

На правах рукописи

**Милевский Борис Георгиевич**

**Имины и гидразоны 4-гидрокси-3-  
формилкумарина: изомеризационные  
превращения, реакции гидрирования и  
фрагментации**

02.00.03 – органическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

**Москва – 2013 год**

Работа выполнена на кафедре органической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
Травень Валерий Федорович  
профессор кафедры органической химии  
Российского химико-технологического  
университета им. Д.И. Менделеева,

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор,  
Флид Виталий Рафаелович  
заведующий кафедрой физической химии  
Московского государственного университета  
тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова

доктор химических наук, профессор  
Вацадзе Сергей Зурабович  
профессор кафедры органической химии  
Химического факультета Московского государственного  
университета имени М.В. Ломоносова

Ведущая организация: Федеральное  
государственное бюджетное учреждение науки  
Институт элементоорганических соединений  
им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

Защита состоится 4 октября 2013 г. в 11 час. на заседании диссертационного совета Д 212.204.04 при РХТУ им. Д. И. Менделеева по адресу:  
125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9 в аудитории \_\_\_\_\_ .

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2013 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 212.204.04,  
кандидат химических наук

Кондратова Н. А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Имины и гидразоны 4-гидрокси-3-формилкумарина представляют значительный научный и практический интерес. Эти соединения относятся к производным  $\beta,\beta'$ -трикарбонильных соединений и отличаются особой склонностью к изомеризационным превращениям. Кроме способности находиться в различных таутомерных формах, для указанных соединений характерны и процессы изомеризации относительно C=N и C=C-связей. Структурная лабильность иминов и гидразонов 4-гидрокси-3-формилкумаринов делает их особенно перспективными в создании материалов молекулярной электроники и сенсорных технологий. Среди этих соединений известны флуоресцентные сенсоры на ионы металлов и фотохромные структуры. Они представляют определенный интерес также с точки зрения их потенциальной биологической активности.

В литературе отсутствуют надежные сведения об изомеризационных и сольватационных превращениях иминов и гидразонов 4-гидрокси-3-формилкумарина. В этой работе синтезированы различные имины и гидразоны кумаринового ряда. Методами спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , а также рентгеноструктурного анализа изучены их изомеризационные и сольватационные превращения. Оценены возможности функционализации и практического применения полученных соединений.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 12-03-90005-Бел\_а)\*.

**Цели работы.** Изучить строение, изомеризационные превращения и реакции гидрирования иминов 4-гидрокси-3-формилкумарина. Изучить строение гидразонов 4-гидрокси-3-формилкумарина. Синтезировать, изучить строение и сольватационные превращения гидразонов тиогидразидов оксаминовых кислот - производных 4-гидрокси-3-формилкумарина. Оценить перспективы практического применения иминов и гидразонов 4-гидрокси-3-формилкумарина.

---

\* Отдельные этапы работы выполнены в сотрудничестве с Лабораторией гетероциклических соединений ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН (зав. лаб., проф., д.х.н. Краюшкин М.М.).

**Научная новизна.** В работе впервые получены следующие результаты:

- установлено, что диимины 4-гидрокси-3-формилкумарина, так же как и моноимины, и в растворах, и в твёрдой фазе находятся в виде *E*- и *Z*-изомеров енаминных производных хроман-2,4-диона;
- найдено, что алкилимины 4-гидрокси-3-формилкумарина гладко восстанавливаются водородом на гетерогенных катализаторах до соответствующих алкиламинов; арилимины в тех же условиях подвергаются гидрогенолизу;
- установлено, что гидразоны 4-гидрокси-3-формилкумарина в растворах находятся в виде смеси соответствующих таутомерных форм 4-гидроксикумарина и хроман-2,4-диона;
- найдено, что кумариновый фрагмент в гидразонах тиогидразидов оксаминовых кислот – производных 4-гидрокси-3-формилкумарина находится в форме 4-гидроксикумарина или хроман-2,4-диона;
- установлено, что в отличие от гидразонов тиогидразидов оксаминовых кислот бензольного ряда аналогичные производные 4-гидрокси-3-формилкумарина в растворе диметилсульфоксида подвергаются фрагментации с образованием производных 1,3,4-тиадиазола и 4-гидроксикумарина.

**Практическая значимость.**

- изучен изомерный состав моно- и бисиминов, а также гидразонов 4-гидрокси-3-формилкумарина;
- разработан новый способ получения алкиламинометильных производных кумарина гидрированием водородом кетоенаминных форм алкилиминов 4-гидрокси-3-формилкумарина;
- найдено, что фунгитоксичность ряда гидразонов тиогидразидов оксаминовых кислот – производных 4-гидрокси-3-формилкумарина, в отношении фитопатогена *Rhizoctonia solani*, превосходит эталон – триадимефон;
- оценены константы устойчивости комплексов дииминов – производных 4-гидрокси-3-формилкумарина с ионами различных металлов;

- ряд полученных в работе производных 4-гидрокси-3-формилкумарина обладает выраженной фотохимической активностью.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались на следующих научно-технических мероприятиях: Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии «UCChT-2007», Москва; IX Всероссийская выставка научно-технического творчества молодежи, НТТМ-2009, Москва; Всероссийская конференция с элементами научной школы для молодежи «Актуальные проблемы органической химии» (2010 г.), Казань; Международный симпозиум «Advanced science in organic chemistry» (2010 г.), Мисхор, Крым; Вторая международная научная конференция «Новые направления в химии гетероциклических соединений» (2011 г.), Железноводск; 3<sup>rd</sup> International conference on heterocyclic chemistry (2011), Jaipur, Rajasthan, India; V Молодежная конференция ИОХ РАН (2012 г.), Москва; II Всероссийская научная конференция «Успехи синтеза и комплексообразования» (2012 г.), Москва; IV Международная конференция Российского химического общества им. Д. И. Менделеева «Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуктов» (2012 г.), Москва.

**Публикации результатов.** По теме диссертации опубликованы 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, 1 статья в сборнике «Успехи в химии и химической технологии» и 8 тезисов докладов на различных конференциях.

**Объем и структура диссертации.** Диссертационная работа изложена на 99 страницах машинописного текста и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения полученных результатов, экспериментальной части и выводов, содержит 11 таблиц, 14 рисунков, список цитируемой литературы из 160 наименований.

