Казанский (Приволжский) федеральный университет

Сборник Тезисов
Всероссийской школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых
«Материалы и технологии XXI века»

Казань

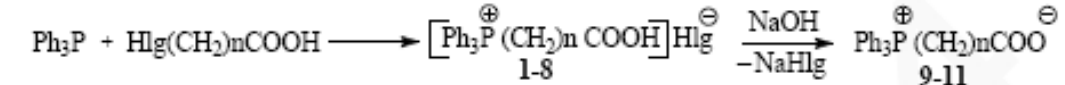
11-12 декабря 2014 г.

СИНТЕЗ КАРБОКСИЛАТНЫХ ФОСФАБЕТАИНОВ НА ОСНОВЕ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ СОЛЕЙ ФОСФОНИЯ

Аксунова А.Ф., Романов С.Р., Бахтиярова Ю.В.

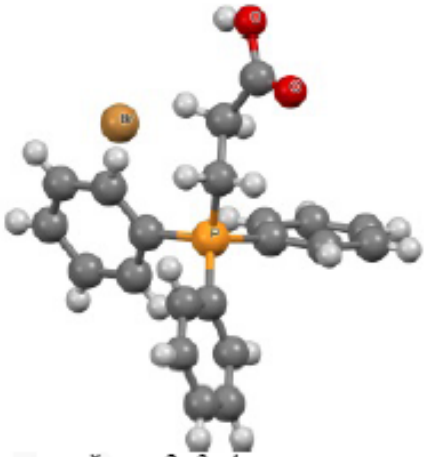
Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ, Казань
alfiya-nizamieva@mail.ru

При взаимодействии трифенилфосфина с галогенкарбоновыми кислотами с количественным выходом образуются четвертичные соли фосфония.



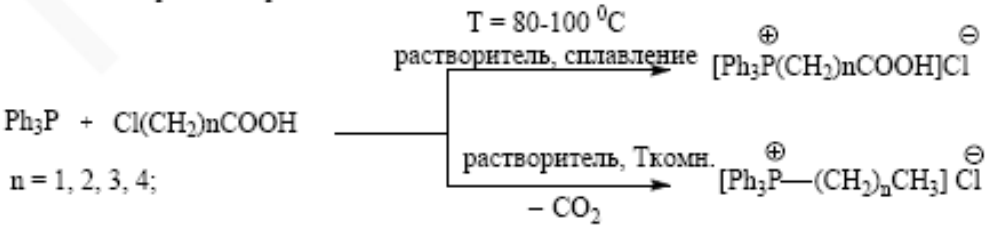
Hlg = Cl, Br; n = 1, 2, 3, 4;

Строение полученных фосфониевых солей доказаны различными спектральными методами: ИК, ЯМР ^{1}H, ^{13}C и ^{31}P спектроскопиями. Состав – элементным анализом. Кроме того, для одной из солей был сделан рентгеноструктурный анализ.



При обработке фосфониевых солей с n=2, 3, 4 раствором гидроксида натрия, образуются соответствующие карбоксилатные фосфабетаины **9-11**. Однако, выход продуктов небольшой от 30 до 50 %. Фосфониевые соли, полученные на основе галогенуксусных кислот при обработке раствором щелочи декарбоксилируются.

Кроме того, экспериментально была выявлена закономерность, что если проводить реакции взаимодействия третичных фосфинов с хлоркарбоновыми кислотами при комнатной температуре, то практически во всех случаях происходит декарбоксилирование фосфониевых солей. Однако, в случаях взаимодействия трифенилфосфина с бромкарбоновыми кислотами мы не наблюдали декарбоксилирования.



В результате проведенных исследований мы пришли к выводу, что способ синтеза фосфабетаинов следует выбирать в зависимости от структуры фосфабетаина.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
"КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ"

СЕРТИФИКАТ

подтверждает, что

Якупова Альфия Фаритовна

принял(а) участие во Всероссийской школе-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века»

Сопредседатель Оргкомитета,
Проректор по научной деятельности КФУ,
профессор **Нургалиев Д.К.**

Казань, 11-12 декабря 2014 года

Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н.Ельцина
Институт естественных наук

ПРОБЛЕМЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ХИМИИ

Тезисы докладов
XXV Российской молодежной научной конференции,
посвященной 95-летию основания Уральского университета

Екатеринбург
22–24 апреля 2015 г.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б. Н. ЕЛЬЦИНА

УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

ПРОБЛЕМЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ХИМИИ

Тезисы докладов XXV Российской молодежной научной конференции, посвященной 95-летию основания Уральского университета

Екатеринбург, 22–24 апреля 2015 года

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2015

СЕКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КАРБОКСИЛАТНЫХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ СОЛЕЙ ФОСФОНИЯ

Аксунова А.Ф., Рахманова А.Р., Бахтиярова Ю.В.
Казанский федеральный университет
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18

Известно, что карбоксилатные фосфабетаины могут быть получены в результате взаимодействия третичных фосфинов с непредельными карбоновыми кислотами. Однако, этот метод синтеза имеет ряд ограничений. Часто в ходе реакции происходит образование фосфиноксида, что затрудняет выделение целевого продукта.

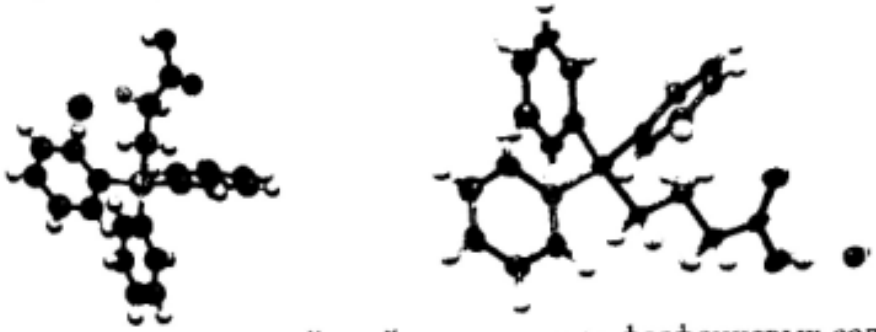
Второй способ получения карбоксилатных фосфабетаинов основан на обработке четвертичных солей фосфония раствором щелочи или гидрокарбоната натрия. Этим способом, возможно получить бетаины, содержащие большое количество CH_2 звеньев.

На первом этапе нами были синтезированы фосфониевые соли на основе трифенилфосфина и галогенкарбоновых кислот.

$$Ph_3P + Hlg(CH_2)nCOOH \longrightarrow \underset{\textbf{1-8}}{[Ph_3\overset{\oplus}{P}(CH_2)n\,COOH]\,Hlg^{\ominus}} \xrightarrow[-NaHlg]{NaOH} \underset{\textbf{9-11}}{Ph_3\overset{\oplus}{P}(CH_2)nCOO^{\ominus}}$$

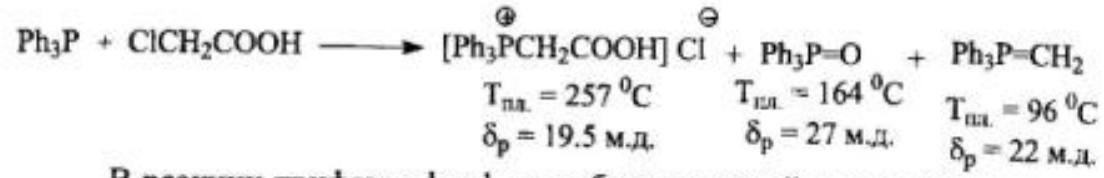
Hlg – Cl, Br; n = 1, 2, 3, 4;

Состав и строение полученных фосфониевых солей **1-8** (см. рисунок) доказан комплексом спектральных методов, для двух соединений удалось провести рентгеноструктурный анализ.



