

АННОТИРОВАННЫЙ ОТЧЕТ

по годовому этапу научно-исследовательской работы №4.143.2014/К в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности за 2014 год

1. Тема: Разработка методов синтеза универсальных прекурсоров, билдинг-блоков и синтонов для получения элементов комплексной защиты человека от неблагоприятных биологических воздействий

2. Номер государственной регистрации: 114102040014

3. Руководитель: Кобраков Константин Иванович

4. Организация-исполнитель: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет дизайна и технологии»

5. Телефон руководителя: (495)955-35-58

6. Электронная почта руководителя: kobrakovk@mail.ru

7. Интернет-адрес (URL): www.mgudt.ru

8. Сроки проведения:

— начало: 18.07.2014

— окончание: 31.12.2014

9. Наименование годового этапа: Разработка методов синтеза полифункциональных карбо- и O,N-содержащих гетероциклических производных. Нарботка образцов для проведения испытаний и исследования их физико-химических свойств.

10. Плановое финансирование (рублей):

— проведения годового этапа: 4 200 000,00 руб.

— проведения работы по отчетный этап включительно: 4 200 000,00 руб.

11. Фактическое финансирование (рублей):

— проведения годового этапа: 4 200 000,00 руб.

— проведения работы по отчетный этап включительно: 4 200 000,00 руб.

12. Коды темы по ГРНТИ: 31.21.27 61.39.01 31.17.29

13. Приоритетное направление: Рациональное природопользование

14. Критическая технология: Технологии предупреждения и ликвидации чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера

15. Полученные научные и (или) научно технические результаты: В соответствии с календарным планом работы получены следующие научно-технические результаты. Проведен поиск в базах данных научно-технической информации и обобщены сведения о синтезе, химических свойствах и перспективных областях применения полифункциональных карбо- и O,N-содержащих гетероциклических органических соединений определенного строения. В соответствии с целью проводимой работы на отчетном этапе основные научные исследования были сконцентрированы на реакциях гетероциклизации 2,4,6-тригидрокситолуола (метилфлороглюцин, МФГ) с различными высокореакционноспособными карбонильными реагентами (сложные эфиры кетокислот, 2,4-карбонильные соединения, бета-кетонитрилы, салициловый альдегид и его производные) и

исследовали некоторые химические превращения полученных продуктов. В результате изученных взаимодействий разработаны методы синтеза и получены ряд соединений гетероциклического строения: 5,7-дигидрокси-4,8-диметилкумарин, 5,7-дигидрокси-4,8-диметил-6-карбоксикумарин, 5,7-дигидрокси-2,4,8-триметилхромен-пирилий хлорид, 1,3-дигидрокси-2-метилксантилий гидросульфат, 2-имино-4,8-диметил-3-фенил-2Н-хромен-5,7-диол, 3-(N,N-диметиламино)-6-метил-3Н-феноксазин-7,9-диол. Структура синтезированных соединений убедительно доказана с помощью современных физико-химических методов: элементного анализа, спектроскопии ЯМР (включая ее двумерные гетероядерные методики $\{^1\text{H}-^{13}\text{C}\}$ НМВС и измерение ЯЭО (NOE)), ИК-, УФ-спектроскопии, масс-спектрометрии. Установлено, что 5,7-дигидрокси-4,8-диметилкумарин вступает в реакцию азосочетания с солями арилдиазониев и найдены условия селективного получения моно- и бисазосоединений. Синтезированы и охарактеризованы семь неописанных ранее азопроизводных вышеуказанного кумарина. Впервые исследована реакция азосочетания 1,3-дигидрокси-2-метилксантилий гидросульфата с солями диазониев и получены соответствующие производные. С целью получения производных кумарина, перспективных для изучения их биологической активности, проведены реакции ацилирования 5,7-дигидрокси-4,8-диметилкумарина ангидридами уксусной, пропановой, 2-метилпропановой кислот, хлорангидридом бензойной кислоты и с высокими выходами получены соответствующие диацильные производные. Установлено, что 5,7-дигидрокси-4,8-диметил-6-карбоксикумарин в аналогичных условиях в реакцию ацилирования не вступает. Причиной обнаруженного факта, вероятно, является образование водородных связей между карбоксильной группой и находящимися в орто-положениях к ней гидроксигруппами. С целью изучения реакционной способности синтезированных гетероциклических соединений и получения их функциональных производных исследованы реакции бромирования 5,7-дигидрокси-4,8-диметилкумарина и 1,3-дигидрокси-2-метилксантилий гидросульфата и получены соответствующие моно- и дибромпроизводные. В соответствии с целями проводимого исследования осуществлен синтез 2,4,6-тригидрокси-3-метилбензойной кислоты. Изучены физико-химические свойства синтезированной кислоты и установлена её низкая термическая устойчивость, склонность к реакции декарбоксилирования; найдены условия проведения реакции азосочетания и получены образцы неизвестных ранее азопроизводных метилфлороглюцилкарбоновой кислоты. Также показано, что синтезированные азопроизводные легко подвергаются реакции декарбоксилирования, что позволяет селективно получать монопроизводные МФГ высокой степени чистоты. Разработанная схема, включающая стадии электрофильного замещения и последующего декарбоксилирования использована для синтеза монобром и мононитроазопроизводных МФГ.