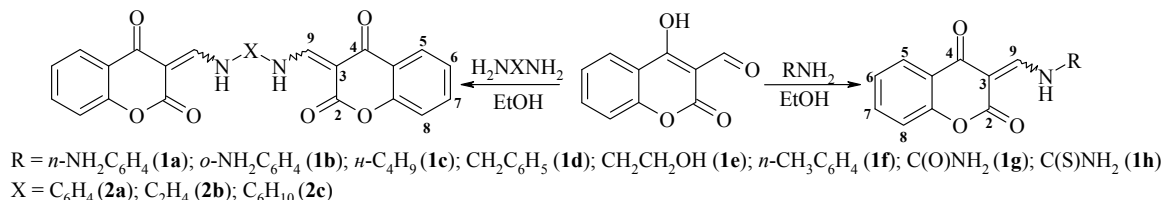
## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1. Синтез, строение моно- и дииминов 4-гидрокси-3-формилкумарина.

В настоящей работе мы изучили изомеризационные превращения как моноиминов 4-гидрокси-3-формилкумарина, так и продуктов его конденсации с различными диаминами. Для отнесения сигналов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  был применен метод двойного резонанса, а для определения конфигурации предпочтительного изомера измерены константы спин-спинового взаимодействия  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,

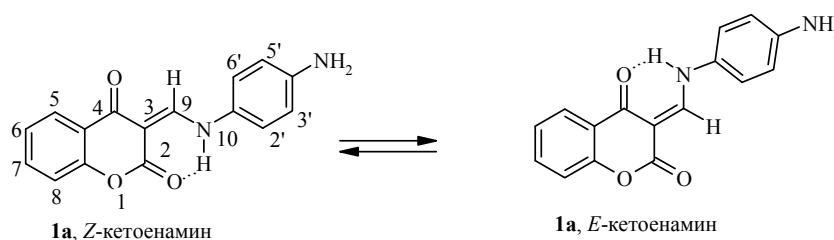
записанных в режиме без подавления спин-спинового взаимодействия с протонами. Установлено, что, все моно- и диимины 4-гидрокси-3-формилкумарина в растворе ДМСО-d<sub>6</sub> представляют собой смесь *Z*- и *E*-изомеров кетоенаминной формы.

Схема 1



Этот вывод основан на том, что NH-протоны енаминного фрагмента соединений **1a-h** в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H (рис. 1) имеют вид дублетов. В частности, для *Z*- и *E*-изомеров кетоенамина **1a** константы спин-спинового взаимодействия <sup>3</sup>J<sub>NH,CH</sub> найдены равными 14.8 и 13.5 Гц, соответственно, а химические сдвиги NH-протонов расположены в области слабого поля (δ<sub>NH</sub> 11.82 и 13.61 м.д., соответственно).

Схема 2



Более слабый сигнал отвечает *E*-изомеру, в котором NH-протон участвует в образовании сильной внутримолекулярной водородной связи с кислородом C(4)=O. В случае *Z*-изомера аналогичная связь с кислородом C(2)=O слабее (И.В. Иванов, В.Ф. Травень, 2011 г.), что уменьшает его вклад в равновесную смесь (27 и 73% для *Z*- и *E*-изомера соответственно).

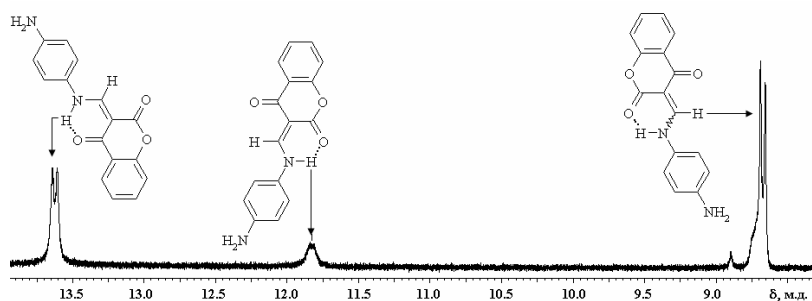
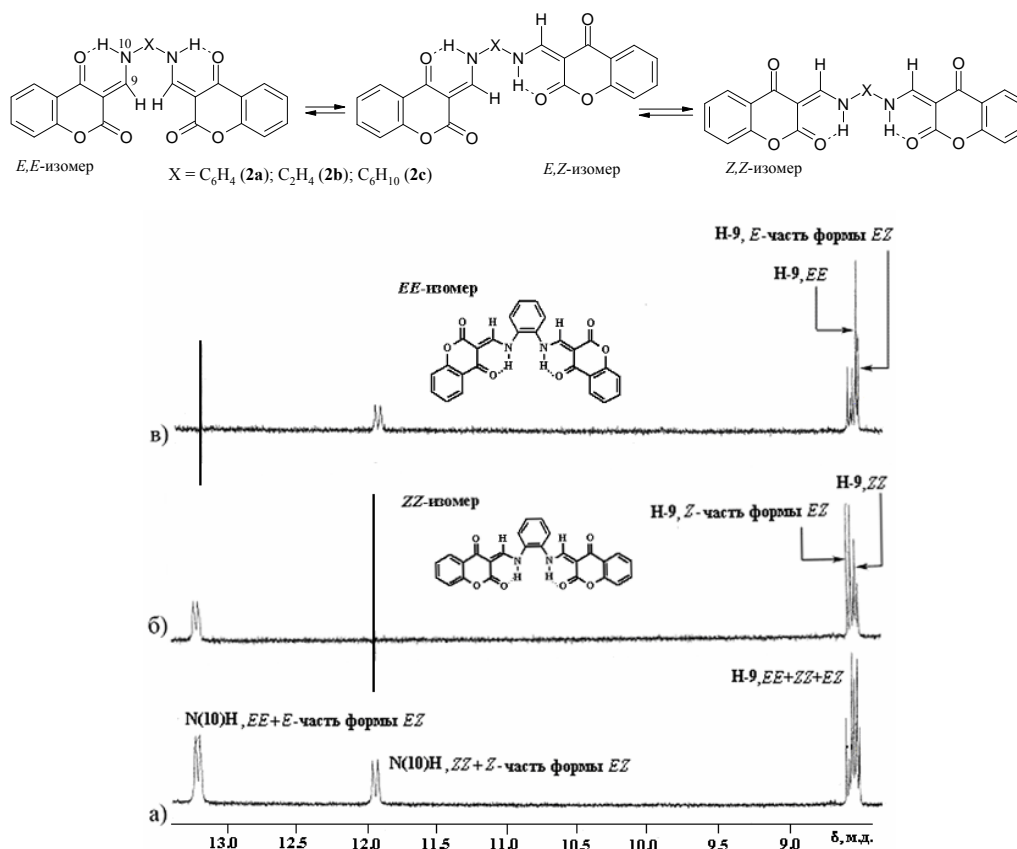


