

нений. Окислительный и восстановительный потенциалы соединений в ацетонитриле были определены при помощи циклической вольтамперометрии (ЦВА). Для всех соединений мы наблюдали один окислительный и один восстановительный пик. Для определения  $\Delta E_g$  были сняты УФ-спектры рассматриваемых соединений, в которых наблюдается один максимум поглощения в области 375–385 нм.

Из-за E,Z-изомерии соединений в растворе определение энергий граничных орбиталей индивидуально E- и Z- изомера физико-химическими методами в значительной степени затруднено. Поэтому нами были проведены квантово-химические расчеты энергий молекулярных орбиталей для каждого изомера в газовой фазе с использованием методов DFT в базисе G 6-31(d,p). Сопоставление экспериментальных данных с расчетными показало лучшую сходимость с результатами полученных при помощи ЦВА.

Таким образом, в данной работе нами были определены значения  $\Delta E_g$  различными методами, а также изучены окислительно-восстановительные свойства. [2,4,5-триоксопирролидин-3-илиден]-4-оксо-1,3-тиазолидин-5-илиденовых систем с учетом влияния изомерии.

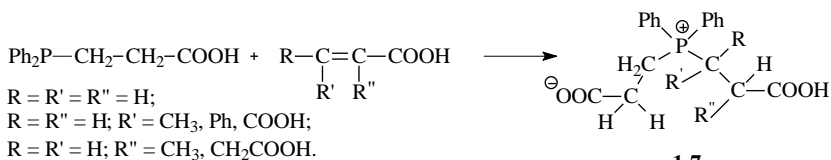
1. Schade A., Menzel R., Görls H. et al. // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 2, № 6. P. 498–503.
2. Naumov P., Kowalik J., Solntsev K.M. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132, № 16. P. 5845–5857.
3. Baryshnikov G.V., Minaev B.F., Minaeva V.A. et al. // J. Struct. Chem. 2012. V. 53, № 3. P. 428–435.

## **РЕАКЦИИ 3-(ДИФЕНИЛФОСФИНО)ПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ**

*Гарифуллина Ю.Р., Миннуллин Р.Р., Бахтиярова Ю.В.*

Казанский федеральный университет  
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18

В настоящей работе мы провели реакции 3-(дифенилфосфино)пропионовой кислоты с различными непредельными кислотами: монокарбоновые - акриловая, метакриловая, кротоновая, коричная; дикарбоновые – итаконовая, малеиновая, фумаровая.



1-7

Реакции протекают легко, при комнатной температуре, с образованием кристаллических продуктов. Строение полученных продуктов доказано комплексом спектральных методов: ИК, ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  спектроскопиями. Состав образующихся ди- и трикарбоксилатных фосфабетайнов доказан элементным анализом.

Характеристика полученных фосфабетайнов на основе  
3-(дифенилфосфино)пропионовой и непредельных карбоновых кислот

	Кислоты	ИК, $\nu \text{ см}^{-1}$ COO <sup>-</sup> , COOH	ЯМР $^{31}\text{P}$ , м.д.	Тпл., $^{\circ}\text{C}$
1	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOH}$	1680	28.4	221
2	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$	1620, 1680	27.1	79
3	$\text{CH}_3-\text{HC}=\text{CH}-\text{COOH}$	1640, 1680	33.5	165- 172
4	$\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	1620, 1700	31.2	193
5	<i>цис</i> – $\text{HOOC}-\text{HC}=\text{CH}-\text{COOH}$	1560, 1690	28.7	80
6	<i>транс</i> – $\text{HOOC}-\text{HC}=\text{CH}-\text{COOH}$	1690	28.8	217.5
7	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{COOH})\text{H}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	1550, 1700	27	122

Продукт **1** имеет симметричное строение относительно фосфониового центра. Исходя из ИК спектра, в области  $1600-1700 \text{ см}^{-1}$  имеется одна уширенная полоса поглощения  $1680 \text{ см}^{-1}$ . Следовательно, продукт реакции не содержит карбоксилатной группы в чистом виде. Скорее всего, отрицательный заряд делокализован по двум карбоксильным группам двух соседних молекул. Единственный протон равноудален от кислородов карбоксильных групп. Данный дикарбоксилатный бетаин очень устойчив и со временем не декарбоксилируется, в то время как большинство цвиттер-ионов **2,3,5,7** с течением времени отщепляют  $\text{CO}_2$ .

Интересно отметить, что малеиновая и фумаровая кислоты по разному ведут себя в реакции нуклеофильного присоединения с трифенилфосфином. В случае с фумаровой кислотой реакция приводит к образованию дикарбоксилатного бетаина **1**, очевидно в ходе реакции происходит декарбоксилирование. В свою очередь, малеиновая кислота в реакции с трифенилфосфином образует трикарбоксилатный бетаин **5** с

$T_{пл.} = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Данный бетаин **5** достаточно устойчив, однако, со временем все же претерпевает декарбоксилирование.

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

## РАЗРАБОТКА ПУТЕЙ СИНТЕЗА С- И N-ОКСИРАНИЛМЕТИЛ ЗАМЕЩЕННЫХ АЗОЛОВ

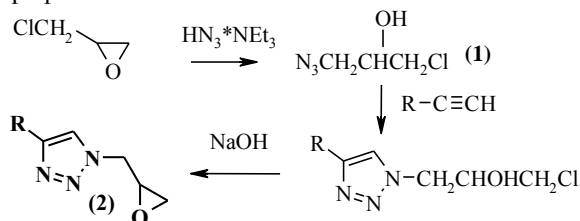
*Голобокова Т.В.*

Иркутский государственный университет  
664003, г. Иркутск, ул. К. Маркса, д. 1

Среди азолсодержащих высокомолекулярных соединений в настоящее время имеются достаточно скудные сведения о полимерных материалах, содержащих триазолил- и тетразолилэпоксидные звенья. Это связано, прежде всего, с трудностями получения азолов, несущих оксирановые циклы, которые в первую очередь обусловлены высокой реакционной способностью и, как следствие, множеством побочных реакций. В связи с этим разработка вариантов подхода к оксиранометильным производным азолов и оптимизация условий их получения является перспективным и важным направлением органической химии, развитие которого актуально в условиях современной динамически развивающейся науки.

В ходе выполнения работы были предложены и отработаны два принципиально разных пути формирования гетероциклических блоков, несущих оксиранилметильный фрагмент при атомах азота и углерода азольного цикла:

1. Циклоприсоединение 1-азидо-3-хлор-2-пропанола к ацетиленовым диполярофилам.



2. Алкилирование исходных NH-незамещенных азолов эпихлоргидрином с раскрытием оксиранового цикла.