16. Полученная научная и (или) научно-техническая продукция: Результаты, полученные в ходе работы опубликованы в виде двух статей в рецензируемых научно-технических журналах, доложены на трех международных научно-технических конференциях с опубликованием тезисов: 1. Синтез и исследование свойств гетероциклических производных метилфлороглюцина (МФГ) / Д.Н. Кузнецов, Бобылев С.С., Ручкина А.Г., Кобраков К.И. / Тезисы докладов Всероссийской молодежной конференции-школы с международным участием «Достижения и проблемы современной химии» 10-13 ноября 2014 г., Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский государственный университет с. 106 2. Текстильные материалы, модифицированные наноразмерными частицами серебра: научные основы и технология получения, практическое применение /Д.Н. Кузнецов, Кобраков К.И., Родионов В.И., Станкевич Г.С., Шарипов Ф.Э./ Материалы докладов Международной научно-технической конференции «Инновационные технологии в текстильной и легкой промышленности» 26-27 ноября 2014 г. г. Витебск, "Витебский государственный технологический университет" с. 313 3. Синтез полифункциональных органических модификаторов для получения тек-стильных материалов со специальными свойствами / Д.Н. Кузнецов, Кобраков К.И., Родионов В.И. / Материалы докладов VI Международной конференции молодых ученых "ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ СЕГОДНЯ" InterCYS-2014. 23-25 Сентября 2014 г., Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский государственный университет. с. 53 Получено 28 неописанных ранее соединений, содержащих в структуре молекулы фрагмент МФГ. Для 20 синтезированных соединений сформирован пакет спектральных характеристик. Подготовлены образцы соединений для проведения испытаний на

биологическую активность, изучения комплексообразующих, флуоресцентных и колористических свойств.

17. Ключевые слова и словосочетания, характеризующие результаты (продукцию): полифункциональные карбо- и O,N-гетероциклические соединения, 5,7-дигидроксикумарины, 2,4,6-тригидрокситолуол, бензаннелированные производные пирана, гетероциклизация, декарбоксилирование, бромирование, ацилирование, азосочетание

18. Наличие аналога для сопоставления результатов (продукции): Ближайшими аналогами полученных продуктов являются продукты циклоконденсации 1,3-дигидроксибензола (резорцина) и 1,3,5-дигидроксибензола (флороглюцина). Полученные в ходе выполнения настоящей работы результаты и продукты являются новыми, т.к. использованный в ходе исследования химический реагент (метилфлоглюцин) ранее для этих целей не использовался.

19. Преимущества полученных результатов (продукции) по сравнению с результатами аналогичных отечественных или зарубежных НИР:

- а) по новизне: отдельные результаты не новы
- б) по широте применения: на межотраслевом уровне
- в) в области получения новых знаний: в области создания новых материалов, продуктов, процессов, устройств, услуг, систем, методов, технологий (для экспериментальной разработки)

20. Степень готовности полученных результатов к практическому использованию (для прикладного научного исследования и экспериментальной разработки): выполнен экспериментальный образец (установки, методики, системы, программы и т.д.)

21. Предполагаемое использование результатов и продукции: Полученные соединения предполагается использовать в качестве: - образцов для проведения биологических испытаний с целью поиска эффективных химико-фармацевтических препаратов, препаратов, обеспечивающих защиту различных материалов от биоразрушений; - объектов для изучения зависимости «структура-свойство»; - образцов для изучения реакций комплексообразования с ионами и наноразмерными частицами металлов и разработки веществ и материалов с высокими сорбционными свойствами. Полученные результаты будут использованы при планировании развития работ по изучению химических и прикладных свойств моно- и полиядерных полифенолов, при разработке проектов по использованию химического потенциала 2,4,6-тринитротолуола (тротила), извлеченного из снятых с вооружения боеприпасов а также проектов по созданию материалов, обеспечивающих защиту человека от нежелательных биовоздействий.

22. Форма представления результатов: Полученные результаты будут представлены в виде соответствующих отчетов, содержащих методики синтеза полученных соединений, результаты биологических и технологических испытаний, таблицы свойств и т.д. Статьи в ведущих научно-технических журналах, тезисы докладов, сделанных на научно-технических конференциях различного уровня. Образцы 26 неописанных ранее полифункциональных органических соединений, охарактеризованные современными физико-химическими методами и подготовленные для биологических испытаний и исследований в качестве органических лигандов.

23. Использование результатов в учебном процессе: использование в преподавании существующих дисциплин

24. Предполагаемое развитие исследований: В соответствии с календарным планом работы на следующем этапе синтезированные соединения пройдут испытания на биологическую активность, а также будет изучено методом спектрофотометрического титрования их взаимодействие с ионами и наноразмерными частицами металлов. По результатам вышеуказанных работ будет осуществлен синтез модифицированных соединений с целью поиска более эффективных биологически активных соединений и более эффективных комплексонов.

25. Количество сотрудников, принимавших участие в выполнении работы и указанных в научно-технических отчетах в качестве исполнителей приведено в приложении №1

26. Библиографический список публикаций, отражающих результаты научно-исследовательской работы приведен в приложении №2

Ректор Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего профессионального образования
«Московский государственный университет
дизайна и технологии»

(подпись)

В.С. Белгородский

М.П.

Руководитель проекта

(подпись)

К. И. Кобраков