Геометрия элементарной ячейки кристаллов фосфониевых солей

Интересно протекают реакции трифенилфосфина с галогенуксусными кислотами. Так, при взаимодействии трифенилфосфина с хлоруксусной кислотой нами были выделены помимо фосфониевой соли в фильтрате реакционной смеси еще два продукта: трифенилфосфин оксид и соответствующий алкилиденфосфоран.



В реакции трифенилфосфина с бромуксусной кислотой нами также были выделены несколько продуктов реакции, однако, помимо описанных выше соединений, был получен кристаллический продукт с $T_{пл.}$ = 137 °C и δ_P = 40 м.д., который нам охарактеризовать в настоящее время не удалось.

При обработке фосфониевых солей с n = 2-4 раствором гидроксида натрия, образуются соответствующие карбоксилатные фосфабетаины **9-11**. Однако, выход продуктов небольшой от 30 до 50 %.

Фосфабетаины **9** и **10** (n = 2, 3) были синтезированы нами с высоким выходом в реакции присоединения трифенилфосфина к непредельным кислотам, в то время как фосфабетаин **11** (n = 4) ранее в литературе описан не был.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИФЕНИЛАРСИНА С ГАЛОГЕНКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Аксунова А.Ф., Романов С.Р., Бахтиярова Ю.В.
Казанский федеральный университет
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18

С целью синтезировать новые арсониевые соли и бетаины мы вовлекли в реакции галогенкарбоновые кислоты с трифениларсином. Реакции протекают при нагревании в течение 25-40 часов. Реакции с бромкарбоновыми кислотами протекают быстрее. В результате взаимодействия образуются соответствующие арсониевые соли, строение которых доказано различными спектральными методами, такими как: ИК и ЯМР ^{1}H, ^{13}C и ^{31}P спектроскопиями. Для всех соединений был сделан элементный анализ. Кроме того, все полученные арсониевые соли показали положительный результат на пробу Бельштейна.

Обработка четвертичных солей арсония раствором гидроксида натрия приводит к соответствующим бетаинам. Строение полученных карбоксилатных арсенобетаинов доказано комплексом спектральных методов.

$$Ph_3As + Hlg(CH_2)_nCOOH \longrightarrow \left[Ph_3\overset{\oplus}{As}(CH_2)_nCOOH\right]\overset{\ominus}{Hlg} \xrightarrow[-\,HHlg]{NaOH} Ph_3\overset{\ominus}{As}(CH_2)_nCOO^{\ominus}$$

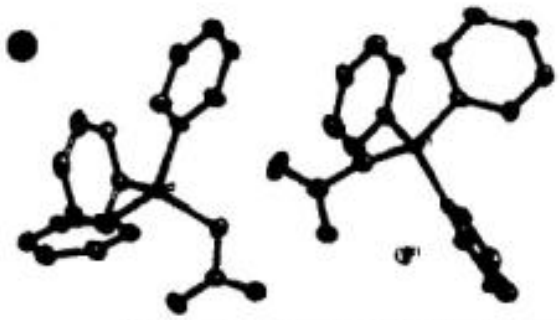
n = 1, 2, 3, 4
Hlg = Cl, Br

Арсенобетаины имеют высокие температуры плавления, иногда более 300 °С. По данным термографического исследования (ДСК-ТГ) арсенобетаина с n = 1, при температуре 131 °С происходит выделение одной молекулы воды и наблюдается эндоэффект. Однако, даже при температуре выше 400 °С деструкции вещества не происходит.

Кроме того, в результате исследования были изучены прямые реакции между трифениларсином и непредельными карбоновыми кислотами (акриловая, малеиновая и итаконовая). Несмотря на то, что подобные реакции с трифенилфосфином протекают достаточно быстро, аналогичные реакции с трифениларсином не дают результата.

Реакции с бромкарбоновыми кислотами протекают быстрее и с большим выходом, чем таковые с хлоркарбоновыми кислотами. Четвертичные соли арсония с n = 1-3 растворимы в воде и нерастворимы в диэтиловом эфире, а арсониевая соль и бетаин с n=4 уже в воде не растворяются.

Для двух соединений выполнен рентгеноструктурный анализ (см. рисунок).



Геометрия элементарной ячейки кристалла карбоксиметилентрифениларсония хлорида и α-трифениларсенобетаина

В результате исследования мы пришли к выводу, что соответствующие арсенобетаины возможно синтезировать, лишь при обработке арсониевых солей растворами либо щелочи, либо гидрокарбонатами щелочных металлов. Однако, выход продуктов реакции очень мал от 25% до 40%.

Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н.Ельцина
Институт естественных наук

XXV РОССИЙСКАЯ МОЛОДЕЖНАЯ НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
• ЕКАТЕРИНБУРГ •
1 15 18 8 2 | 44 | Ru | 101,07 | $4d^7 5s^1$ | РУТЕНИЙ
УрФУ 2015
ПРОБЛЕМЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ХИМИИ

ГРАМОТА

награждается

Аксунова Альфия Фаритовна

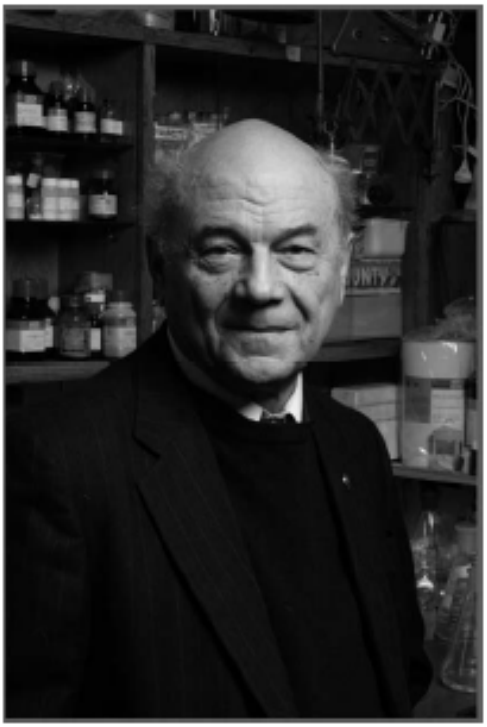
(г. Казань)

За доклад на XXV Российской молодёжной конференции
«Проблемы теоретической и экспериментальной химии»

В. А. Черепанов
Председатель Оргкомитета конференции, д.х.н., проф., заместитель директора ИЕН УрФУ

Т. В. Терзиян
Ответственный секретарь Оргкомитета, к.х.н., доцент ИЕН УрФУ

Екатеринбург, 22-24 апреля 2015 г.



Гололобов Юрий Григорьевич
(02.09.1930 г. – 25.06.2015 г.)

Гололобов Юрий Григорьевич – украинский и российский химик-органик в области органической и элементоорганической химии, член-корреспондент Национальной академии наук Украины.

В 1953 году закончил Московский химико-технологический институт имени Д. И. Менделеева, обучался в аспирантуре московского Института органической химии и технологии. В период 1970–1981 годов работал в Институте органической химии Академии наук Украинской ССР. Начиная с 1981 года, биография Ю. Г. Гололобова прочно связана с Институтом элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова.

Ю. Г. Гололобов является автором более 400 научных публикаций, в том числе 20 обзоров, монографии «Сульфенилхлориды» (совместно с Н. И. Гусарем) и 132 авторских свидетельств на изобретения и патенты. Его работы легли в основу разработки путей синтеза физиологически активных соединений: Р-винилхолинов, нитроиндолов и индолинов, Р-1,4-бенздиазепинов, карбаматов, холиновых производных, O(S)-виниловых эфиров кислот фосфора. Он создал мономерную химию цианакрилатов, обнаружил 1,3-C→N-перегруппировку амидов в карбаматы, описал новые гетероциклизации и перегруппировки в ряду имидов и илидов фосфора, серы, азота и иода, а также новые реакции сульфенилхлоридов. Под его руководством подготовлено 30 кандидатов химических и технических наук.