Рис. 1. Слабая часть ЯМР <sup>1</sup>H спектра соединения **1a** (растворитель ДМСО-d<sub>6</sub>).

Бисимины 4-гидрокси-3-формилкумарина также находятся в кетоенаминной

форме. Последовательная спин-спиновая развязка сигналов протонов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  (рис. 2) показала, что бискумаринилимины **2a-c** существуют в растворе в виде набора симметричных (*Z,Z*-, *E,E*-формы) и несимметричной *E,Z*-формы, которые находятся в равновесии:

Схема 4



**Рис. 2.** Слабопольная часть ЯМР  $^1\text{H}$  спектра соединения **2a** (а), эксперименты по двойному резонансу для N(10)H-протонов Z-конфигурации (б) и E-конфигурации (в) (растворитель ДМСО- $d_6$ ).

В согласии с этим, во всех ЯМР  $^1\text{H}$  спектрах бисиминов **2a-c** наблюдается взаимное расщепление сигналов протонов Н(9) и N(10)H. Для соединения **2a** обнаружено высокое содержание в равновесной смеси форм *E,E* и *E,Z* (соответственно 45 и 42%), а доля *Z,Z*-формы существенно меньше – 13%. В случае соединения **2b** содержание изомерных форм следующее: *E,E* – 60, *E,Z* – 31 и *Z,Z* – 9% (рис. 3): *E,E*-изомер становится значительно преобладающим в равновесной смеси кетоенаминных форм соединения **2b**.

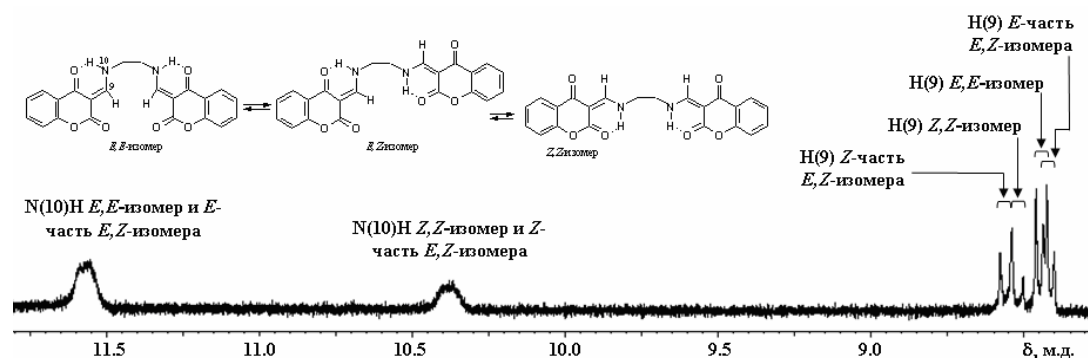


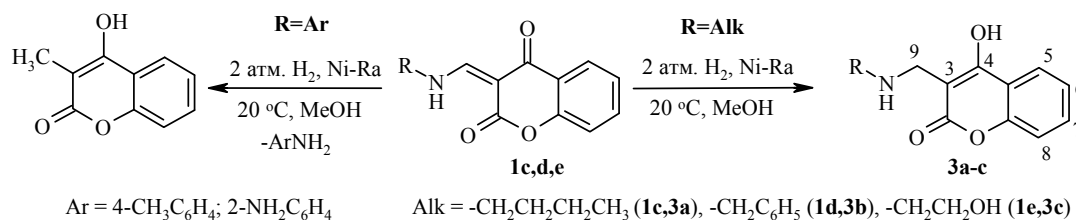
Рис. 3. Слабопольная часть ЯМР  $^1\text{H}$  спектра соединения **2b**.

## 2. Гидрирование енаминов 4-гидрокси-3-формилкумарина.

Данные о предпочтительной таутомерной форме иминов 4-гидрокси-3-формилкумарина в определенной мере подтверждаются найденными условиями их восстановления. Эта реакция представляет несомненный интерес, поскольку она расширяет возможности функционализации производных 4-гидроксикумаринов, а продукты гидрирования – 4-гидрокси-3-алкиламинометилкумарины относятся к группе потенциально биологически-активных соединений.

Применение соединений, обычно используемых для восстановления  $\text{C}=\text{N}$  связи, не привело к получению целевых аминотетильных производных. Этот факт, вероятнее всего, объясняется тем, что, как показано в разделе 1, в изученных нами имидах фактически отсутствует  $\text{C}=\text{N}$ -связь, а имеется  $\text{C}=\text{C}$ -связь, отвечающая кетоенаминной форме.

### Схема 5



И, действительно, в условиях гидрирования  $\text{C}=\text{C}$ -двойной связи - при применении газообразного водорода в присутствии гетерогенных катализаторов - целевые соединения **3a-c** были получены кетоенаминов **1c-e** – производных алифатических и жирноароматических аминов с выходом до 90% (схема 5).

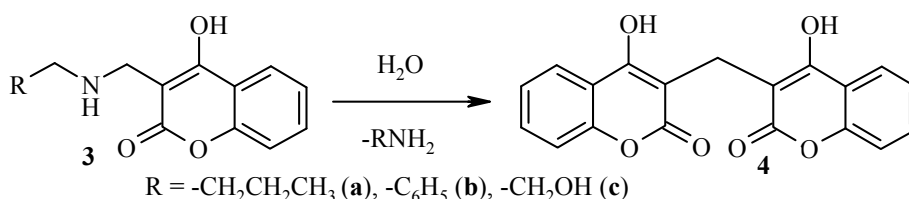
Гидрирование ароматических иминов (производных *m*-толуидина и *o*-фенилендиамина) приводит к их фрагментации с образованием 4-гидрокси-3-



метилкумарина и соответствующего амина.

