубл. 08.02.2017. – 6 с.

6. Ляпунова М.В. Закономерности нитрования 2-метилимидазола // Перспективы развития фундаментальных наук: труды X Международной конференции студентов и молодых учёных. Россия, Томск, 23–26 апреля 2013 г. / под ред. Г.В. Ляминой, Е.А. Вайтулевич. – 1027 с.

7. Ляпунова М.В., Мальков В.С. Экспериментальное сравнение методов нитрования 2-метилимидазола // сборник тезисов докладов конференции по органической химии «ОргХим-2013» III Всероссийской конференции по органической химии (посвященной 200-летию со дня рождения Н.Н. Зинина). Россия, Санкт-Петербург (пос. Репино), 17-21 июня 2013 г., 496 с. – ISBN 978-5-85263-113-8.

В соответствии с п. 3.2 «*Регламента размещения текстов выпускных квалификационных работ в электронной библиотеке Научной библиотеки ТГУ*» выпускная квалификационная работа аспиранта: Научный доклад об основных результатах подготовленной научно – квалификационной работы (диссертации) «Исследование реакций некоторых N-содержащих нуклеофильных реагентов и глиоксалевой кислоты с ферроценами» Ляпуновой М.В. размещается в репозитории с изъятием некоторых разделов в соответствии с решением правообладателя.

Руководитель ООП



И.А. Курзина

Отчет о проверке на заимствования №1



Автор: lyapunova.mari@mail.ru / ID: 6761750

Проверяющий: lyapunova.mari@mail.ru / ID: 6761750

Отчет предоставлен сервисом «Антиплагиат»- <http://users.antiplagiat.ru>

ИНФОРМАЦИЯ О ДОКУМЕНТЕ

№ документа: 1
Начало загрузки: 27.05.2019 06:22:33
Длительность загрузки: 00:00:01
Имя исходного файла: НД_Ляпунова
Размер текста: 417 кБ
Символов в тексте: 39604
Слов в тексте: 5083
Число предложений: 399

ИНФОРМАЦИЯ ОБ ОТЧЕТЕ

Последний готовый отчет (ред.)
Начало проверки: 27.05.2019 06:22:34
Длительность проверки: 00:00:27
Комментарии: не указано
Модули поиска: Модуль поиска Интернет

ЗАИМСТВОВАНИЯ	ЦИТИРОВАНИЯ	ОРИГИНАЛЬНОСТЬ
6,26% ■	0%	93,74%

Заимствования — доля всех найденных текстовых пересечений, за исключением тех, которые система отнесла к цитированиям, по отношению к общему объему документа.
Цитирования — доля текстовых пересечений, которые не являются авторскими, но система посчитала их использование корректным, по отношению к общему объему документа. Сюда относятся оформленные по ГОСТу цитаты; общеупотребительные выражения; фрагменты текста, найденные в источниках из коллекций нормативно-правовой документации.
Текстовое пересечение — фрагмент текста проверяемого документа, совпадающий или почти совпадающий с фрагментом текста источника.
Источник — документ, проиндексированный в системе и содержащийся в модуле поиска, по которому проводится проверка.
Оригинальность — доля фрагментов текста проверяемого документа, не обнаруженных ни в одном источнике, по которым шла проверка, по отношению к общему объему документа.
Заимствования, цитирования и оригинальность являются отдельными показателями и в сумме дают 100%, что соответствует всему тексту проверяемого документа.
Обращаем Ваше внимание, что система находит текстовые пересечения проверяемого документа с проиндексированными в системе текстовыми источниками. При этом система является вспомогательным инструментом, определение корректности и правомерности заимствований или цитирований, а также авторства текстовых фрагментов проверяемого документа остается в компетенции проверяющего.

№	Доля в отчете	Источник	Ссылка	Актуален на	Модуль поиска
[01]	1,82%	http://www.lib.tpu.ru/fulltext/c/2013/C21/C21.pdf	http://lib.tpu.ru	19 Ноя 2017	Модуль поиска Интернет
[02]	1,61%	Полный текст диссертации	https://ineos.ac.ru	26 Окт 2017	Модуль поиска Интернет
[03]	0,63%	http://www.lib.tpu.ru/fulltext/c/2015/C96/C96.pdf	http://lib.tpu.ru	09 Ноя 2017	Модуль поиска Интернет

Еще источников: 7

Еще заимствований: 2,21%