С 1990 года Юрий Григорьевич входил в состав редакционной коллегии международного журнала Heteroatom Chemistry.

В этом году Юрию Григорьевичу Гололобову исполнилось бы 85 лет. Этой юбилейной дате посвящен настоящий выпуск Журнала общей химии, в котором собраны работы учеников, друзей и коллег Гололобова Юрия Григорьевича.

К 85-летию со дня рождения Ю. Г. Гололобова

УДК 547.481:546.183:548.737

СИНТЕЗ КАРБОКСИЛАТНЫХ АРСЕНОБЕТАИНОВ НА ОСНОВЕ (КАРБОКСИАЛКИЛ)ТРИФЕНИЛАРСОНИЙГАЛОГЕНИДОВ

© Ю. В. Бахтиярова, А. Ф. Аксунова, В. И. Галкин, И. В. Галкина*

Казанский (Приволжский) федеральный университет
Россия, 420008, Казань, ул. Кремлевская, 18; e-mail: vig54@mail.ru

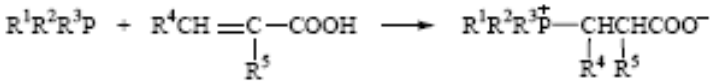
Установлено, что реакция трифениларсина с непредельными карбоновыми кислотами (акриловая, малеиновая и итаконовая), в отличие от соответствующих реакций карбоновых кислот с третичными фосфинами, не протекает и не приводит к образованию арсенобетаинов. Однако при взаимодействии третичных арсинов с галокенкарбоновыми кислотами образуются соответствующие четвертичные соли арсония, при дегидрогалогенировании которых с количественным выходом выделяются целевые карбоксилатные арсенобетаины, структура которых установлена комплексом химических, физических и физико-химических методов исследования. Изучена антибактериальная активность синтезированных соединений.

Ключевые слова: арсенобетаин, непредельная карбоновая кислота, четвертичная соль арсония.

На сегодняшний день простейший карбоксилатный бетаин мышьяка – 2-(триметиларсонио)ацетат – является основным органическим мышьяксодержащим компонентом в различных биологических объектах, особенно морской биоты, и на его долю приходится 95% от общего содержания органического мышьяка в природе, а выделен он из самых разнообразных биологических объектов: водорослей, беспозвоночных, морских и пресноводных ракообразных и рыб [1–3] и даже из некоторых видов грибов и лишайников [4, 5]. Важно отметить, что природный арсенобетаин, содержащийся в морепродуктах, обладает очень низкой токсичностью (10 г/кг) [3].

Первые сообщения о синтезе бетаинов мышьяка и фосфора появились в начале 20 века [6, 7]. Настоящее исследование посвящено синтезу новых биологически активных соединений на основе мышьяка и изучению комплексом современных химических, физических и физико-химических методов структуры новых арсенобетаинов и арсониевых солей.

Ранее нами были описаны методы синтеза, результаты изучения строения и реакционной способности различных фосфабетаинов на основе третичных фосфинов и непредельных моно- и дикарбоновых кислот [8–17].

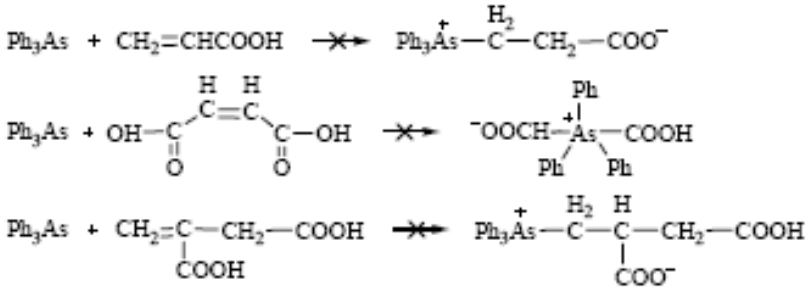


$R^1 = R^2 = R^3 = Ph, Bu, C_6H_{11}$; $R^4 = H, CH_3, Ph, COOH$; $R^5 = H, CH_3$.

В продолжение этих исследований представлялось интересным распространить их на ближайший аналог фосфора – мышьяк. С этой целью мы предприняли попытки вовлечь в реакции с рядом непредельных карбоновых кислот трифениларсин – мышьяковый аналог хорошо изученного ранее в

Поступило в Редакцию 10 августа 2015 г.

нашей группе трифенилфосфина [8–17]. В качестве непредельных карбоновых кислот на первом этапе исследования выбраны малеиновая, акриловая и итаконовая кислоты, так как в реакции с трифенилфосфином они проявили выраженную активность и продукты этих реакций – соответствующие фосфабетаины – были выделены и подробно охарактеризованы [8]. Можно было ожидать, что эти реакции достаточно легко будут протекать и с трифениларсином.



Однако, вопреки ожиданиям, никаких видимых признаков реакции упомянутых карбоновых кислот с трифениларсином в условиях, аналогичных реакциям с трифенилфосфином, не наблюдалось в течение длительного времени (3–4 месяца), хотя продолжительность подобных реакций с трифенилфосфином составляла от нескольких минут до нескольких часов. Это может быть связано либо с термодинамической нестабильностью соответствующих арсенобетаинов по сравнению с аналогичными фосфабетаинами, либо с существенно большим активационным барьером образования арсенобетаинов.

Согласно литературным данным [18–20], валентные углы CPC и CAsC заметно отличаются. Если у трифенилфосфина (рис. 1), по данным РСА [19, 20], углы CPC близки к 103°, то у трифениларсина (рис. 2) [18] валентные углы CAsC равны 99°. Таким образом, НЭП атома фосфора в третичных фосфинах ближе к тетраэдрической sp^3-гибридизации (108°), а НЭП трехвалентного мышьяка наполовину имеет *s*-характер (при чистом *s*-характере, т. е. p^3-гибридизации, валентные углы равны 90°).

Так как в бетаиновых структурах и атом фосфора, и атом мышьяка имеют чистую тетраэдрическую sp^3-конфигурацию (108°), то понятно, что атому фосфора требуется существенно меньше дополнительной энергии на регибридизацию, тогда как атом мышьяка неизбежно затратит заметно большую дополнительную энергию на изменение валентных углов в процессе реакции.

Следовательно, наблюдаемая в эксперименте инертность трифениларсина отнюдь не является следствием принципиальной невозможности соответствующих реакций, а обусловлена более высоким активационным барьером и, соответственно, существенно меньшей скоростью их протекания.

Два десятилетия назад были проведены исследования по синтезу, изучению структуры и химических свойств галоидных солей карбоксилатных трифениларсенобетаинов [21]. В настоящей работе мы также использовали эту уже известную методику синтеза.

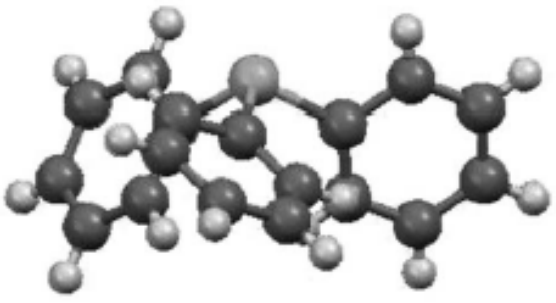


Рис. 1. Молекулярная структура трифенилфосфина.