Оказалось, что в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **3a-c**, записанных в ДМСО- $d_6$ , содержащем даже незначительную примесь воды, четко обнаруживаются сигналы продуктов их сольватационных превращений, прежде всего, дикумарола **4** и соответствующих аминов. Мы подробно изучили сольватационные превращения соединений **3a-c** – продуктов гидрирования алкилиминов 4-гидрокси-3-формилкумарина.

Схема 6

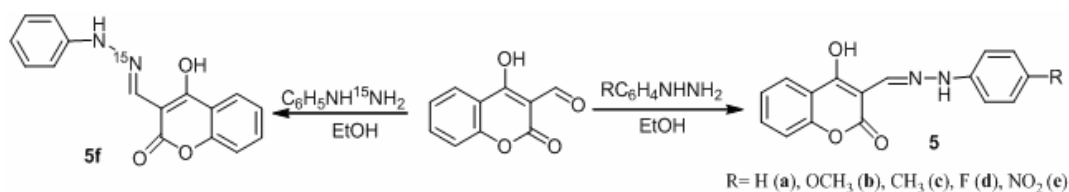


Среди продуктов сольватационного превращения аминотильных производных **3a-c** методами ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  (с применением методик АРТ, DEPT-135 и DEPT-45) обнаружены и другие соединения: 4-гидрокси-3-гидроксиметилкумарин, 4-гидроксикумарин, 3-метиленхроман-2,4-дион.

Хроматомасс-спектр раствора **3b** в диметилсульфоксиде, содержащем заведомо добавленную воду, позволил методом ион-детектирования идентифицировать: бензиламинотетилкумарин **3b** ( $m/z$  282), дикумарол **4** ( $m/z$  337), свободный бензиламин ( $m/z$  108) и 4-гидрокси-3-гидроксиметилкумарин ( $m/z$  193). Таким образом, можно предположить, что превращение соединения **3b** в дикумарол **4** протекает через стадию образования 4-гидрокси-3-гидроксиметилкумарина, из которого образуются как 4-гидроксикумарин, так и 3-метиленхроман-2,4-дион. В результате конденсации последних по типу 1,4-присоединения образуется 3-((4-гидрокси-2-оксо-2*H*-хромен-3-ил)метил)хроман-2,4-дион (дикумарол, **4**).

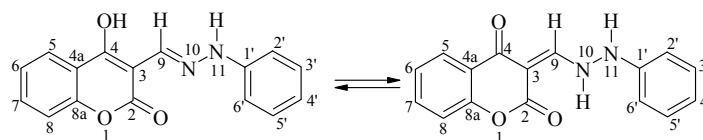
### 3. Строение гидразонов 4-гидрокси-3-формилкумарина.

Изомеризационные превращения гидразонов 4-гидрокси-3-формилкумарина ранее систематически также не были изучены. Мы получили гидразоны **5a-e** взаимодействием 4-гидрокси-3-формилкумарина с фенилгидразинами (схема 7).

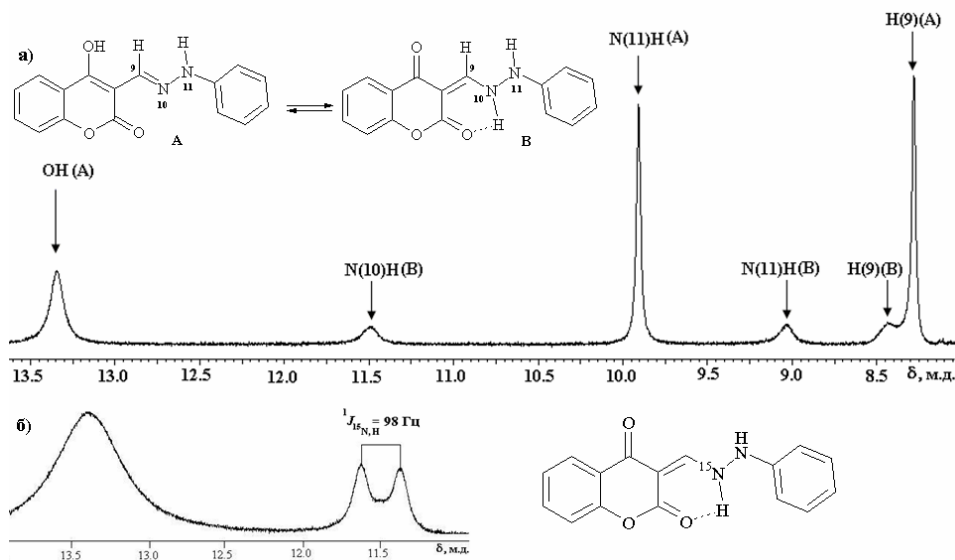


По данным спектров ЯМР <sup>1</sup>H, соединения **5a-e** в растворах ДМСО-d<sub>6</sub> находятся в виде смеси двух таутомерных форм – 4-гидроксикумарина **A** и 2,4-хромандиона **B**, причем преобладающей является форма **A**. Относительное содержание минорной формы **B** в растворе ДМСО-d<sub>6</sub> составляет 36%.

Таутомерная форма 4-гидроксикумарина **A** в спектре ЯМР <sup>1</sup>H в растворе ДМСО-d<sub>6</sub> характеризуется синглетом Н(9)-протона при 8.32 м.д., синглетом N(11)H-протона при 9.94 м.д. и уширенным сигналом 4-ОН-протона при 13.38 м.д.



Минорная таутомерная форма хроман-2,4-диона **B** в спектре раствора соединения **5a** в ДМСО-d<sub>6</sub> представлена сигналами протонов при 11.55 м.д. (уширенный сигнал, N(10)H), 9.09 м.д. (уширенный сигнал, N(11)H), 8.47 м.д. (уширенный сигнал, H(9)). Анализ ЯМР <sup>13</sup>C спектров, в том числе при помощи двумерных спектров НМРС, подтвердил предложенные структуры **A** и **B**.



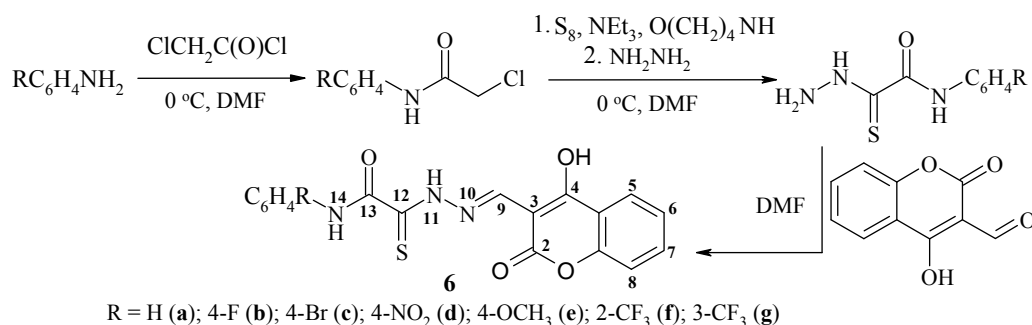
**Рис. 4.** Фрагмент ЯМР <sup>1</sup>H спектра соединения **5a** в ДМСО-d<sub>6</sub> (а), фрагмент ЯМР <sup>1</sup>H спектра соединения **5a**, обогащенного изотопом <sup>15</sup>N, в ДМСО-d<sub>6</sub> (б).

Для окончательного отнесения сигналов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  гидразонов **5a-e** мы синтезировали гидразон **5f**, в котором атом  $^{14}\text{N}(10)$  заменен на  $^{15}\text{N}(10)$ . Оказалось, что в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  (растворитель ДМСО- $d_6$ ) соединения **5f** сигнал при 11.55 м.д., который был предварительно отнесен протону N(10)H структуры **B** гидразонов 4-гидрокси-3-формилкумарина, расщепляется за счет спин-спинового взаимодействия с ядром  $^{15}\text{N}$  (КССВ  $^1J_{^{15}\text{N},\text{H}} = 98$  Гц), что подтверждает отнесение сигналов.

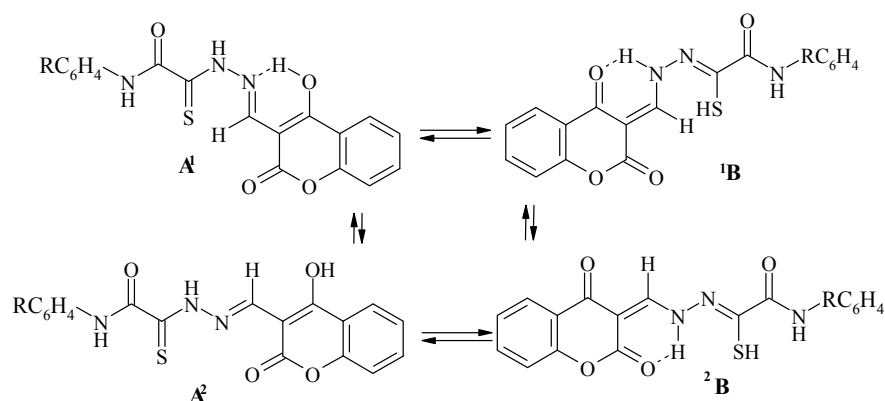
#### 4. Синтез и фрагментация гидразонов тиогидразидов оксаминовых кислот – производных 4-гидрокси-3-формилкумарина.

Результаты структурного изучения гидразонов **5a-e** позволили нам установить характер изомеризационных и сольватационных превращений более сложных структур – гидразонов тиогидразидов оксаминовых кислот – производных **6a-g**. Одновременное присутствие кумаринового и тиоамидного фрагментов в гидразонах тиогидразидов **6a-g** сообщает этим соединениям потенциальную возможность в 4-х наиболее вероятных, таутомерных формах: две формы, включающие фрагмент 4-гидроксикумарина – структуры **A<sup>1</sup>** и **A<sup>2</sup>**, и две формы с фрагментом хроман-2,4-диона – геометрические изомеры **B<sup>1</sup>** и **B<sup>2</sup>** (схема 10).

Схема 9

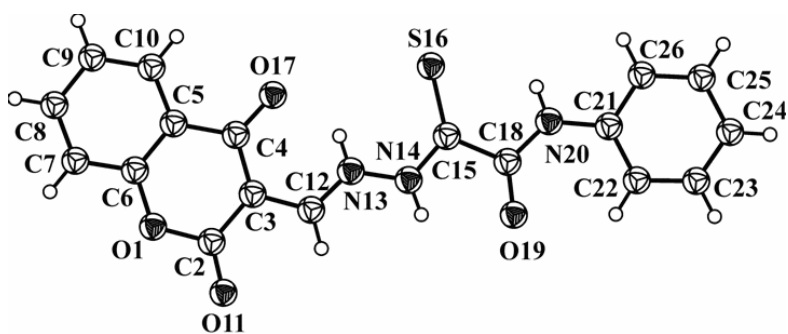


Следует отметить, что в зависимости от природы заместителя в бензольном кольце амидного фрагмента оказываются предпочтительными различные изомерные формы гидразонов тиогидразидов (схема 10). Так гидразон **6a** существует в растворе только в виде хроман-2,4-диона (изомеров **B<sup>1</sup>** и **B<sup>2</sup>**), соединения **6b,f** – исключительно в форме 4-гидроксикумарина (**A<sup>1</sup>** и **A<sup>2</sup>**), а гидразоны тиогидразидов **6c,d** – в виде смеси двух форм: 4-гидроксикумарина **A<sup>1</sup>** и хроман-2,4-диона **B<sup>1</sup>**, причем форма 4-гидрокси-2-хроманона является преобладающей (относительное содержание 60%).



Наиболее сложный спектр имеет соединение **6g**: присутствуют сигналы четырех таутомерных форм. Преобладающими являются сигналы форм **B<sup>1</sup>** и **B<sup>2</sup>** (относительное содержание 50 и 25%, соответственно). Суммарное содержание минорных таутомеров 4-гидрокси-2-хроманона, **A<sup>1</sup>** и **A<sup>2</sup>**, составляет 25%. В спектре соединения **6e** в ДМСО-*d*<sub>6</sub> сигналы протонов Н(9) и N(10)Н сильно уширены, что не позволило определить тип таутомерной формы.