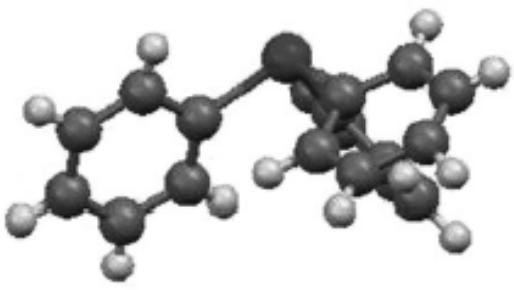


Рис. 2. Молекулярная структура трифениларсина.

$$Ph_3As + Hlg(CH_2)_nCOOH \longrightarrow \left[Ph_3\overset{+}{A}s(CH_2)_nCOOH\right]Hlg^- \xrightarrow[NaHlg]{NaOH} Ph_3\overset{+}{A}s(CH_2)_nCOO^-$$

n = 1, 2, 3, 4; Hlg = Cl, Br.

В исследуемые реакции с трифениларсином были введены ω-хлор- и бромкарбоновые кислоты.

$$Ph_3As + Hlg(CH_2)_nCOOH \longrightarrow [Ph_3\overset{+}{A}s(CH_2)_nCOOH]Hlg^-$$

1–7

n = 1 (**1**, **5**); 2 (**2**, **6**); 3 (**3**, **7**); 4 (**4**); Hlg = Cl (**1–4**), Br (**5–7**).

Реакции проводили сплавлением исходных веществ без растворителя при 100°C. Время реакций составляло от 25 до 50 ч. В разных реакциях выходы продуктов заметно отличались. В одном случае, в реакции трифениларсина с бромуксусной кислотой, выход соответствующей арсониевой соли **5** составил 89%, хотя для большинства реакций выход колебался в диапазоне 20–40%. Стоит отметить, что в реакциях с ω-хлоркарбоновыми кислотами выход продуктов **1–4** существенно меньше, чем в реакциях с ω-бромкарбоновыми кислотами. Увеличение времени синтеза до 50 ч существенно на выход реакции не влияет. Незначительно на выход реакции влияет увеличение температуры синтеза.

Строение всех четвертичных арсониевых солей доказано комплексом спектральных методов (ИК, ЯМР ^1H, ^{13}C спектроскопия). В табл. 1 приведены некоторые характеристики полученных арсониевых солей **1–7**. Все арсониевые соли давали положительный результат на наличие галогена по пробе Бейльштейна.

Полученные арсониевые соли **1–7** в дальнейшем были использованы для синтеза соответствующих арсенобетаинов **8–10**. Для этого хлор- (**1–3**) и бром- (**5–7**) арсониевые соли были обработаны 1 М. раствором NaOH. В результате реакции получены с высоким выходом соответствующие карбоксилатные арсенобетаины. Характеристики полученных продуктов приведены в табл. 2.

$$\underset{\mathbf{1}}{\left[Ph_3\overset{+}{A}s(CH_2)_2COOH\right]Cl^-} \xrightarrow[NaCl]{NaOH} \underset{\mathbf{8}}{Ph_3\overset{+}{A}sCH_2COO^- \cdot H_2O} \xleftarrow[NaBr]{NaOH} \underset{\mathbf{5}}{\left[Ph_3\overset{+}{A}s(CH_2)_2COOH\right]Br^-}$$

Таблица 1

Выходы, температуры плавления и данные ИК спектроскопии солей арсония **1–7**

№	Т. пл., °C	Время синтеза, ч	ν, см$^{-1}$			Выход, %
			ν(C=O)	ν(C–O)	β(COH)	
1	134	25	1700	1170	1270	27
2	158	48	1710	1160	1260	29
3	156	41	1700	1170	1270	33
4	Масло	31	1705	1150	1260	20
5	177	36	1730	1170	1255	89
6	172	31	1700	1180	1220	39
7	185	30	1705	1130	1310	40

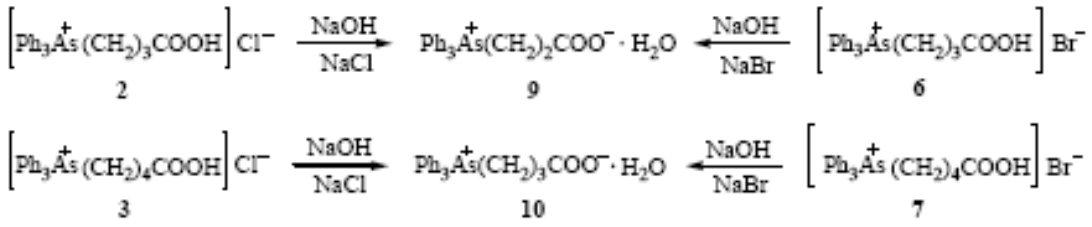


Таблица 2

Выходы, температуры плавления и данные ИК спектроскопии арсенобетаинов **8–10**

№	Т. пл., °C	$\nu_a(COO^-)$, $см^{-1}$	$\nu_м(COO^-)$, $см^{-1}$	ν(OH), $см^{-1}$	Выход, %
8а	121	1570	1360	3200	80
8б	119	1610	1380	3200	85
9а	131	1580	1370	3200	83
9б	129	1620	1390	3200	91
10а	211	1605	1380	3300	60
10б	209	1600	1370	3200	65

Строение всех полученных соединений доказано методами ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии. В ИК спектрах арсенобетаинов **8–10** исчезает полоса поглощения карбоксильной группы (1700–1710 $см^{-1}$) и появляется характеристическая полоса карбоксилатной группы в области 1570–1610 $см^{-1}$. В области 2800–3500 $см^{-1}$ регистрируется широкая полоса поглощения гидроксильной группы, свидетельствующая о наличии в кристаллической решетке молекул воды.

Следует отметить, что полученные из различных исходных галоидных солей (хлор- и бром-) арсенобетаины имели небольшие различия в температурах плавления (2°C), что связано, очевидно, с небольшими нюансами в содержании в кристаллической решетке гидратной воды.

Сам факт наличия в кристаллической решетке полученных карбоксилатных арсенобетаинов **8–10** молекулы воды однозначно подтверждается данными дифференциальной сканирующей калориметрии, совмещенной с термогравиметрией и масс-спектрометрией (ДСК-ТГ-МС). Так, например, в дериватограмме арсенобетаина **9а** (рис. 3) наблюдается ярко выраженный эндоэффект плавления с максимумом при 131°C с потерей массы 6%, что

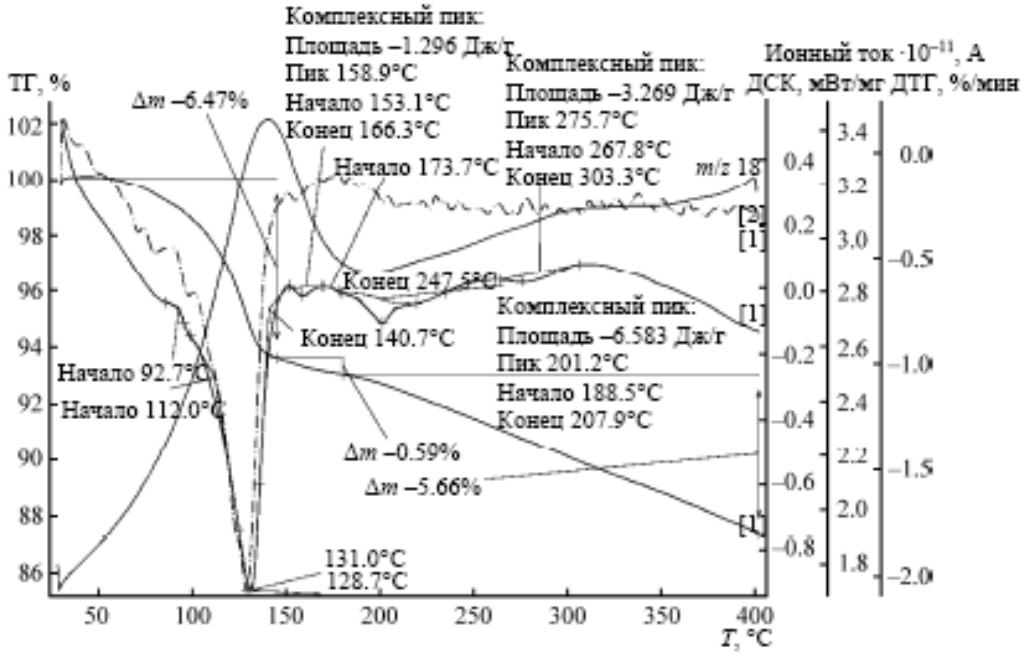


Рис. 3. ДСК-ТГ дериватограмма арсенобетаина **9а**.

как раз соответствует элиминированию одной молекулы воды. Тот факт, что арсенобетаин содержит в кристаллической решетке воду, хорошо согласуется как с нашими [10–12], так и с литературными данными [21], согласно которым, карбоксилатные бетаины склонны включать в кристаллическую решетку молекулы протонодонорных реагентов и растворителей. В данном случае на это указывают и ИК спектры полученных арсенобетаинов **8–10**. Таким образом, температура плавления соединения **9a** с максимумом 131°C относится к плавлению кристаллогидрата, а не самого бетаина. Подобная картина наблюдалась и для всех остальных арсенобетаинов.

Полученные соединения **1–10** прошли испытания на биологическую активность в отношении патогенной и условно патогенной микрофлоры человека и животных: *Staphylococcus aureus*, *Bacillus cereus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherihia coli*, *Proteus mirabilis*, *Aspergillus niger* и *Candida albicans*. Среди них высокой селективной антибактериальной активностью обладают соединения **7** и **8** в отношении культур *Bacillus cereus* и *Pseudomonas aeruginosa* соответственно. Эти соединения целесообразно рекомендовать для дальнейшего изучения в качестве лекарственных препаратов.

Таким образом, изученные реакции арсенирования позволяют вводить различные заместители к третичному атому мышьяка и получать соответствующие четвертичные соли арсония и карбоксилатные арсенобетаины на их основе, что открывает широкие возможности синтеза новых биологические активных веществ.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^{1}H, ^{13}C и ^{31}P ($CDCl_3$) регистрировали на приборе Bruker Avance-400. ИК спектры снимали на приборе IR Prestige-21 в диапазоне 400–3700 см$^{-1}$ в вазелиновом масле или жидкой пленке между пластинами KBr.

Термическую устойчивость изучали с использованием синхронного микротермоанализатора STA 449C Jupiter (Netzsch, Германия), сопряженного с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C Aeolos (Netzsch, Германия); скорость нагрева образца составляла 10град/мин в среде аргона.

(2-Карбоксиэтил)трифениларсонийхлорид (1). Смесь 1.5 г (0.0049 моль) трифениларсина и 0.47 г (0.0049 моль) монохлоруксусной кислоты сплавляли при 100°C в течение 25 ч. Затем реакционную смесь обрабатывали водой и непрореагировавший трифениларсин отфильтровывали. После удаления растворителя в вакууме получали кристаллический продукт белого цвета, который многократно промывали диэтиловым эфиром, перекристаллизовывали из смеси абсолютный этанол–диэтиловый эфир и сушили в вакууме. Выход 0.54 г (27.64%), белые порошок, т. пл. 134°C. Проба Бейльштейна положительна. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1170 с (C–O), 1270 ср (COH), 1700 с (COOH), 3500 ср (OH). Спектр ЯМР ^{1}H (D_2O), δ, м. д.: 4.06 с (2H, CH_2), 7.45–7.64 м (15H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (D_2O), δ_C, м. д.: 59.26 (CH_2), 121.75, 130.32, 132.49, 133.88 (Ph), 176.42 (COOH). Найдено, %: C 59.27; H 4.53; Cl 9.19. $C_{20}H_{18}AsClO_2$. Вычислено, %: C 59.92; H 4.49; Cl 8.86.

(3-Карбоксипропил)трифениларсонийхлорид (2) получали аналогично сплавлением 0.5 г (0.0016 моль) трифениларсина и 0.18 г (0.0016 моль) ω-хлорпропионовой кислоты при 100°C в течение 48 ч. Выход 0.197 г (29.78%), белый порошок, т. пл. 158°C. Проба Бейльштейна положительна. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1160 с (C–O), 1260 ср (COH), 1710 с (COOH), 3500 ср (OH). Спектр ЯМР ^{1}H (D_2O), δ, м. д.: 2.87 т (2H, $AsCH_2$, *J* 6.8 Гц), 3.51 т (2H, CH_2COOH, *J* 6.8 Гц) 7.56–7.75 м (15H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (D_2O), δ_C, м. д.: 20.06 ($AsCH_2$), 27.82 (CH_2COOH), 121.16, 130.42, 132.69, 133.98 (Ph), 176.47 (COOH). Найдено, %: C 59.94; H 4.55; Cl 8.39. $C_{21}H_{20}AsClO_2$. Вычислено, %: C 60.80; H 4.83; Cl 8.56.

(4-Карбоксибутил)трифениларсонийхлорид (3) получали аналогично сплавлением 0.5 г (0.0016 моль) трифениларсина и 0.2 г (0.0016 моль) ω-хлорбутановой кислоты при 100°C в течение 41 ч. Выход 0.235 г (33.57%), белый порошок, т. пл. 156°C. Проба Бейльштейна положительна. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1170 с (C–O), 1270 ср (COH), 1700 с (COOH), 3500 ср (OH). Спектр ЯМР ^{1}H (D_2O), δ, м. д.: 1.80 м (2H, $AsCH_2\underline{CH_2}$), 2.31 т (2H, $AsCH_2$, *J* 6.8 Гц) 3.48 т (2H, CH_2COOH, *J* 6.8 Гц), 7.37–7.54 м (15H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (D_2O), δ_C, м. д.: 21.86 ($AsCH_2\underline{CH_2}$), 32.43 ($AsCH_2$), 42.43 (CH_2COOH), 127.98, 128.53, 132.34, 139.79 (Ph), 178.35 (COOH). Найдено, %: C 61.04; H 4.95; Cl 8.21. $C_{22}H_{22}AsClO_2$. Вычислено, %: C 61.61; H 5.13; Cl 8.28.

(5-Карбоксипентил)трифениларсонийхлорид (4) получали аналогично сплавлением 0.5 г (0.0016 моль) трифениларсина и 0.22 г (0.0016 моль) ω-хлорпентановой кислоты при 100°C в течение 42 ч. Выход 0.197 г (33.71%), маслообразное вещество желтого цвета. Проба Бейльштейна положительна. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1150 с (C–O), 1260 ср (COH),

1705 с (COOH), 3500 ср (OH). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м. д.: 1.72–1.88 м (4H, $AsCH_2\underline{CH_2}\underline{CH_2}$), 2.37 т (2H, $AsCH_2$, *J* 7.0 Гц), 3.51 т (2H, CH2COOH, *J* 7.0 Гц), 7.25–7.45 м (15H, Ph), уш. с 11.10 (OH). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C, м. д.: 22.00 ($AsCH_2\underline{CH_2}$), 31.74 ($\underline{CH_2}CH_2COOH$), 33.23 (CH_2COOH), 44.43 ($AsCH_2$), 128.53, 128.73, 1332.79, 139.69 (Ph), 179.74 (COOH). Найдено, %: C 61.04; H 4.95; Cl 8.21. $C_{23}H_{24}AsClO_2$. Вычислено, %: C 62.13; H 5.40; Cl 7.99.

(2-Карбоксиэтил)трифениларсонийбромид (5). Смесь 0.5 г (0.0016 моль) трифениларсина и 0.23 г (0.0016 моль) монобромуксусной кислоты сплавляли при 100°C в течение 36 ч. Реакционную смесь обрабатывали диэтиловым эфиром, получили осадок бежевого цвета, который перекристаллизовывали из смеси ацетонитрила и диэтилового эфира. Выход 0.649 г (88.90%), т. пл. 177°C. Проба Бейльштейна положительна. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1170 с (C–O), 1255 ср (COH), 1700 с (COOH), 3500 ср (OH). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м. д.: 5.08 с (2H, CH_2), 7.55–7.70 м (15H, Ph), уш. с 9.08 (OH). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C, м. д.: 34.46 (CH_2), 121.21, 130.90, 132.90, 134.32 (Ph), 165.64 (COOH). Найдено, %: C 53.90; H 3.95; Cl 18.37. $C_{23}H_{24}AsBrO_2$. Вычислено, %: 53.93; H 4.04; Br 17.98.

(3-Карбоксипропил)трифениларсонийбромид (6). Смесь 0.7 г (0.0023 моль) трифениларсина и 0.36 г (0.0023 моль) ω-бромпропионовой кислоты сплавляли при 100°C в течение 36 ч. Реакционную смесь обрабатывали водой, непрореагировавший трифениларсин удаляли, растворитель отгоняли в вакууме. После удаления растворителя образовалось масло оранжевого цвета, которое отмывали диэтиловым эфиром, в результате образовался кристаллический продукт. Кристаллы многократно промывали диэтиловым эфиром, перекристаллизовывали из смеси абсолютный этанол–диэтиловый эфир и сушили в вакууме. Выход 0.42 г (29.78%), кристаллы бежевого цвета, т. пл. 172°C. Проба Бейльштейна положительна. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1180 с (C–O), 1220 ср (COH), 1700 с (COOH), 3500 ср (OH). Спектр ЯМР ^{1}H (D_2O), δ, м. д.: 2.85 т (2H, $AsCH_2$, *J* 7.1 Гц), 3.50 т (2H, CH_2COOH, *J* 7.1 Гц) 7.54–7.73 м (15H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (D_2O), δ_C, м. д.: 20.14 ($AsCH_2$), 27.88 (CH_2COOH), 121.37, 130.44, 132.69, 134.32 (Ph), 174.55 (COOH). Найдено, %: C 54.19; H 4.55; Br 18.39. $C_{21}H_{20}AsBrO_2$. Вычислено, %: C 54.90; H 4.58; Br 17.43.

(4-Карбоксибутил)трифениларсонийбромид (7). Смесь 0.7 г (0.0023 моль) трифениларсина и 0.39 г (0.0023 моль) ω-бромбутановой кислоты сплавляли при 100°C в течение 32 ч. Реакционную смесь обрабатывали водой, непрореагировавший трифениларсин отфильтровывали. После удаления растворителя в вакууме получено масло оранжевого цвета, которое обрабатывали диэтиловым эфиром, в результате образовался кристаллический продукт. Кристаллы многократно промывали диэтиловым эфиром, перекристаллизовывали из смеси абсолютный этанол–диэтиловый эфир и сушивали в вакууме. Выход 0.44 г (40%), кристаллы бежевого цвета, т. пл. 185°C. Проба Бейльштейна положительна. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1130 с (C–O), 1310 ср (COH), 1705 с (COOH), 3500 ср (OH). Спектр ЯМР ^{1}H (D_2O), δ, м. д.: 1.99 м (2H, $AsCH_2\underline{CH_2}$), 2.51 т (2H, $AsCH_2$, *J* 7.1 Гц), 3.34 т (2H, CH2COOH, *J* 7.1 Гц), 7.55–7.78 м (15H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (D_2O), δ_C, м. д.: 18.29 ($AsCH_2\underline{CH_2}$), 23.04 ($AsCH_2$), 33.77 (CH_2COOH), 120.62, 130.51, 132.67, 133.79 (Ph), 176.44 (COOH). Найдено, %: C 55.17; H 4.54; Br 16.18. $C_{22}H_{22}AsBrO_2$. Вычислено, %: C 55.81; H 4.65; Br 16.91.

2-(Трифениларсонио)ацетат (8а). К раствору 0.45 г (0.0011 моль) (2-карбоксиэтил)трифениларсонийхлорида **1** в 3 мл ацетонитрила добавляли 1.1 мл 1 М. спиртового раствора NaOH. Образовавшийся осадок NaCl отфильтровывали, растворитель отгоняли в вакууме. Образовавшийся продукт реакции перекристаллизовывали из смеси этиловый спирт–диэтиловый эфир. Выход 0.33 г (80%), порошок белого цвета, т. пл. 121°C. Проба Бейльштейна отрицательна. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1150 с (C–O), 1360 ср (COO^-), 1570 с (COO^-), 3200 ср (OH). Спектр ЯМР ^{1}H (D_2O), δ, м. д.: 2.64 с (2H, CH_2), 7.30–7.60 м (15H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (D_2O), δ_C, м. д.: 34.55 (CH_2), 121.94, 130.66, 131.92, 134.17 (Ph), 174.22 (COOH). Найдено, %: C 62.17; H 4.67. $C_{20}H_{17}AsO_2\times$ $\times H_2O$. Вычислено, %: C 62.83; H 4.97.

2-(Трифениларсонио)ацетат (8б) получали аналогично из 0.35 г (0.0008 моль) (2-карбоксиэтил)-трифениларсонийбромида **5** и 0.8 мл 1 М. спиртового раствора NaOH. Выход 0.24 г (85%), белый порошок, т. пл. 119°C. Проба Бейльштейна отрицательна. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1140 с (C–O), 1380 ср (COO^-), 1610 с (COO^-), 3200 ср (OH). Спектр ЯМР ^{1}H (D_2O), δ, м. д.: 2.68 с (2H, CH_2), 7.30–7.60 м (15H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (D_2O), δ_C, м. д.: 34.51 (CH_2), 122.44, 130.28, 133.50, 133.71 (Ph), 175.01 (COOH). Найдено, %: C 62.04; H 4.58. $C_{20}H_{17}AsO_2{\cdot}H_2O$. Вычислено, %: C 62.83; H 4.97.

3-(Трифениларсонио)пропаноат (9а) получали аналогично из 0.40 г (0.0010 моль) (3-карбоксипропил)трифениларсонийхлорида **2** и 1 мл 1 М. спирто-

вого раствора NaOH. Выход 0.32 г (83%), белый порошок, т. пл. 131°C. Проба Бейльштейна отрицательна. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1160 с (C–O), 1370 ср (COO^-), 1580 с (COO^-), 3200 ср (OH). Спектр ЯМР ^{1}H (D_2O), δ, м. д.: 2.57 т (2H, AsCH2, *J* 7.0 Гц), 3.44 т (2H, CH2COOH, *J* 7.0 Гц) 7.54–7.70 м (15H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (D_2O), δ_C, м. д.: 21.94 ($AsCH_2$), 30.30 (CH_2COOH), 122.17, 130.32, 132.69, 133.70 (Ph), 177.55 (COOH). Найдено, %: C 62.86; H 5.04. $C_{21}H_{19}AsO_2{\cdot}H_2O$. Вычислено, %: C 63.63; H 5.30.

3-(Трифениларсонио)пропаноат (9б) К раствору 0.40 г (0.0009 моль) (3-карбоксипропил)трифениларсониум бромида **6** в 3 мл ацетонитрила добавляли 0.9 мл спиртового раствора 1 M NaOH. Образовавшийся осадок NaBr отфильтровали. Растворитель отгоняли в вакууме. Образовавшийся продукт реакции перекристаллизовывали из смеси этиловый спирт–диэтиловый эфир. Выход 0.315 г (91%), белый порошок, т. пл. 129°C. Проба Бейльштейна отрицательная. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1155 с (C–O), 1390 ср (COO^-), 1620 с (COO^-), 3200 ср (OH). Спектр ЯМР ^{1}H (D_2O), δ, м. д.: 2.59 т (2H, $AsCH_2$, *J* 7.0 Гц), 3.39 т (2H, CH_2COOH, *J* 7.0 Гц) 7.50–7.68 м (15H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (D_2O), δ_C, м. д.: 22.07 ($AsCH_2$), 30.32 (CH_2COOH), 122.24, 130.22, 132.60, 133.60 (Ph), 177.84 (COOH). Найдено, %: C 63.17; H 5.15. $C_{21}H_{19}AsO_2{\cdot}H_2O$. Вычислено, %: C 63.63; H 5.30.

4-(Трифениларсонио)бутаноат (10а) получали аналогично из 0.40 г (0.0009 моль) (3-карбоксипропил)трифениларсонийхлорида **2** и 0.9 мл 1 M. спиртового раствора NaOH. Выход 0.23 г (60%), белый порошок, т. пл. 211°C. Проба Бейльштейна отрицательна. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1160 с (C–O), 1380 ср (COO^-), 1605 с (COO^-), 3200 ср (OH). Спектр ЯМР ^{1}H (D_2O), δ, м. д.: 1.84 м (2H, $AsCH_2\underline{CH_2}$), 2.55 т (2H, AsCH2, *J* 7.0 Гц), 3.40 т (2H, CH2COOH, *J* 7.0 Гц), 7.45–7.69 м (15H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (D_2O), δ_C, м. д.: 17.28 ($AsCH_2\underline{CH_2}$), 23.09 ($AsCH_2$), 30.89 (CH_2COOH), 121.54, 130.51, 132.65, 133.79 (Ph), 176.95 (COOH). Найдено, %: C 64.01; H 5.54. $C_{22}H_{21}AsO_2{\cdot}H_2O$. Вычислено, %: C 64.39; H 5.61.

4-(Трифениларсонио)бутаноат (10б) получали аналогично из 0.40 г (0.0008 моль) (4-карбоксибутил)трифениларсонийбромида **7** и 0.8 мл 1 M. спиртового раствора NaOH. Выход 0.225 г (65%), белый порошок, т. пл. 209°C. Проба Бейльштейна отрицательная. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1155 с (C–O), 1370 ср (COO^-), 1600 с (COO^-), 3200 ср (OH). Спектр ЯМР ^{1}H (D_2O), δ, м. д.: 1.87 м (2H, $AsCH_2\underline{CH_2}$), 2.54 т (2H, $AsCH_2$, *J* 7.0 Гц), 3.39 т (2H, CH2COOH, *J* 7.0 Гц), 7.50–7.70 м (15H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (D_2O), δ_C, м. д.: 17.22 ($AsCH_2\underline{CH_2}$), 23.05 ($AsCH_2$), 30.82 (CH_2COOH), 121.48, 130.45, 132.63, 133.76 (Ph), 177.01 (COOH). Найдено, %: C 63.87; H 5.28. $C_{22}H_{21}AsO_2{\cdot}H_2O$. Вычислено, %: C 64.39; H 5.61.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности.

Список литературы

[1] *Kaise N., Watanake Sh., Jtoh K.* // Talanta. 1985. Vol. 14. N 9. P. 1327. DOI: 10.1016/0045-6535(85)90153-5.

[2] *Lejkovec Z., Bajc Z., Doganoc Z.* // Talanta. 2004. Vol. 62. N 5. C. 931. DOI: 10.1016/j.talanta.2003.10.012.

[3] *Edmonds J.S., Francesconi K.A., Cannon J.R., Raston C.L., Skelton B.W., White A.H.* // Tetrahedron Lett. 1977. Vol. 18. N 18. P. 1543. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)93098-9.

[4] *Byrne A.R., Slejkovec Z., Stojve T.* // Appl. Organometal. Chem. 1995. Vol. 9. N 4. P. 305. DOI: 10.1002/aoc.590090403.

[5] *Mrak T., Slejkovec Z., Jeran Z.* // Talanta. 2006. Vol. 69. N 1. P. 251. DOI: 10.1016/j.talanta.2005.10.011.

[6] *Michaelis A.* // Lieb. Ann. 1902. Bd 321. S. 174. DOI: 10.1002/jlac.19023210202.

[7] *Michaelis A., Soden H.V.* // Lieb. Ann. 1885. Bd 229. S. 295. DOI: 10.1002/jlac.18852290304.

[8] *Бахтиярова Ю.В., Сагдиева Р.И., Галкина И.В., Галкин В.И., Черкасов Р.А., Криволапов Д.Б., Губайдуллин А.Т., Литвинов И.А.* // ЖОрХ. 2007. Т. 43. Вып. 2. С. 215; *Bakhtiyarova Yu.V., Sagdieva R.I., Galkina I.V., Galkin V.I., Cherkasov R.A., Krivolapov D.B., Gubaidullin A.T., Litvinov I.A.* // Russ. J. Org. Chem. 2007. Vol. 43. N 2. P. 207. DOI: 10.1134/S1070428007020091.

[9] *Galkin V.I., Bakhtiyarova Yu.V., Polezhaeva N.A., Cherkasov R.A., Krivolapov D.B., Gubaidullin A.T., Litvinov I.A.* // Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat Elem. 1999. Vol. 147. P. 91. DOI: 10.1080/10426509908053526.

[10] *Галкин В.И., Бахтиярова Ю.В., Полежаева Н.А., Галкина И.В., Черкасов Р.А., Криволапов Д.Б., Губайдуллин А.Т., Литвинов И.А.* // ЖОХ. 2002. Т. 72. Вып. 3. С. 404; *Galkin V.I., Bakhtiyarova Yu.V., Polezhaeva N.A., Galkina I.V., Cherkasov R.A., Krivolapov D.B., Gubaidullin A.T., Litvinov I.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2002. Vol. 72. N 3. P. 376. DOI: 10.1023/A:1015435432082.

[11] *Галкин В.И., Бахтиярова Ю.В., Полежаева Н.А., Галкина И.В., Черкасов Р.А., Криволапов Д.Б., Губайдуллин А.Т., Литвинов И.А.* // ЖОХ. 2002. Т. 72. Вып. 3. С. 412; *Galkin V.I., Bakhtiyarova Yu.V., Polezhaeva N.A., Galkina I.V., Cherkasov R.A., Krivolapov D.B., Gubaidullin A.T., Litvinov I.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2002. Vol. 72. N 3. P. 384. DOI: 10.1023/A:1015487416152.

[12] *Галкин В.И., Бахтиярова Ю.В., Сагдиева Р.И., Галкина И.В., Черкасов Р.А., Криволапов Д.Б., Губайдуллин А.Т., Литвинов И.А.* // ЖОХ. 2006. Т. 76. Вып. 3. С. 452; *Galkin V.I., Bakhtiyarova Yu.V., Sagdieva R.I., Galkina I.V., Cherkasov R.A., Krivolapov D.B., Gubaidullin A.T., Litvinov I.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2006. Vol. 76. N 3. P. 430. DOI: 10.1134/S1070363206030133.

[13] *Galkin V.I., Bakhtiyarova Yu.V., Sagdieva R.I., Galkina I.V., Cherkasov R.A.* // Heteroatom Chem. 2006. Vol. 17. N 6. P. 557. DOI: 10.1002/hc.20276.

[14] *Бахтиярова Ю.В., Сагдиева Р.И., Галкина И.В., Галкин В.И., Черкасов Р.А., Криволапов Д.Б., Губайдуллин А.Т., Литвинов И.А.* // ЖОрХ. 2007. Т. 43. Вып. 2. С. 215; *Bakhtiyarova Yu.V., Sagdieva R.I., Galkina I.V., Galkin V.I., Cherkasov R.A., Krivolapov D.B., Gubaidullin A.T., Litvinov I.A.* // Russ. J. Org. Chem. 2007. Vol. 43. N 2. P. 207. DOI: 10.1134/S1070428007020091.

[15] *Галкин В.И., Мальцев Д.Б., Собанов А.А., Горохов В.Л., Бахтиярова Ю.В.* // Ученые записки Казанск. унив. Естественные науки. 2006. Т. 148. № 4. С. 8.

[16] *Бахтиярова Ю.В., Бондарь М.С., Галкина И.В., Галкин В.И.* // Ученые записки Казанск. унив. Естественные науки. 2008. Т. 150. № 1. С. 42.

[17] *Галкин В.И., Сапин А.В., Бахтиярова Ю.В., Собанов А.А.* // ЖОХ. 2009. Т. 79. Вып. 5. С. 747; *Galkin V.I., Salin A.V., Bakhtiyarova Yu.V., Sobanov A.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2009. Vol. 79. N 5. P. 919. DOI: 10.1134/S1070363209050090.

[18] *Sobolev A.N., Belsky V.K., Chernikova N.Yu., Akhmadulina F.Yu.* // J. Organomet. Chem. 1983. Vol. 244. N 2. P. 129. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)9893-0.

[19] *Dunne B.J., Dunne B.J., Orpen A.G.* // Acta Crystallogr. 1991. Vol. 47. N 12. P. 345. DOI: 10.1107/S010827019000508X.

[20] *Kooijman H.A, Spek A., Bommel K., Verboom W., Reinhoudt D.* // Acta Crystallogr. 1998. Vol. 54. N 11. P. 1695. DOI: 10.1107/S0108270198009305.

[21] *Гамаюрова В.С., Шулаева М.М., Сысоева М.А., Халитов Ф.Г.* // ЖОХ. 1997. Т. 67. Вып. 8. С 1301.

Казанский федеральный университет

Сборник тезисов

I Международной школы-конференции

студентов, аспирантов и молодых ученых

«Биомедицина, материалы и технологии XXI века»

(Казань, 25–28 ноября 2015 г.)

КАЗАНЬ
2015

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ АРСОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

Аксунова А.Ф., Романов С.Р., Бахтиярова Ю.В.

Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ, Казань, Россия

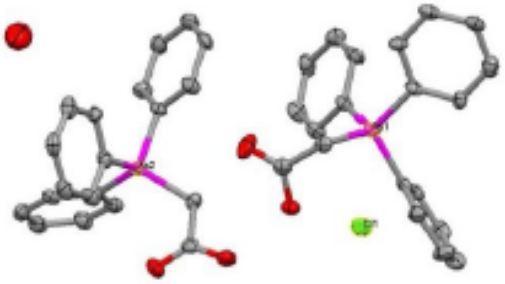
julbakh@mail.ru

С целью синтезировать новые арсониевые соли, мы вовлекли в реакции галогенкарбоновые кислоты и трифениларсин. Реакции протекают при нагревании в течение 25-40 часов. В результате взаимодействия образуются соответствующие арсониевые соли, строение которых доказано различными спектральными методами, такими как: ИК и ЯМР ^{1}H, ^{13}C спектроскопиями, ТГ ДСК. Для всех соединений был сделан элементный анализ.

$$Ph_3As + Hlg(CH_2)_nCOOH \longrightarrow [Ph_3\overset{\oplus}{As}(CH_2)_nCOOH]\overset{\ominus}{Hlg} \xrightarrow[-NaHlg]{NaOH} Ph_3\overset{\oplus}{As}(CH_2)_n\overset{\ominus}{COO}$$

n = 1, 2, 3, 4; Hlg = Cl, Br

Обработка четвертичных солей арсония раствором гидроксида натрия приводит к соответствующим бетаинам. Строение полученных карбоксилатных элементорганических бетаинов доказано комплексом спектральных методов.



Так же в результате исследования было показано, что прямая реакция между трифениларсином и непредельными карбоновыми кислотами (акриловая, малеиновая и итаконовая) не протекает.

Таблица 1. – Антимикотическая и бактерицидная активность арсониевых солей и бетаинов.

№	Соединение	Величина зоны задержки роста, d (мм)				
		E. coli	*Bacillus cereus*	*Ps. aeruginosa*	*S. aureus*	*Candida albicans*
1	$[Ph_3AsCH_2COOH]Br$	-	-	-	-	-
2	$[Ph_3AsCH_2COOH]Cl$	-	-	-	-	-
3	$[Ph_3As(CH_2)_2COOH]Br$	-	-	-	-	-
4	$[Ph_3As(CH_2)_3COOH]Br$	-	-	18	-	-
5	Ph_3AsCH_2COO	-	19	-	-	-

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИФЕНИЛФОСФИНА С БРОМУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

Романов С.Р., Аксунова А.И., Бахтиярова Ю.В.

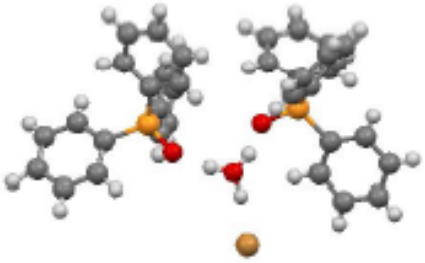
Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ, Казань, Россия

Julbakh@mail.ru

Реакции галогенкарбоновых кислот с третичными фосфинами обычно протекают с образованием четвертичных солей фосфония. Однако, аналогичная реакция трифенилфосфина с бромуксусной кислотой протекает несколько иначе и имеет существенные отличия.

$$Ph_3P + BrCH_2COOH \longrightarrow \underset{298^0C}{[Ph_3\overset{\oplus}{P}CH_2COOH]\overset{\ominus}{Br}} + \underset{96^0C}{Ph_3P{=}CH_2} + \underset{137^0C}{[Ph_3P{=}O]_2\,H_2O{*}HBr}$$

Взаимодействие трифенилфосфина с бромуксусной кислотой проводилось путем сплавления в отсутствии растворителя. При данных условиях нам удалось выделить и охарактеризовать три продукта реакции. Основным продуктом реакции является комплекс бистрифенилфосфиноксида с катионом гидроксония и анионом брома.



Структура всех соединений доказана различными спектральными методами, а также для комплекса фосфиноксида был проведен рентгеноструктурный анализ.

Таблица 1. – Характеристики продуктов реакции Ph_3P с бромуксусной кислотой.

Соединение	Цвет	Тпл, °С	ЯМР, δ_P, м.д	Проба Бельштейна	Выход, %
$[Ph_3P^+CH_2COOH]Br^-$	белый	300	19,5	+	10
$Ph_3P{=}CH_2$	оранжевый	96	22	-	5
$[Ph_3P{=}O]_2\,H_2O{*}HBr$	белый	137	40	+	85

Если проводить данную реакцию в среде ацетонитрила без нагревания, то образуются два продукта: фосфониевая соль 75 % и комплекс бисфосфиноксида 25 %.

$$Ph_3P + BrCH_2COOH \longrightarrow \underset{298^0C\ \ (75\%)}{[Ph_3\overset{\oplus}{P}CH_2COOH]\overset{\ominus}{Br}} + \underset{137^0C\quad (25\%)}{[Ph_3P{=}O]_2\,H_2O{*}HBr}$$

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

"КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ"

СЕРТИФИКАТ

подтверждает, что

Аксунова Альфия Рафаэлевна

принял(а) участие в I Международной школе-конференции
студентов, аспирантов и молодых ученых
«Биомедицина, материалы и технологии XXI века»

Председатель оргкомитета,
проректор по научной деятельности КФУ, профессор Д.К. Нургалиев

Казань, 25 - 28 ноября 2015