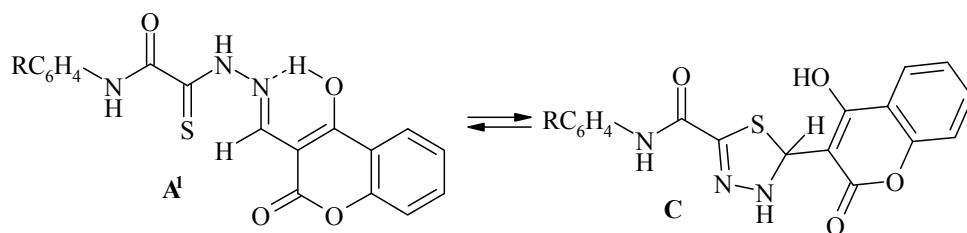
Если в растворах в ДМСО-*d*<sub>6</sub> присутствуют все четыре изомерные формы гидразонов **6a-g**, то в твердой фазе по данным рентгеноструктурного анализа эти соединения находятся в форме хроман-2,4-диона **B<sup>1</sup>** (рис. 5).



**Рис. 5.** Молекулярная структура и нумерация атомов *E*-кетоенгидразина **6a**. Для неводородных атомов показаны сферы атомных смещений 50% вероятности.

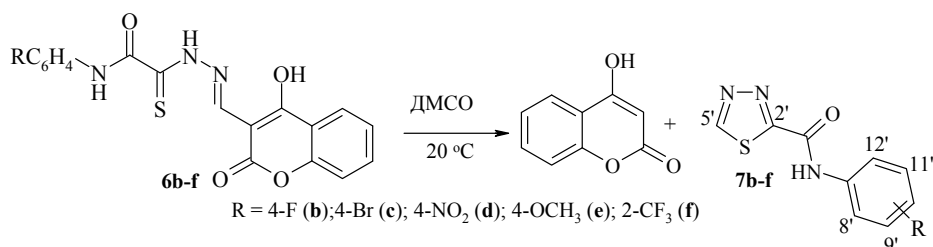
В спектрах ЯМР <sup>1</sup>Н гидразонов **6a-g** были зафиксированы сигналы циклического таутомера **C** (схема 11). В частности, в спектрах ЯМР <sup>1</sup>Н соединений **6f,g**, записанных в ацетоне-*d*<sub>6</sub>: синглет метинового протона тиадiazолинового цикла наблюдается при 6.66 (**6f**) и 6.58 м.д. (**6g**). В области слабого поля присутствуют соответствующие сигналы протона NHC(O) циклической формы при 9.06 (**6f**) и 9.08 м.д. (**6g**). Содержание циклических таутомеров составляет ~10 (**6f**) и 20% (**6g**).

Схема 11



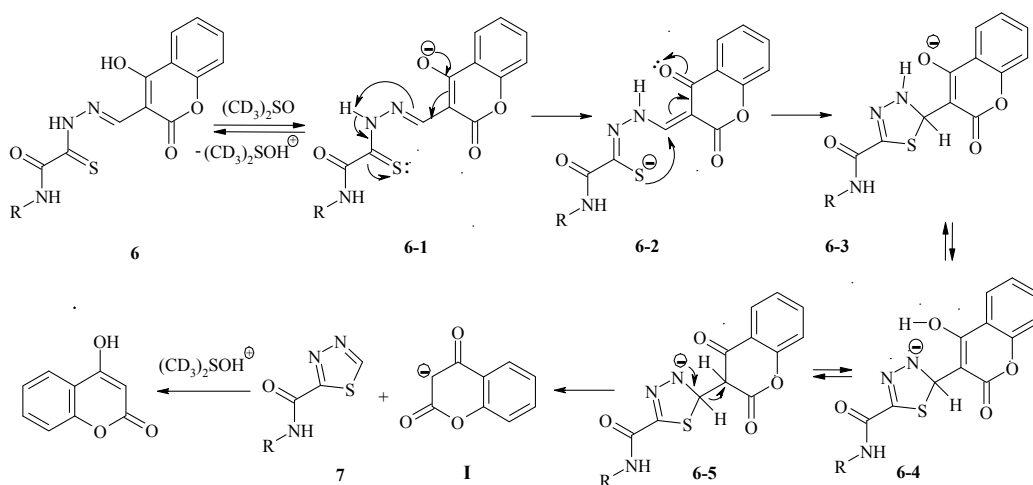
Мы установили, что в растворе ДМСО циклическая форма **C** для ряда гидразонов **6a-g** оказывается крайне неустойчивой, так что некоторые из этих гидразонов подвергаются фрагментации с образованием 4-гидроксикумарина и соответствующих *N*-(фенил)-1,3,4-тиадиазол-2-карбоксамидов **7b-f**.

Схема 12



Изомеризационные превращения, аналогичные описанным выше, наблюдаются и для гидразонов **6c,d,e**. Однако, сигналы 4-гидроксикумарина и соответствующего *N*-(фенил)-1,3,4-тиадиазол-2-карбоксамиды в случае гидразона **6a** не появляются и при длительном хранении раствора, а в растворе соединения **6g** этот процесс протекает крайне медленно – свыше трех месяцев.

Схема 13



Не исключено, что возможность протекающего при этом превращения обусловлена преобладанием формы 4-гидроксикумарина **A**, которая характерна для

соединений **6b-f**, и высокой стабильностью карбаниона **I**, который образуется в ходе фрагментации. На схеме 13 показан возможный путь фрагментации гидразонов **6b-f** до 1,3,4-тиадиазолов **7b-f** и 4-гидроксикумарина.

## 5. Потенциальные области практического применения полученных соединений.

### Биологическая активность.

В заключение нашей работы мы оценили возможности практического применения изученных нами иминов и гидразонов 4-гидрокси-3-формилкумарина.

Оказалось, что особенно высокие уровни прогнозируемой биологической активности по программе PASS имеют продукты восстановления кетоенаминов **1c,d,e** – алкиламинометильные производные кумарина **3a-c**: они показали активность не менее, чем к 30 биологическим мишеням с прогнозируемой фокальной активностью  $P_a > 0.7$ .

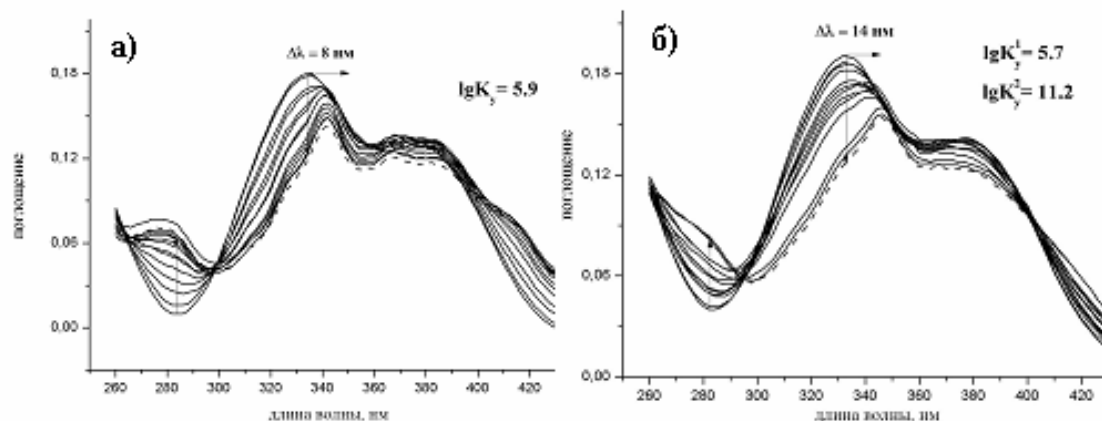
Биологическая активность некоторых соединений оценена экспериментально. В частности, соединения **3a-c** и **6f,g** были испытаны на фунгицидную активность. Наиболее высокую фунгитоксичность, превосходящую эталон триадимефон в отношении фитопатогена, *Rhizoctonia solani*, показал гидразон **6g**.

### Лигандные свойства соединений **2a-c**.

Мы изучили комплексообразующие свойства соединений **2a-c** по отношению к различным ионам металлов. Значительные изменения в электронных спектрах поглощения были обнаружены, в частности, для бисимины на основе *o*-фенилендиамина **2a** по отношению к ионам магния (рис. 6а) и цинка (рис. 6б). Пределы изменения концентраций лиганда и катиона составили соответственно  $1,76 \cdot 10^{-6} \div 1,74 \cdot 10^{-6}$  и  $2,0 \cdot 10^{-7} \div 1,38 \cdot 10^{-6}$  моль/л.

Мы оценили константы устойчивости комплексов лиганда **2a** с ионами металлов. Комплекс бисимины **2a** с  $Mg^{2+}$  имеет стехиометрию 1:1 (металл:лиганд) и константу устойчивости, равную  $\sim 10^6$ . Взаимодействие лиганда **2a** с ионами  $Zn^{2+}$  приводит к последовательному образованию комплексов со стехиометрией 1:1 и далее 2:1 (металл:лиганд): значения их констант устойчивости найдены равными  $\sim 10^6$  и  $10^{11}$  соответственно. Оценка кооперативности системы «лиганд **2a** – ионы цинка»

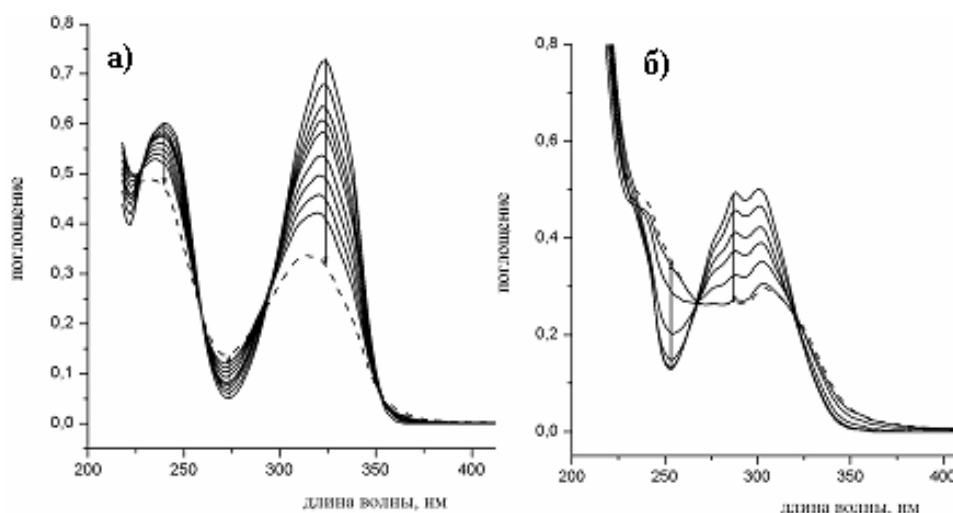
показывает, что введение первого катиона цинка облегчает дальнейшее комплексообразование.



**Рис. 6.** Электронные спектры поглощения раствора лиганда **2a** (ацетонитрил) при титровании перхлоратом магния (а) и нитратом цинка (б).

### Фотохимическая активность.

Установлено, что изученные соединения в условиях эксперимента претерпевают термически необратимые фототропные изменения, что может представлять интерес в создании новых сред для оптической записи информации. На рисунке 7 показаны изменения в электронных спектрах поглощения при облучении растворов 3-(бензиламино)метил)хроман-2,4-диона **1d** и 3-(бензиламино)метил)-4-гидроксикумарина **3b** в этаноле.



**Рис. 7.** Изменения в электронных спектрах поглощения при воздействии электромагнитного облучения. Рисунок (а) – соединение **1d** ( $2,0 \cdot 10^{-5}$  моль/л), (б) – соединение **3b** ( $3,1 \cdot 10^{-5}$  моль/л).

## Выводы

1. Диимины 4-гидрокси-3-формилкумарина, так же как и моноимины, и в растворах, и в твердой фазе находятся в виде *E*- и *Z*-изомеров енаминных производных 2,4-хромандиона.
2. Алкилимины 4-гидрокси-3-формилкумарина гладко восстанавливаются водородом на гетерогенных катализаторах до соответствующих алкиламинов; арилимины в тех же условиях подвергаются гидрогенолизу.
3. Гидразоны 4-гидрокси-3-формилкумарина в растворах находятся в виде смеси соответствующих таутомерных форм производных хроман-2,4-диона и 4-гидроксикумарина.
4. Кумариновый фрагмент в гидразонах тиогидразидов оксаминовых кислот - производных 4-гидрокси-3-формилкумарина находится в форме 4-гидроксикумарина или хроман-2,4-диона
5. В отличие от гидразонов тиогидразидов оксаминовых кислот бензольного ряда производные 4-гидрокси-3-формилкумарина в растворе диметилсульфоксида подвергаются фрагментации с образованием производных 1,3,4-тиадиазола и 4-гидроксикумарина.
6. Диимин – производное *o*-фенилендиамина и 4-гидрокси-3-формилкумарина образует устойчивые комплексы с ионами  $Mg^{2+}$  и  $Zn^{2+}$ .
7. Фунгитоксичность ряда гидразонов тиогидразидов превосходит в отношении фитопатогена, *Rhizoctonia solani*, эталон триадимефон.
8. Ряд полученных производных 4-гидрокси-3-формилкумарина обладает выраженной фотохимической активностью, претерпевая необратимые превращения при облучении.



**Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

1. Traven V. F., Ivanov I. V., Lebedev V. S., Milevskii B. G., Chibisova T. A., Solov'eva N. P., Polshakov V. I., Kazheva O. N., Alexandrov G. G., Dyachenko O. A. *Z/E(C=C)-isomerization of coumarin enamines induced by organic solvents.* // *Mendeleev Commun.* 2009. V. 19. P. 214-216;
2. Травень В. Ф., Иванов И. В., Лебедев В. С., Чибисова Т. А., Милевский Б. Г., Соловьева Н. П., Польшаков В. И., Александров Г. Г., Кажева О. Н., Дьяченко О. А. Индуцированная органическими растворителями *E/Z(C=C)*-изомеризация иминов 4-гидрокси-3-формилкумарина. // *Изв. АН, Сер. хим.* 2010. №8. С. 1565-1570;
3. Милевский Б. Г., Соловьева Н. П., Чибисова Т. А., Яровенко В. Н., Заякин Е. С., Чернышев В. В., Краюшкин М. М., Травень В. Ф. Синтез, строение и фрагментация гидразонов тиогидразидов оксаминовых кислот – производных 4-гидрокси-3-формилкумарина. // *Изв. АН, сер. хим.* 2012. №12. С. 2290-2300;
4. Милевский Б. Г., Чибисова Т. А., Соловьева Н. П., Анисимова О. С., Лебедев В. С., Иванов И. В., Травень В. Ф. Синтез и строение оснований Шиффа на основе 4-гидрокси-3-формилкумарина и диаминов. // *Химия гетероцикл. соединений.* 2012. №12 (546). С. 1903-1915;
5. Лебедев В. С., Иванов И. В., Милевский Б. Г., Чибисова Т. А., Травень В. Ф. Азометины на основе 4-гидрокси-3-формилкумарина. *Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр./ М: Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева.* 2007. Т. XXI. №6. С. 65-69;
6. Милевский Б. Г., Чибисова Т. А. Синтез и изучение строения и свойств иминов кумаринового ряда. IX Всероссийская выставка научно-технического творчества молодежи, НТТМ-2009: тез. докладов/ М: ВВЦ. 2009. Б-4;
7. Милевский Б. Г., Чибисова Т. А., Соловьёва Н. П., Анисимова О. С., Лебедев В. С., Иванов И. В., Травень В. Ф. Изучение структуры бис(2,4-диоксохромано-3-метилен)диаминов методом ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии. Всероссийская конференция с элементами научной школы для молодежи: сб. материалов/ Казань: КГТУ. 2010. С. 106;

8. Милевский Б. Г., Яровенко В. Н., Чибисова Т. А., Соловьёва Н. П., Краюшкин М. М., Травень В. Ф. Кумаринсодержащие гидразоны тиогидразидов оксаминовых кислот. Международный симпозиум «Advanced science in organic chemistry»: тез. докладов/ Мисхор. Крым. 2010. С–143;
9. Милевский Б. Г., Соловьёва Н. П., Сухоруков А. Ю., Чибисова Т. А., Травень В. Ф. Изучение реакции гидрирования енаминов 4-гидрокси-3-формилкумарина. Вторая международная конференция «Новые направления в химии гетероциклических соединений»: тез. докладов/ Железноводск. 2011. С. 188;
10. Chibisova T. A., Milevsky B. G., Solov'eva N. P., Sukhorukov A. Yu., Traven V. F. A transformation of nitrogen-containing derivatives of 3-formyl-4-hydroxycoumarin. 3<sup>rd</sup> International conference on heterocyclic chemistry: book of abstracts/ Jaipur. Rajasthan. India. 2011. POS 23;
11. Милевский Б. Г., Сухоруков А. Ю., Чибисова Т. А., Соловьёва Н. П., Травень В. Ф. Изучение реакции восстановления иминов 4-гидрокси-3-формилкумарина. V Молодежная конференция ИОХ РАН: сб. тезисов докладов/ М. 2012. С. 120;
12. Милевский Б. Г., Яровенко В. Н., Чибисова Т. А., Соловьёва Н. П., Краюшкин М. М., Травень В. Ф. Кумаринсодержащие гидразоны тиогидразидов оксаминовых кислот. II Всероссийская научная конференция «Успехи синтеза и комплексообразования»: тез. докладов/ М. 2012. Ч. 1. С. 141;
13. Милевский Б. Г., Лебедев В. С., Чибисова Т. А., Соловьёва Н. П., Травень В. Ф. Строение и свойства бисиминов на основе 4-гидрокси-3-формилкумарина. IV Международная конференция Российского химического общества им. Д. И. Менделеева «Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуктов»: тез. докладов/ М. 2012. Ч. 2. С. 115.

Заказ №

Объем п.л. Тираж 100 экз.  
Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева