

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ**  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
**КРАСНОЯРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**  
**им. В.П. АСТАФЬЕВА**  
(КГПУ им. В.П. Астафьева)

Факультет биологии, географии и химии  
Кафедра химии

**ТАЛДЫКИНА ДАРЬЯ СЕРГЕЕВНА**

**МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ**

Тема: Теоретическое и экспериментальное изучение карбонильных соединений в школьном курсе химии

Направление подготовки 44.04.01 "Педагогическое образование"

Магистерская программа "Естественнонаучное образование"

**ДОПУСКАЮ К ЗАЩИТЕ:**

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор Горностаев Л.М.

 20.05.2016

(дата, подпись)

Руководитель магистерской программы:

д.х.н., профессор Горностаев Л.М.

 20.05.2016

(дата, подпись)


Научный руководитель:

к.х.н., доцент Арнольд Е.В.

 20.05.2016

(дата, подпись)

Обучающийся: Талдыкина Д.С.

 20.05.2016

(дата, подпись)

Красноярск 2016

## Оглавление

Введение .....	3
Глава I Литературный обзор .....	6
1.1 Общий обзор хинонов и хиноидных соединений .....	6
1.2 Области применения хинонов и их производных, распространение, биологическая активность некоторых представителей .....	9
1.3 Синтез хинонов .....	13
1.3.1 Синтез хинонов окислением ариламинов .....	13
1.3.2 Синтез хинонов окислением аренов .....	14
1.4. Реакции нафтохинонов с N-нуклеофилами .....	14
1.4.1 Получение иминов .....	15
1.4.2 Получение ариламинопроизводных хинонмоноиминов .....	17
1.4.3 Оксимирование хинонов .....	21
1.5. Ацилирование нафтохиномонооксимов .....	24
Глава II. Методические аспекты изучения темы "карбонильные соединения" в школе .....	26
2.1 Программа элективного курса "Азбука химика-исследователя " .....	30
Глава III Обсуждение экспериментальных данных.....	41
Глава IV Экспериментальная часть.....	59
Заключение (выводы).....	63
Список использованных источников и литературы .....	64
Приложения .....	70

## **Введение**

**Тема:** Теоретическое и экспериментальное изучение карбонильных соединений в школьном курсе химии.

**Цель:** синтез и экспериментальное изучение полициклических карбонильных соединений в школьном курсе органической химии.

**Поставленные задачи:**

- Изучение специальной химической и психолого-педагогической литературы;
- Синтез новых полициклических соединений нафтохинонового ряда;
- Подтверждение структуры полученных веществ;
- Разработка программы элективного курса.

**Методы** исследования: анализ, синтез, моделирование, эксперимент, физико-химические методы анализа, методы статистической обработки данных.

**Актуальность:** Федеральный государственный образовательный стандарт среднего (полного) общего образования, утвержденный приказом Министерства Образования и Науки Российской Федерации от 17 мая 2012 г., в качестве нового образовательного результата предлагает совокупность личностных, метапредметных и предметных результатов освоения основной образовательной программы, а также устанавливает требования к результатам освоения школьных дисциплин. Вот некоторые требования к предметным результатам освоения углубленного курса химии в соответствии с ФГОС:

- сформированность умений исследовать свойства неорганических и органических веществ, объяснять закономерности протекания химических реакций, прогнозировать возможность их осуществления;
- владение основными методами научного познания, используемыми в химии: наблюдение, описание, измерение, эксперимент;
- умение обрабатывать, объяснять результаты проведённых опытов и

делать выводы;

- готовность и способность применять методы познания при решении практических задач;
- сформированность умения давать количественные оценки и проводить расчёты по химическим формулам и уравнениям;
- владение методами самостоятельного планирования и проведения химических экспериментов с соблюдением правил безопасной работы с веществами и лабораторным оборудованием;
- сформированность умений описания, анализа и оценки достоверности полученного результата;
- владение правилами техники безопасности при использовании химических веществ.

План работы министерства образования Красноярского края по приоритетным направлениям деятельности на 2016 год, утвержденный Министром образования Красноярского края С.И. Маковской 1 февраля 2016 года, показывает, что задачей №1 для министерства является повышение качества и доступности общего образования. Одним из направлений реализации данной задачи является развитие сети специализированных классов, в том числе путем обеспечения функционирования сети специализированных классов при взаимодействии с ВУЗами.

Изучение хинонов и их производных, интересно тем, что данный класс веществ обладает высокой реакционной способностью, что позволяет использовать их в качестве синтонов в органическом синтезе. Доказано, что полициклические карбонильные соединения обладают рядом ценных свойств и имеют практическую значимость [12-16].

На основании вышеизложенного можно заключить, что разработка и реализация программы взаимодействия "Школа-Университет", отражающая основные требования Федерального государственного образовательного

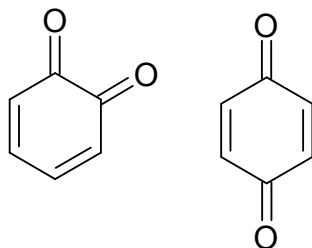


стандарта и соответствующая основным направлениям работы Министерства образования нашего края является действительно актуальным направлением педагогической деятельности.

# ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1. Общий обзор хинонов и хиноидных соединений

Под хинонами понимают циклические дикетоны, в молекулах которых карбонильные группы входят в систему сопряженных двойных связей шестичленного карбоцикла. В зависимости от взаиморасположения кетогрупп хиноны, в основном, делятся на 1,2- (1) и 1,4- (2) изомеры. 1,2-хиноны называют орто-изомерами, 1,4-хиноны – пара-изомерами:

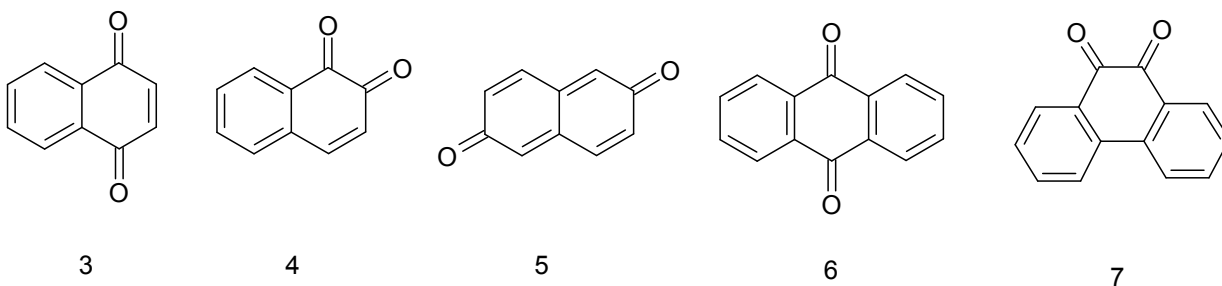


1

2

1,2-бензохинон 1,4-бензохинон  
(*o*-бензхинон) (*p*-бензхинон)

Отметим также, что хиноны могут состоять не только из одного (1-2), но и из двух, трех и большего числа карбоциклов (3-7):



3

4

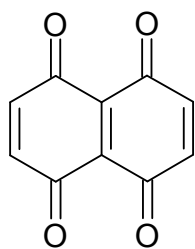
5

6

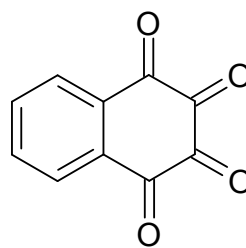
7

Двухциклические структуры относят к ряду нафтохинонов. Нафтохиноны — это класс хинонов, по своей структуре являющихся циклическими дикетонами, в молекулах которых кетогруппы входят в систему сопряженных двойных связей, а в основе молекулы лежит ядро нафталина. Из пяти теоретически возможных нафтохинонов известно только три: 1,4-, 1,2- и 2,6-нафтохиноны (3-5). Из них 2,6-нафтохинон малоустойчив, 1,2- и особенно 1,4-нафтохинон значительно более стабильны [1].

Известны также 1,4,5,8- и 1,2,3,4-нафтодихиноны:



8



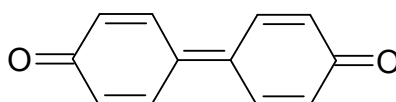
9

Трехциклические структуры составляют ряд антрахинонов и фенантренхинонов. Данные соединения также представляют собой циклические дикетоны, где функциональные группы образуют единую сопряженную систему с ядрами антрацена и фенантрена, лежащими в основе антрахинонов и фенантренхинонов соответственно.

Среди известных соединений ряда антрацена наиболее широкое применение получил 9,10-антрахинон (антрахинон) (6) привлекательный своей наибольшей стабильностью и простотой получения.

В ряду фенантрена практическое применение нашел 9,10-фенантренхинон (7) [2].

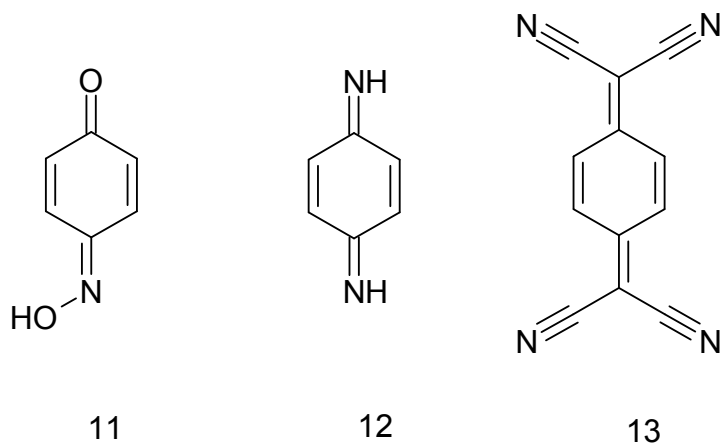
В приведенных структурах 3-9 карбоциклы конденсированы, однако к хинонам относят также такие вещества, хиноидные карбоциклы которых не конденсированы, а связаны между собой двойной связью:



10

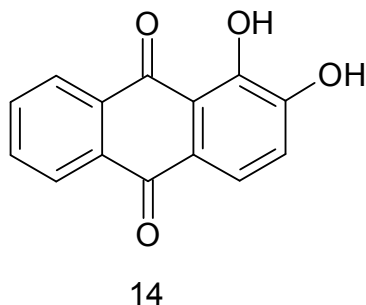
1,4-дифенохинон

Наряду с хинонами гексадиеновое расположение двойных связей характерно и для хиноидных соединений. В молекулах таких веществ вместо одной или обеих карбонильных групп могут присутствовать другие ненасыщенные фрагменты:



1,4-бензохинонмонооксим    1,4-бензохиндиимин    тетрацианохинондиметан

Весьма условно хиноны можно разделить на природные и синтетические. Условность такого деления заключается в том, что некоторые природные хиноны после обнаружения их практически важных свойств научились синтезировать из достаточно доступных предшественников в промышленных масштабах. Например, в 1869 году немецкие химики К. Гребе и К. Либерман впервые синтезировали ализарин (14) из антрацена (6). Ранее ализарин выделяли из корней марены красильной (*Rubiatinctorium*) и вывозили много веков в Европу из Китая и Индии.



ализарин (1,2-дигидроксиантрахинон)

Ализарин применялся в качестве красителя, а разработка синтетического пути к нему позволила снизить цену в сотни раз.

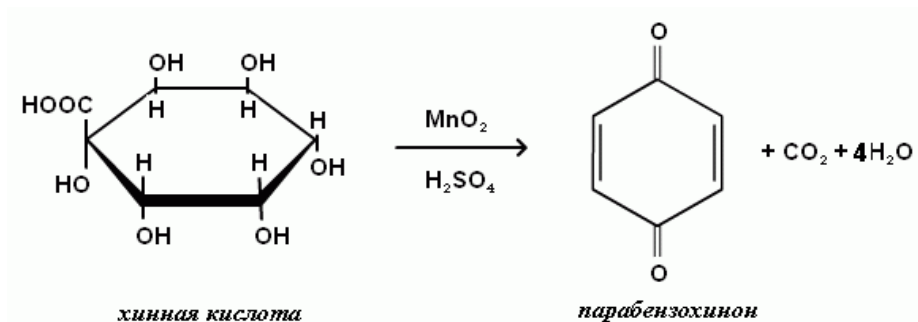
Очень часто хиноны присутствуют в природных источниках (растения, грибы, водоросли, насекомые, обитатели морей и океанов) в столь малых количествах, что их выделение оттуда требует огромных затрат. Например, из 500 кг мухоморов был выделен хинон красного цвета (мускаруфин) в количестве 0,85 г.

Ранее хиноны использовались только в качестве красителей, однако с

каждым годом обнаруживаются все новые и новые области практического применения хинонов.

К настоящему времени из природных источников выделено несколько тысяч хинонов, еще большее количество получено синтетическим путем.

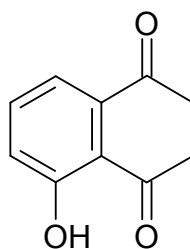
Первый синтез хинона осуществил русский химик А.А. Воскресенский в 1836 году. Работая в лаборатории Ю. Либиха (Германия), он получил 1,4-бензохинон окислением хинной кислоты  $MnO_2$  в серной кислоте:



Хинная кислота выделялась из коры хинного дерева. Индейцы племени кечуа называли кору этого дерева kina [17].

## 1.2. Области применения хинонов и их производных, распространение, биологическая активность некоторых представителей

Выделять нафтохиноны из растений в чистом виде начали в конце XIX века [48]. В 1856 г. из зелёной кожуры грецкого ореха впервые выделили юглон [7]:



15

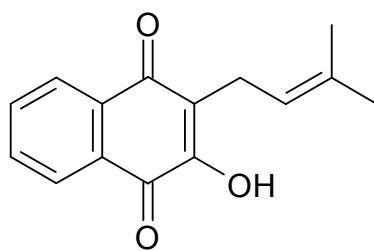
юглон (5-гидрокси-1,4-нафтохинон)

Юглон (15) был обнаружен в коже зелёного ореха в виде гликозида. Известен своими антисептическими, антиоксидантными, противоопухолевыми, общеукрепляющими свойствами.

Kuhara M. в 1878 г. выделил шиконин из воробейника краснокорневого в виде аморфного вещества.

Шиконин является 5,8-дигидрокси-3(1'-гидрокси-4-метилпент-3-енил)-1,4-нафтохиноном, получаемым биотехнологическим способом – в культуре клеток растений *Lithospermum erythrorhizon*, в связи с всемирным дефицитом природного сырья. В Японии в 1983 г. запущено первое коммерческое производство шиконина в биореакторе вместимостью 750 л и начат выпуск некоторых парфюмерно-косметических изделий на основе шиконина. Шиконин является субстанцией для лекарственных средств в основном противовоспалительного, антимикробного, противоожогового (ранозаживляющего) действия; ингредиентом в составе ряда парфюмерно-косметических изделий (например, в качестве противовоспалительного красителя в составе помады); ингредиентом в составе пищевых продуктов (например, в качестве красителя-антиоксиданта). Производные шиконина – натуральные красители, придающие его растворам красно-пурпурный цвет. Шиконин и его эфиры являются природными антисептиками широкого спектра действия, оказывают противовоспалительное, регенерирующее действие, повышают иммунный барьер кожи, обладают антиоксидантными и УФ-защитными свойствами. Химические и потребительские свойства шиконина, получаемого биотехнологическим способом, аналогичны таковым у шиконина из интактных растений. Однако, биотехнологический способ получения шиконина дешевле, стабильнее, не зависит от импорта и других внешних условий [20, 21].

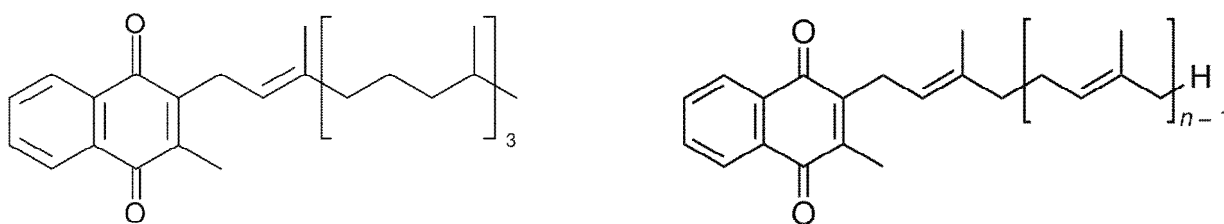
В 1882 г. из муравьиного дерева был выделен лапахол, известный своими красящими свойствами и проявляющий активность, свойственную витамину К:



16

лапахол (лапачол)

Каррер П. и Дам Х. К.П. в 1939 г. выделили из люцерны филлохинон (витамин К<sub>1</sub>). В том же году американские биохимики Бинкли С. Б. и Дойзи Э. А. получили из гниющей рыбной муки вещество с антигеморрагическим действием, но с иными свойствами, чем препарат, выделенный из люцерны. Это вещество получило название витамин К<sub>2</sub>. В 1943 году Дам Х. К.П. и Дойзи Э. А. получили Нобелевскую премию за открытие и установление химической структуры витамина К [22]:

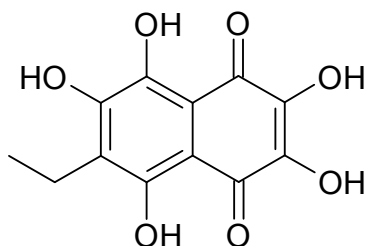


17 Витамин К1 и К2

Филлохинон (витамин К<sub>1</sub>) естественным образом синтезируется под действием солнечного света в зеленых листьях салата, капусты, шпината, крапивы, а также в некоторых травах (люцерна и др.). Витамин К<sub>2</sub> содержится в животных продуктах и бактериях. Он может также продуцироваться бактериями в верхних отделах толстого кишечника. Из микроорганизмов кишечного тракта, синтезирующих витамин К, наибольшее значение имеет кишечная палочка. Из синтетических препаратов известны витамин К<sub>3</sub> (метинон) и водорастворимый препарат "Викасол", обладающие высокой биологической активностью. Свое название витамин К получил от слова "коагуляция" (свертываемость), т.к. витамины группы К участвуют в

процессах свертывания крови.

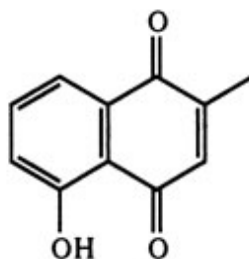
Эхинохром А, используемый некоторое время в качестве красного красителя, а с недавнего времени нашедшего применение в клинической практике, впервые выделил MacMunn С. А. в 1883 г. из перивисцеральной жидкости иглокожих, в частности морских ежей [19]:



18

эхинохром А

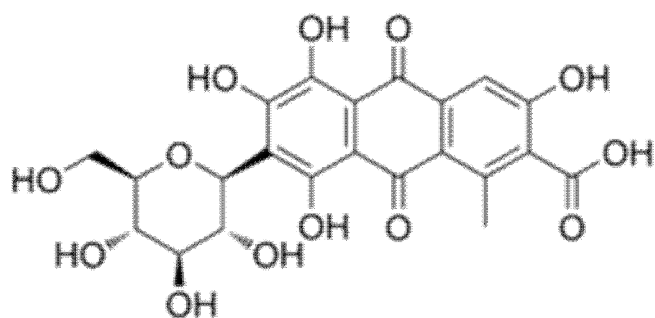
Плюмбагин — это консервант нафтохиноновой природы, подавляющий рост дрожжей, основной группы микроорганизмов, вызывающих порчу напитков:



19 плюмбагин

Известны красители, применяемые в пищевой, текстильной и парфюмерной промышленности, например, кармин (Е 120) и картамин (Натуральный красный №26). Кармин – красный пищевой краситель, получаемый из карминовой кислоты, которая представляет собой пигмент тельца самок насекомого кошениль и ее яиц. Используют кармин для придания красного, пурпурного или желтого цвета продуктам питания. Картамин используется для окраски тканей в красный цвет, в производстве косметики в смеси с тальком и водой, использовался для изготовления румяни, также известен как пищевой краситель.





20

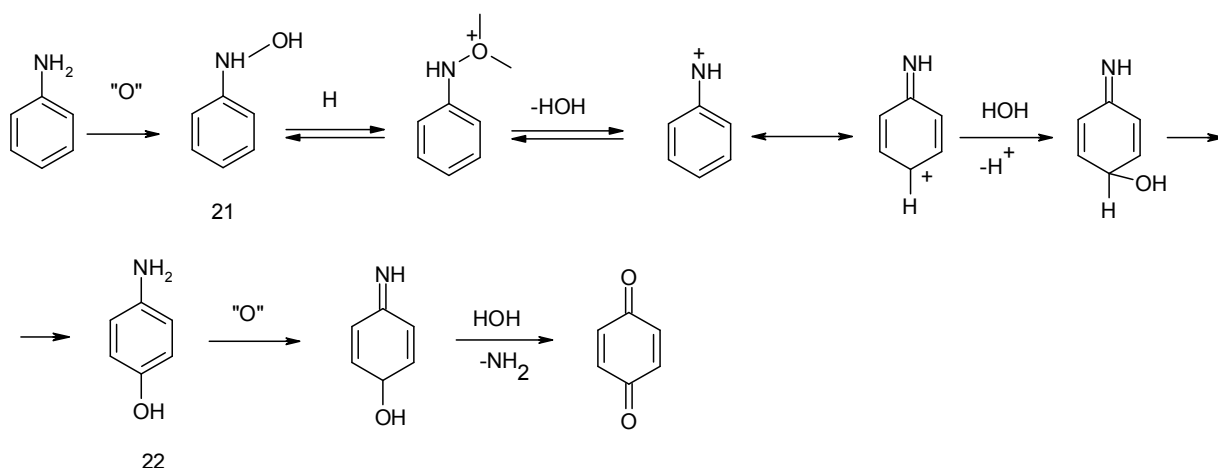
карминовая кислота

Всего обнаружено более 200 нафтохинонов в 22 семействах высших растений [23].

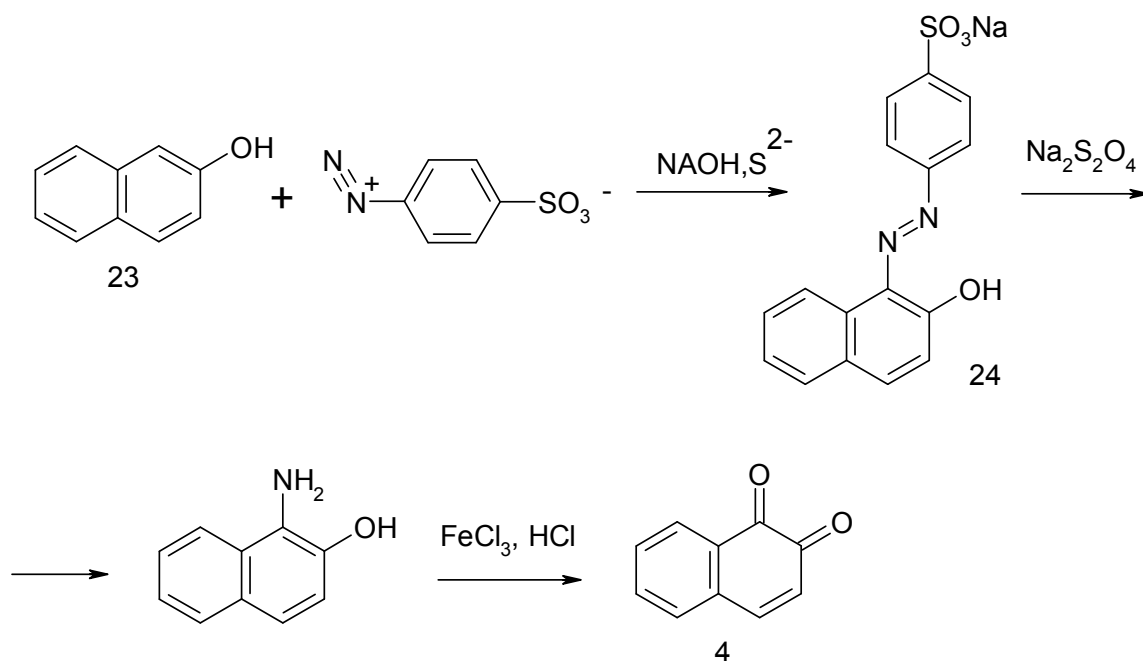
### 1.3 Синтез хинонов

#### 1.3.1 Синтез хинонов окислением ариламинов

Простейший 1,4-бензохинон получают с помощью бихромата натрия в серной кислоте. Предположительно реакция протекает следующим путем:



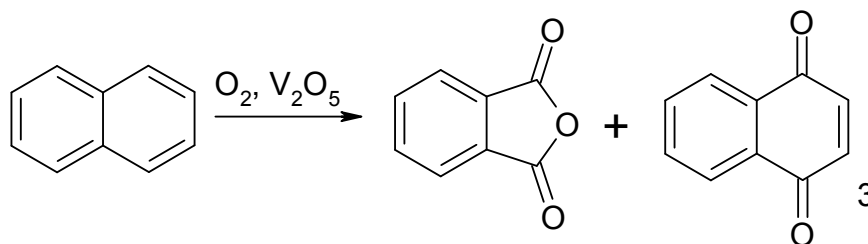
Превращение фенилгидроксиламина (21) в 4-аминофенол (22) является примером нуклеофильных кислотно-катализируемых перегруппировок и называется перегруппировкой Бамбергера. В этом случае 4-аминофенол (22), как и фенилгидроксиламин (21), не выделяют. Подобным образом аминафтолы могут быть окислены до соответствующих нафтохинонов. Например, 2-нафтол (23) вводят в реакцию азосочетания с диазотированной сульфаниловой кислотой, полученное азосоединение (24) восстанавливают в 1-амино-2-нафтол, который окисляют хлорным железом в 1,2-нафтохинон (4):



### 1.3.2. Синтез хинонов окислением аренов

Прямое окисление аренов в хиноны вследствие внешней простоты давно привлекает внимание химиков. Показано, что бензол превращается в 1,4-нафтохинон при электрохимическом окислении, однако такой способ не пригоден для промышленного использования.

Нафталин при каталитическом окислении образует фталевый ангидрид и 1,4-нафтохинон (3):

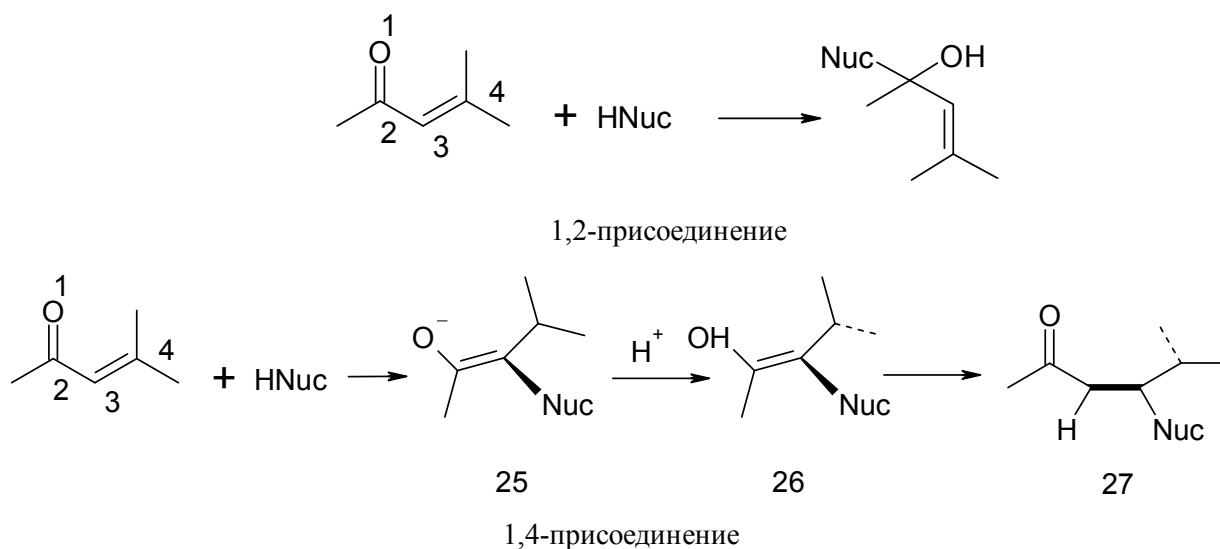


Изменяя условия реакции, можно добиться преимущественно образования 1,4-нафтохинона (3) [17].

### 1.4 Реакции нафтохинонов с N-нуклеофилами

В реакциях с нуклеофилами хиноны ведут себя как  $\alpha, \beta$ -ненасыщенные кетоны, что не удивительно, поскольку в молекулах 1,2-, 1,4-хинонов имеются фрагменты ненасыщенных кетонов.

Ациклические сопряженные карбонильные соединения реагируют с нуклеофилами по типу 1,2- и 1,4-присоединения:



Енолят-ион (25), присоединяя протон, превращается в енол (26), который изомеризуется в продукт (27), т.е. формально продукт (27) получается в результате присоединения нуклеофила по двойной углерод-углеродной связи без участия карбонила.

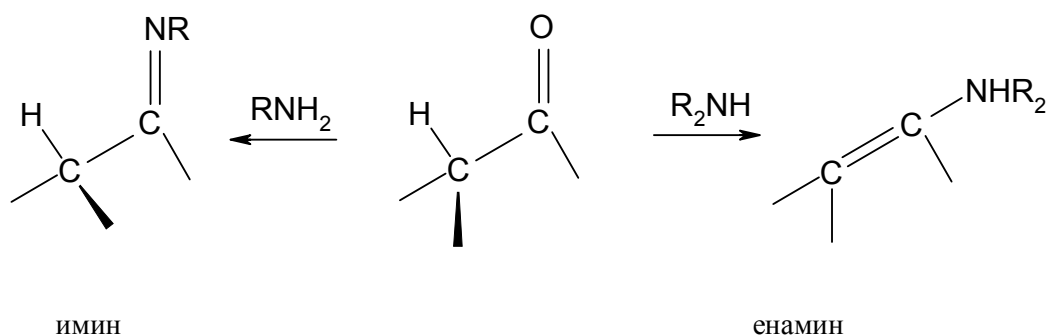
Нередко реакции 1,2- и 1,4-нуклеофильного присоединения являются конкурирующими, что приводит к образованию смеси продуктов присоединения.

В целом  $\alpha,\beta$ -непредельные альдегиды более склонны к реакциям 1,2-присоединения, а кетоны – к реакциям 1,4-присоединения, хотя общие закономерности пока не найдены [17].

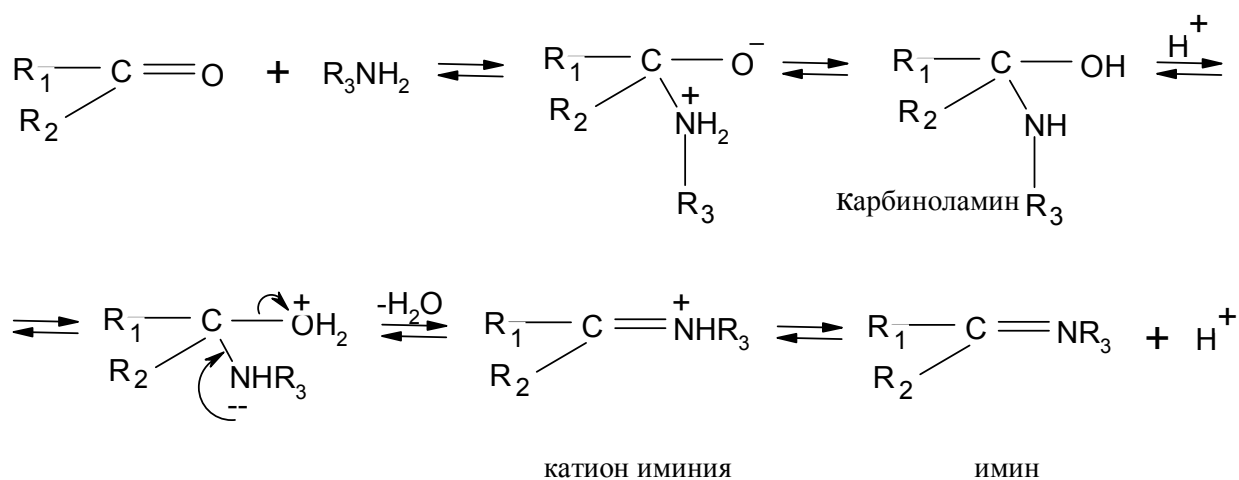
#### 1.4.1 Получение иминов

Классическим примером нуклеофильного присоединения по карбонильной группе являются реакции альдегидов и кетонов с первичными и вторичными аминами. Конечными продуктами реакции в случае первичных аминов являются имины (основания Шиффа), а для вторичных аминов – енамины (енамин – ненасыщенный амин). Если исходить из строения продуктов, эти реакции следует считать совершенно разными,

поскольку в имидах двойная связь связывает азот и углерод, а в енаминах два атома углерода:



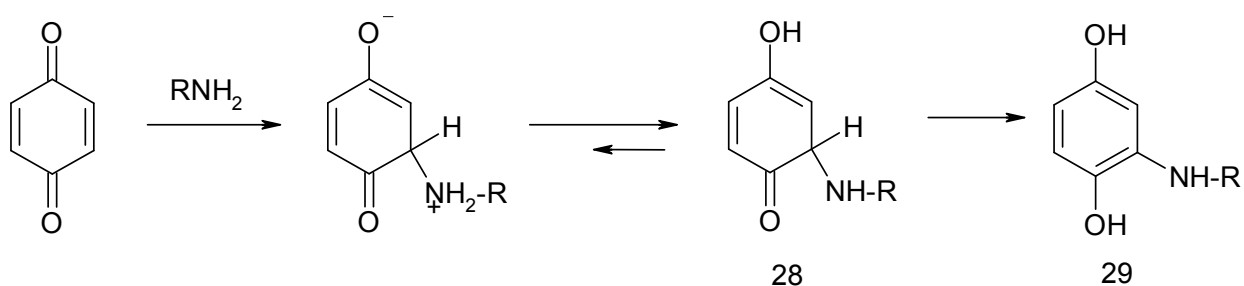
На самом деле, обе реакции по существу совершенно аналогичны, так как механизм процесса в обоих случаях один и тот же. Имины и енамины образуются в результате обратимого катализируемого процесса нуклеофильного присоединения по карбонильной группе. В первой стадии реакции присоединения первичного амина образуется диполярный тетраэдрический интермедиат, который стабилизируется в результате преноса протона азота к кислороду с образованием нейтрального полуаминала (карбиноламина). Карбиноламин далее протонируется по атому кислорода. Отщепление воды от протонированной формы приводит к иминовому катиону, который стабилизируется в результате отщепления протона в конечный продукт – альдимин или кетимин [25]:



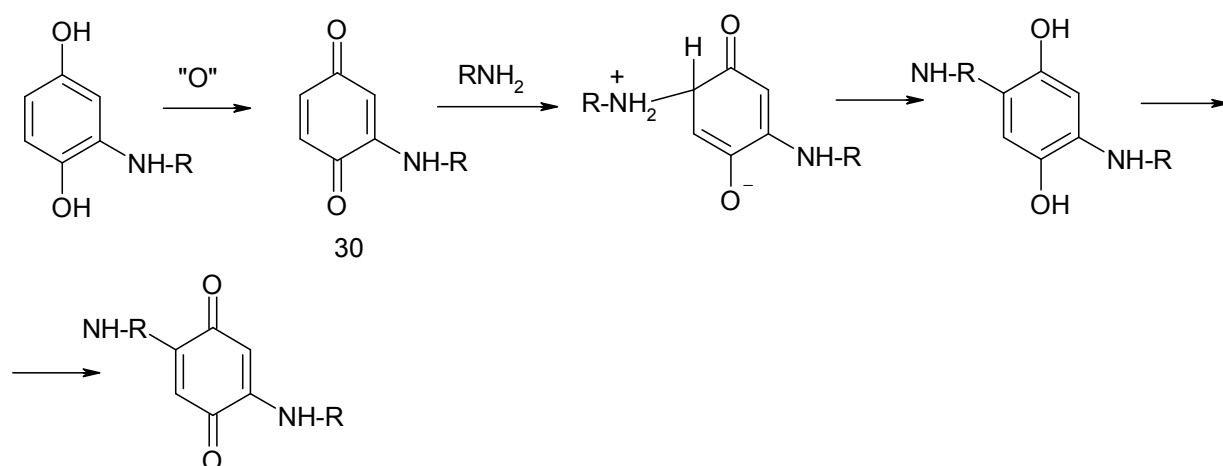
### 1.4.2 Получение ариламинопроизводных хинонмоноиминов

Введение аминогруппы в хиноны имеет важное практическое значение, поскольку аминохиноны используются непосредственно (например, в качестве красителей) или вовлекаются в последующие реакции (в последнем случае аминохиноны называются промежуточными продуктами или синтонами).

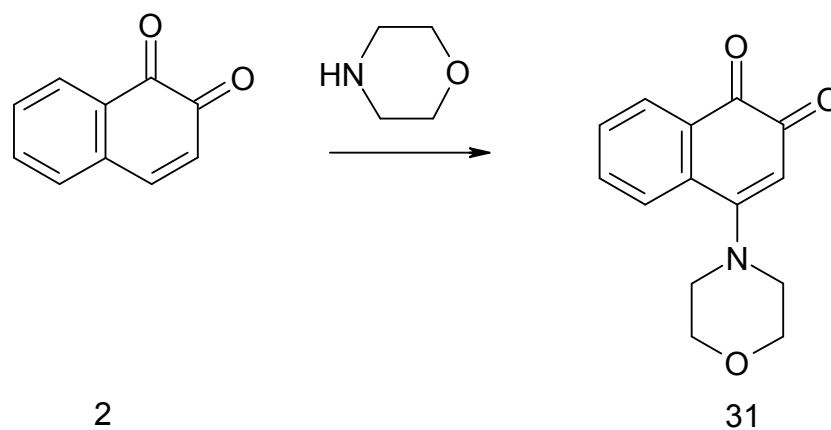
1,4-Бензохинон легко взаимодействует с первичными и вторичными аминами. В этих реакциях хинон сначала присоединяет амин (по типу 1,4), затем происходит прототропная ароматизация аддукта (28):



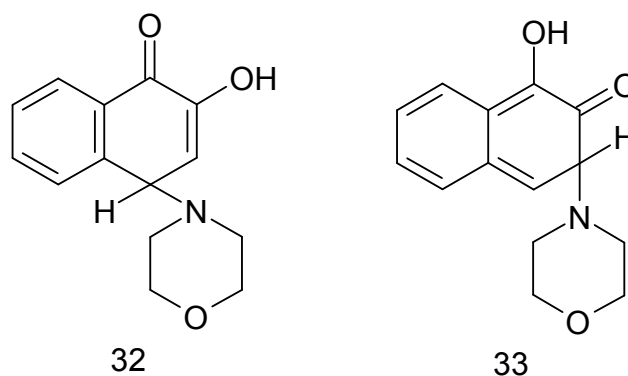
Соответствующий гидрохинон (29) может окисляться исходным бензохиноном или кислородом до аминохинона (30), который далее аминируется по следующей схеме:



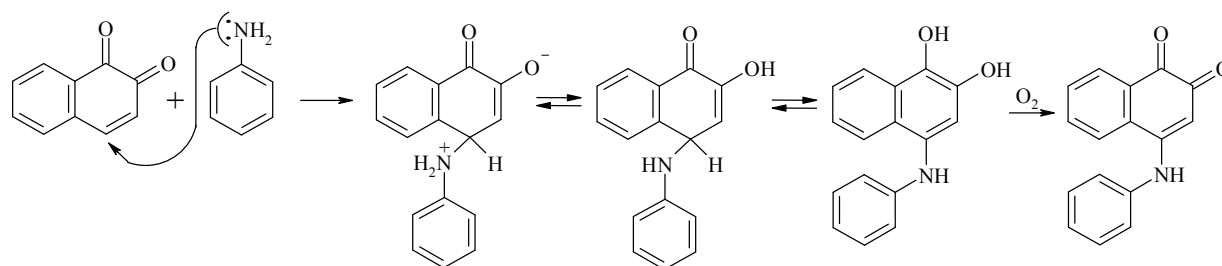
Подобным образом реагируют с аминами и орто-хиноны. Например, аминирование 1,2-нафтохинона (4) морфолином при комнатной температуре в присутствии кислорода приводит к хинону (31) с выходом 90%.



В 1,2-нафтохиноне и положение 3, и положение 4 являются электрофильными и могут атакаться нуклеофильными аминами. Однако более активным оказывается положение 4, причиной этого, возможно, является большая стабильность аддукта (32) по сравнению с альтернативным изомером (33).

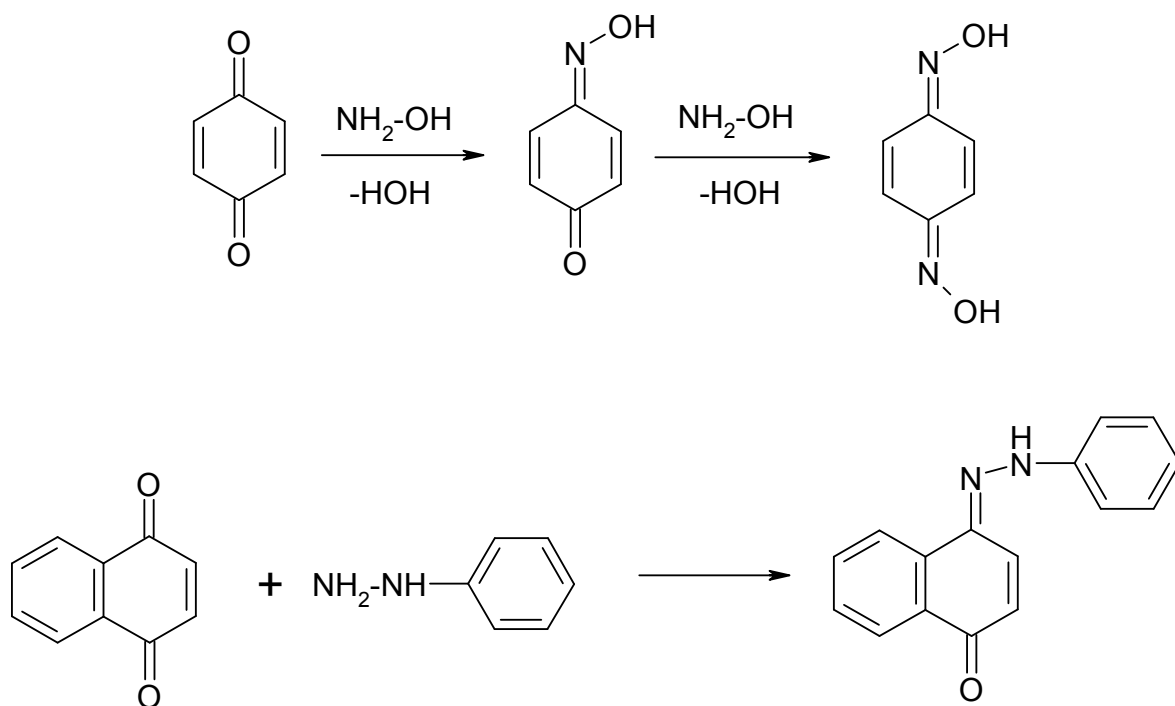


Из литературных источников [26] установлено, что аминирование 1,2-нафтохинона (4) анилином протекает по следующей схеме:



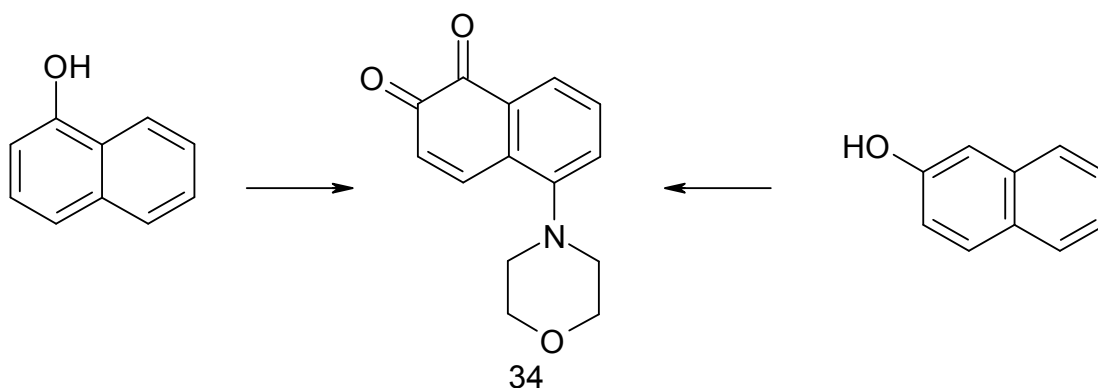
Приведенные примеры показывают, что в реакциях с аминами хиноны ведут себя как сопряженные кетоны, образуя первоначально продукты 1,4-присоединения. Вместе с тем в реакциях с гидросиламином,

фенилгидразином хиноны ведут себя как обычные карбонильные соединения:



Реакции нуклеофильного присоединения по карбонильным группам хинонов, не приводящие к продуктам конденсации, довольно редки для хинонов [17].

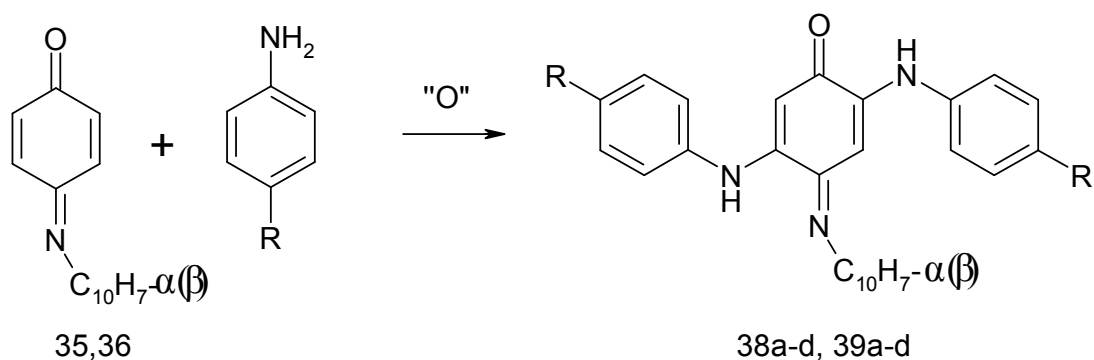
Одним из способов введения аминогруппы в хиноны может являться каталитическое окисление фенолов [27]. Фенол,  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолы при действии кислорода в присутствии комплекса медь (II) – морфолин превращаются в о-хиноны, содержащие остаток морфолина [28-32], например (34):



Процесс идет через стадии орто-гидроксилирования, окисления в о-хинон, присоединения морфолина и окисления. Несмотря на простоту выполнения и широкие возможности, реакция не была изучена на других

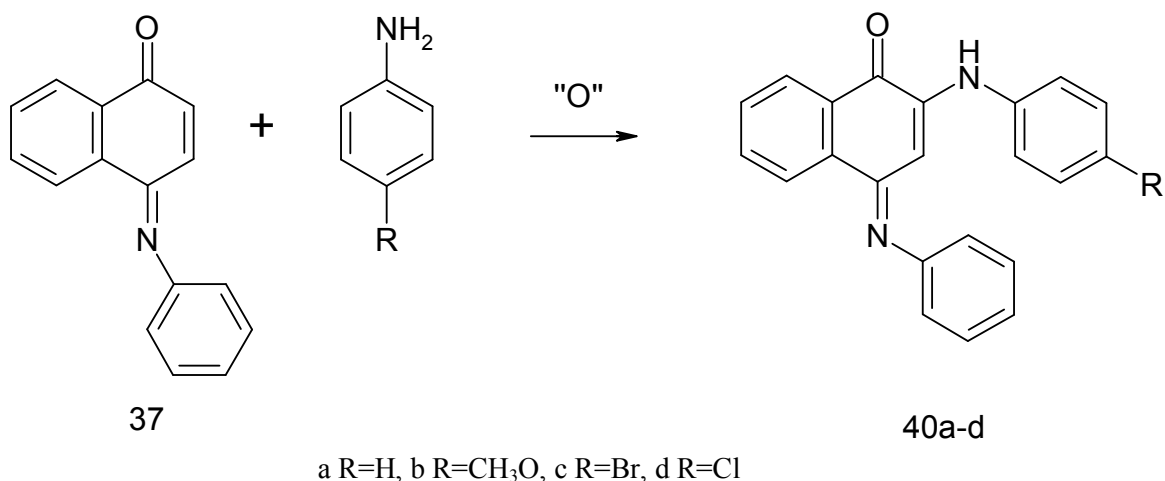
объектах и не нашла синтетического применения. При окислении замещенных фенолов (прежде всего алкилфенолов) кислородом в присутствии медь-аминных комплексов образуются преимущественно димерные, тримерные и полимерные продукты С-С и С-О сочетания [33-34].

Ариламинопроизводные хинонмоноиминов образуются при взаимодействии ароматических аминов с N- $\alpha$ -нафтил-1,4-бензохинонмоноимином (35), N- $\beta$ -нафтил-1,4-бензохинонмоноимином (36) и N-фенил-1,4-нафтохинонмоноимином (37). Реакции N-фенил-1,4-бензохинонмоноимина с анилированным ароматическим фрагментом (35) и (36) с ариламинами протекают без выраженных отличий от реакций с неанилированным хинонмоноимином. При кипячении в этаноле в качестве единственных продуктов нуклеофильного ариламинования соединений (35) и (36), образуются 2,5-диариламино-N- $\alpha$ ,( $\beta$ )-нафтил-1,4-бензохинонмоноимины (38a-d, 39a-d), отвечающие присоединению нуклеофила по сопряженным системам C=C-C=N и C=C-C=O:



a R=H, b R=CH<sub>3</sub>O, c R=Br, d R=Cl

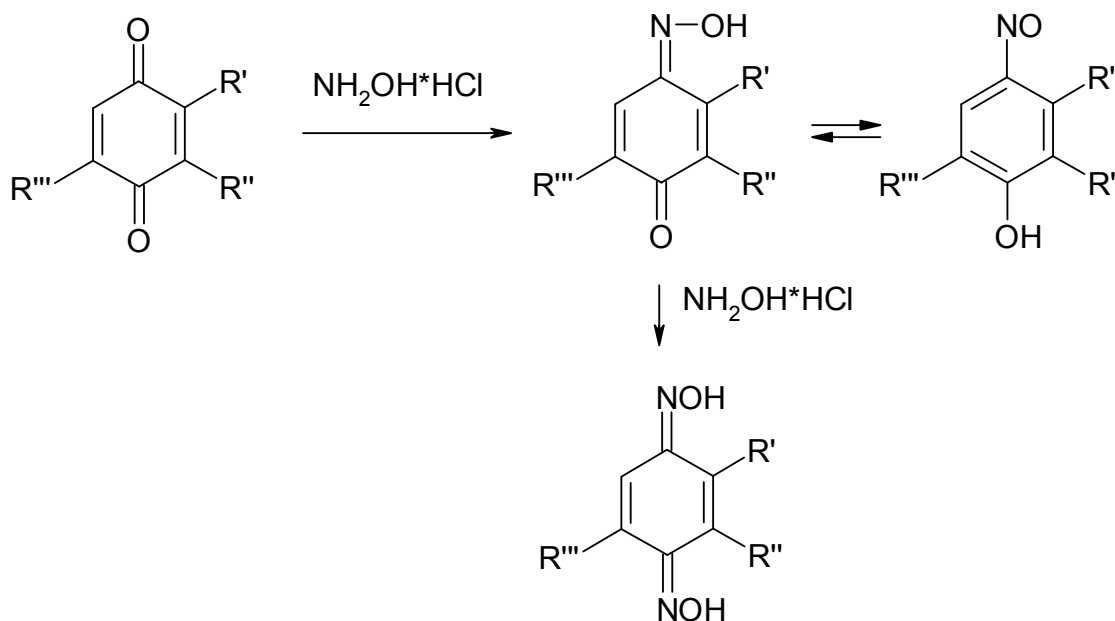




Образование восстановленной формы субстратов указывает на их участие в окислении промежуточных продуктов [35].

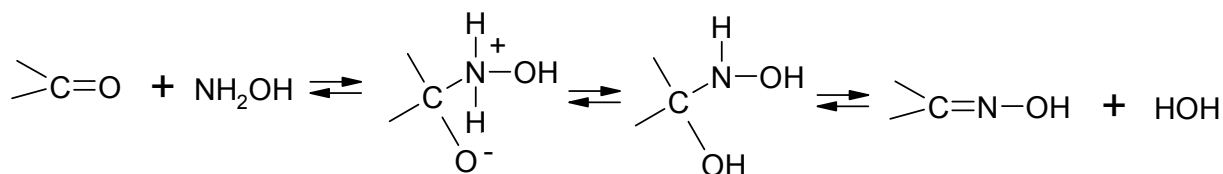
### 1.4.3 Оксимирование хинонов

Оксимирование хинонов гидроксиламином – один из методов получения хинонмонооксимов, которые таутомерны нитрозогидроксиаренам. Интерес к этой реакции объясняется так же тем, что хинонмонооксими могут вступать в реакцию со второй молекулой гидроксиламина, образуя хинондиоксими, которые являются исходными соединениями в синтезе некоторых ароматических динитрозосоединений:



Закономерности оксимирования лучше всего изучены на примере п-

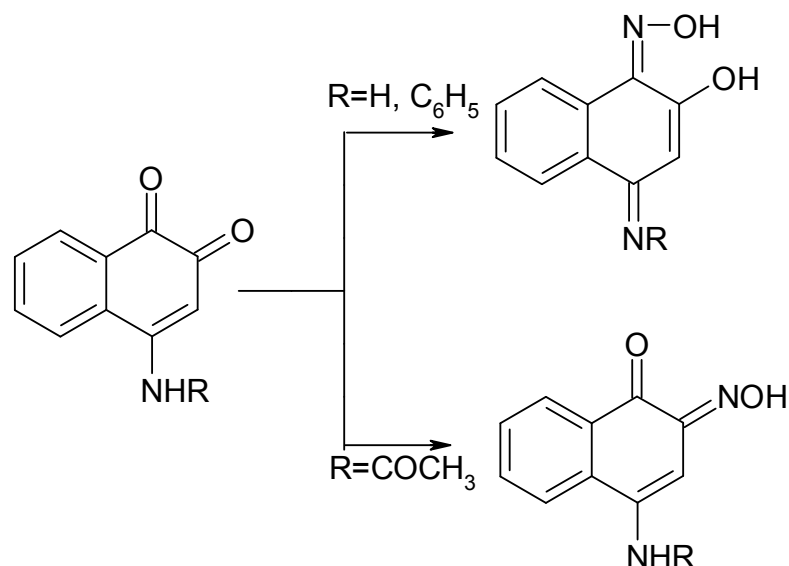
бензохинонов. Трудности при проведении этой реакции заключаются в том, что она протекает не при любых заместителях в молекуле бензохинона. Кроме того, при оксимировании несимметричных хинонов теоретически в реакцию с гидроксиламином может вступать любая из двух карбонильных групп хинона.



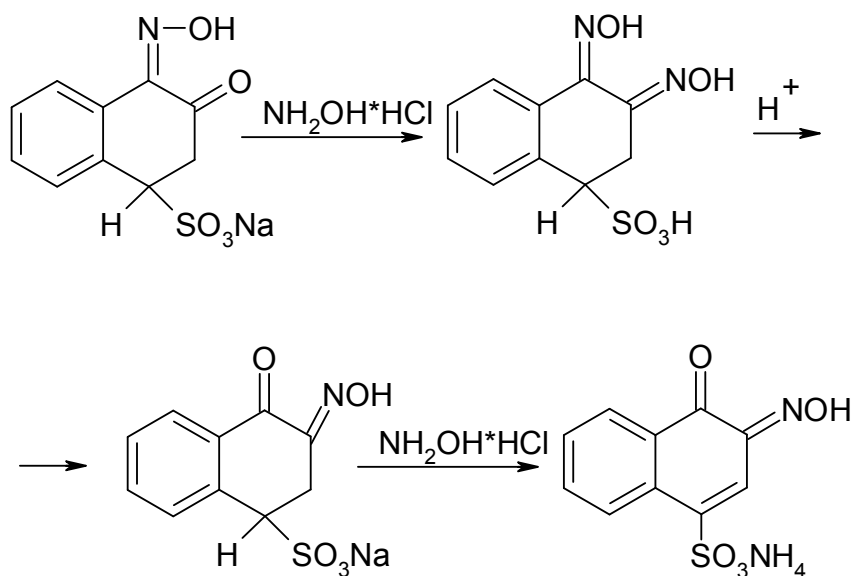
В зависимости от строения хинона используют различные способы его оксимирования [37].

Оксимирование обычно проводят в слабокислых средах, так как в щелочных средах хиноны неустойчивы. Кроме того, в щелочной среде гидроксиламин может проявлять восстановительные свойства и превращать хинон в гидрохинон.

1,2- и 1,4-нафтохиноны, как и бензохиноны, подвергаются реакции оксимирования, причем в зависимости от условий могут быть получены моно- и диоксими. Монооксимирование 2-гидрокси-1,4-нафтохинона протекает избирательно в положение 1. Пространственное экранирование карбонильной группы заместителями влияет на направление реакции. Этим фактором может быть объяснено образование 1,2-нафтонион-2-оксима при оксимировании 1,2-нафтохинона. Оксимирование проводят путём кипячения спиртового раствора 1,2-нафтохинона с гидрохлоридом гидроксиламина. Однако в случае 4-аминозамещенных 1,2-нафтохинонов направление реакции зависит от характера 4-заместителя:



Преимущественное протекание оксимирования в положение 2 наблюдается также и в перегруппировке Богданова, в соответствии с которой взаимодействие гидрохлорида гидроксиламина с бисульфитным производным  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтола приводит к образованию 2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфо кислоты [39]:



Промежуточным продуктом перегруппировки является 3,4-дигидро-1,2-нафтохинон-2-оксим-4-сульфо кислоты, которая окисляется гидроксиламином в кислой среде и дает конечный продукт реакции. Аналогичное превращение протекает с 1-нитрозопроизводными 2,6- и 2,7-дигидрокси нафталинов, 2-нафтол-6- и 2-нафтол-7-сульфо кислот, а так же с 1-

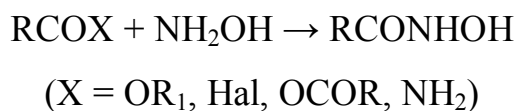
нитрозо-2-антролом [39].

### 1.5 Ацилирование нафтохинонмонооксимов

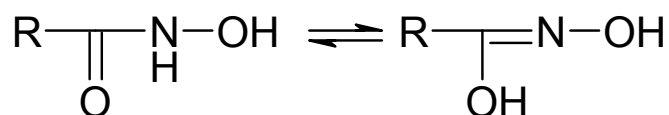
Реакциями ацилирования называют обширную группу реакций, в общем характеризующуюся введением в молекулу субстрата ацильного фрагмента, т.е. остатка какой-либо кислоты (*acid* в пер. с англ. - кислота). В зависимости от природы реакционного центра в молекуле исходного соединения, подвергающегося атаке, различают С-ацилирование, О-ацилирование и N-ацилирование соответственно.

Вследствие большей пониженной электронной плотности на электрофильном центре в молекуле ацилирующего реагента наиболее реакционноспособными соединениями в реакциях ацилирования, как известно, служат ангидриды и галогенангидриды соответствующих кислот. Из всех галогенангидридов кислот, применяемых наиболее часто используются бром- и хлорангидриды [34].

В литературных источниках [34, 47] говорится, что ацилирование гидросиламина  $\text{NH}_2\text{OH}$  или его О- или N-замещенных производных эфирами, ангидридами или галогенангидридами, а также некоторыми другими производными карбоновых кислот, приводит к образованию N-ацилпроизводных, называемых гидроксамовые кислоты:



Эти производные гидросиламина могут существовать в двух таутомерных формах [47]

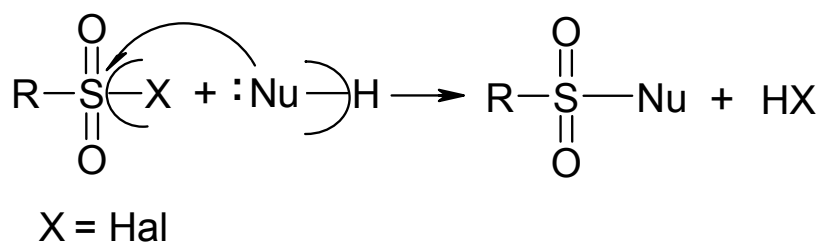


Моноацилирование гидросиламина гладко осуществляется с помощью большинства ацилирующих агентов, однако при этом могут также образовываться ди- и триацетильные производные. Реакцию проводят

обычно в основных условиях, применяя раствор гидроксида калия в спирте или в пиридине [34].

О возможности использования сульфонилгалогенидов в синтезе сульфонилгидразидов и –гидразонов, путем обработки сульфонилхлоридов или иногда -фторидов гидразином или замещенными гидразинами в различных условиях, упоминается в работе [22], но не приводится какой-либо информации о возможном взаимодействии сульфонилгалогенида с гидроксиламином или его производными, в том числе и с оксимами.

Среди сульфонилгалогенидов, имеющих общую формулу R-SO<sub>2</sub>-X, где X — галоген, наиболее распространены хлориды, но известно большое число фторидов, а также бромиды и иодиды. Основное их использование в синтезе основано на замене хлора какой-либо группой. [22]. На основании данного можно ожидать получение кислород- и азотсодержащих производных сульфокислот путем нуклеофильного замещения у атома серы по общей реакции:



Таким образом целью данной работы является синтез O-сульфонилпроизводных 2-арил(алкил)амино-1,4-нафтохинонмонооксимов и изучение их свойств, а также поиск возможных областей применения.

## ГЛАВА II. МЕТОДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗУЧЕНИЯ ТЕМЫ "КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ" В ШКОЛЕ

В основе современной структуры преподавания химии лежит концентрический принцип построения курса. Этот принцип предполагает обучение основам неорганической и органической химии в 8–9 классе (первый уровень) и более глубокое рассмотрение теоретических и практических вопросов химии в 10–11 классах (второй уровень). На втором уровне обучения возможно совершенствование знаний учащихся в процессе изучения дополнительных курсов. Современное содержание школьного курса химии реализуется в три этапа:

- 1 этап – пропедевтический (1–4 классы, курс «Окружающий мир»; 5–6 классы, в одном из таких курсов, как «Естествознание», «Физика. Химия 5–6», «Введение в химию»; 5–7 классы, в курсах биологии, географии и физики);
- 2 этап – основной (8–9 классы, в систематическом курсе химии);
- 3 этап – профильный (10–11 классы, в систематических курсах химии, различных по объему и глубине изложения теоретического и прикладного материала, спецкурсах, факультативных и элективных курсах).

В основной школе вариативность содержания при изучении химии представлена в авторских программах, рекомендованных Министерством образования и науки РФ для использования по выбору учителя во всех видах общеобразовательных учреждений. Каждая из программ реализована в соответствующих линиях учебников.

Рассмотрим место органической химии в законченных авторских линиях учебников, включенных в Федеральный перечень учебников, рекомендованных Министерством образования и науки РФ в 2014-2015 учебном году, предлагающих изучение органической химии в рамках профильного курса. На сегодняшний день это учебники:

1. Габриелян О.С., Остроумов И.Г., Пономарев С.Ю. Химия. Углубленный

уровень, 10 класс. ООО "ДРОФА";

2. Еремин В.В., Кузьменко Н.Е., Теренин В.И. и др. Химия. Углубленный уровень, 10-11 класс. ООО "ДРОФА";

3. Н.Е. Кузнецова, Н.Н. Гара, И.М. Титова. «Химия. 10 класс: углублённый уровень». Учебник для учащихся общеобразовательных организаций. ООО Издательский центр "ВЕНТАНА-ГРАФ";

4. Новошинский И.И., Новошинская Н.С. Химия. Углублённый уровень, 11 класс. ООО "Русское слово-учебник".

Для обеспечения завершенности основного общего образования курс химии в 8–9 классах обязательно включает раздел «Сведения об органических веществах». В школах и классах естественнонаучного профиля содержание курса химии ориентировано на обеспечение подготовки учащихся к продолжению образования в высших учебных заведениях по специальностям, связанным с химией. Объем и глубина содержания определяются количеством часов, которое отводится учебным планом при возможном использовании школьного компонента базисного учебного плана. Для достижения более высокой химической подготовки учащимся химико-биологических классов целесообразно предложить спецкурсы по выбору.

Для организации изучения курса химии естественнонаучного профиля рекомендуется [52] использовать учебник Габриелян О.С. и др.

В примерной программе для дисциплины химия в 10-11 классах профильного уровня (3 часа в неделю) на изучение темы "Карбонильные соединения" предлагается отвести 9 часов.

Карбонильные соединения, благодаря своей высокой реакционной способности позволяют осуществлять на их основе самые разнообразные синтезы. Поэтому альдегиды и кетоны часто называют «становым хребтом» органической химии. В рамках школьной рабочей программы невозможно охватить все области применения продуктов синтеза на основе карбонильных соединений.

По требованиям Федерального государственного образовательного стандарта основного общего образования второго поколения большое количество учебного времени отводится также на внеклассную работу школьников. Учащимся предлагается множество курсов по выбору по различным предметам. Главная цель этих курсов - не столько научить, сколько заинтересовать и разъяснить [51].

Анализируя школьный профильный курс органической химии, можем сделать вывод, что для учащихся практически не предусмотрены лабораторные опыты, предполагающие синтез соединений. О спектральной идентификации и вовсе не упоминается. Однако в настоящее время инструментальные физико-химические методы анализа структуры органических соединений стали неотъемлемой частью экспериментальной работы любого химика-исследователя [33]. Часто используемыми и наиболее информативными среди данных методов являются УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопия и масс-спектрометрия, применяемые, однако, не только в химии, но и в биологии, медицине, экологии и ряде других областей.

По этой причине с целью формирования у учащихся химической компетенции в области методов органического синтеза и спектральной идентификации органических соединений мною был разработан профильный элективный курс «Азбука химика-исследователя».

*Актуальность* данного курса заключается в том, что Федеральный государственный образовательный стандарт среднего (полного) общего образования, утвержденный приказом Министерства Образования и Науки Российской Федерации от 17 мая 2012 г., в качестве нового образовательного результата предлагает совокупность личностных, метапредметных и предметных результатов освоения основной образовательной программы, а также устанавливает требования к результатам освоения школьных дисциплин. Вот некоторые требования к предметным результатам освоения углубленного курса химии в соответствии с ФГОС:



- сформированность умений исследовать свойства неорганических и органических веществ, объяснять закономерности протекания химических реакций, прогнозировать возможность их осуществления;
- владение основными методами научного познания, используемыми в химии: наблюдение, описание, измерение, эксперимент;
- умение обрабатывать, объяснять результаты проведённых опытов и делать выводы;
- готовность и способность применять методы познания при решении практических задач;
- сформированность умения давать количественные оценки и проводить расчёты по химическим формулам и уравнениям;
- владение методами самостоятельного планирования и проведения химических экспериментов с соблюдением правил безопасной работы с веществами и лабораторным оборудованием;
- сформированность умений описания, анализа и оценки достоверности полученного результата;
- владение правилами техники безопасности при использовании химических веществ.

План работы министерства образования Красноярского края по приоритетным направлениям деятельности на 2016 год, утвержденный Министром образования Красноярского края С.И. Маковской 1 февраля 2016 года, показывает, что задачей №1 для министерства является повышение качества и доступности общего образования. Одним из направлений реализации данной задачи является развитие сети специализированных классов, путем:

- организации отбора школ для финансирования специализированных классов, в том числе классов естественнонаучного цикла;
- обеспечение функционирования сети специализированных классов при взаимодействии с ВУЗами;

- организация мониторинга индивидуального прогресса учащихся спецклассов по результатам освоения образовательных программ, участия в олимпиадах и конкурсах, научно-практических конференциях по направлению подготовки.

На основании вышеизложенного можно заключить, что разработка и реализация программы взаимодействия "Школа-Университет", реализующая основные требования Федерального государственного образовательного стандарта и соответствующая основным направлениям работы Министерства образования нашего края является действительно актуальным направлением педагогической деятельности.

Этим условиям отвечает разработанный мной профильный элективный курс по химии для 10 класса.

## **2.1 Программа элективного курса "Азбука химика-исследователя "**

### **Краткие сведения об элективных курсах**

В условиях перехода общего среднего образования на профильное обучение, особая роль отводится элективным курсам: как предпрофильным, так и профильным, направленным на углубление знаний, умений, элементов компетенций старшеклассников в процессе обучения по выбранному профилю.

Особенностями курсов по выбору, являются нестандартность, вариативность и краткосрочность.

Условно можно выделить следующие типы элективных курсов [49]:

1. Предметные курсы, основная задача которых – углубление и расширение знаний по предметам, входящим в учебный план школы;
2. Межпредметные элективные курсы, задача которых – интеграция знаний учащихся о природе и обществе;
3. Элективные курсы по предметам, не входящим в базисный учебный план.

Основная функция курсов по выбору – профориентационная, то есть

ориентирующая в выборе будущего направления обучения, будущей профессии. Поэтому их число должно быть избыточным по сравнению с тем количеством элективных курсов, которые обязан выбрать учащийся. Оптимальная продолжительность элективного курса 8-12 часов, максимальная – 34 часа, по 2 часа в неделю [50]. То есть элективные курсы должны помогать ребенку в самоопределении, вызывать интерес к определенной области знаний.

Углубленное изучение химии, в рамках дополнительного предметного курса, даст обучающимся возможность расширить свое представление об основных целях и задачах химии как науки, методах их реализации и о роли химического знания в развитии современного мира. «Элективные курсы связаны прежде всего с удовлетворением индивидуальных образовательных интересов, потребностей и склонностей каждого школьника. Элективные курсы как бы “компенсируют” во многом достаточно ограниченные возможности базовых и профильных курсов в удовлетворении разнообразных образовательных потребностей старшеклассников» – говорится в письме Министерства Образования и Науки РФ «Об элективных курсах в системе профильного обучения на старшей ступени общего образования» от 13 ноября 2003 года.

Анализ информационных источников позволяет заключить, что элективные курсы более эффективно выполняют свои функции, если их проектировать и реализовывать с учетом принципа интегративности: с одной стороны, в проектировании их содержания опираясь на раскрытие метапредметных связей, а с другой - в интеграции усилий школьного учителя и научно-педагогических работников высшей школы в реализации элективного курса.

## Пояснительная записка

Программа курса рассчитана на учеников 10-х классов общеобразовательных учреждений, выбравших естественнонаучный профиль обучения. Занятия предлагается проводить во втором учебном полугодии. Продолжительность курса составляет 18 часов (1 двухчасовое занятие в неделю). Курс состоит из пяти тем, включает введение и зачетное занятие.

Основная *цель* курса - формирование у учащихся химической компетенции в области методов химического синтеза и спектральной идентификации органических соединений.

Для реализации поставленной цели необходимо решить следующие *задачи*:

- сформировать базовые знания о теоретических основах органического синтеза и спектральной идентификации органических соединений;
- освоить приемы проведения химического эксперимента и продолжить формирование навыков исследовательской работы;
- продолжить формирование умения использовать теоретические знания при решении практических задач;
- привить основы культуры химического эксперимента.

В результате изучения курса учащиеся должны *знать*:

- технику безопасности при работе в химической лаборатории;
- правила обращения с различными органическими веществами;
- основные приемы работы в химической лаборатории;
- теоретические основы органического синтеза;
- основные методы очистки веществ;
- основные методы разделения и идентификации веществ;
- основы некоторых физико-химических методов исследования органических соединений.

В результате изучения курса учащиеся должны *уметь*:

- обращаться с различными органическими веществами;

- выполнять химический эксперимент, рационально используя необходимое оборудование и реактивы;
- проводить очистку органического вещества от примесей;
- планировать несложный химический эксперимент;
- выполнять химический эксперимент по получению различных органических веществ;
- определять структуру органических веществ с помощью физико-химических методов анализа;
- работать с информационными источниками.

В результате изучения курса учащиеся должны *владеть*:

- навыками проведения химического эксперимента;
- приемами очистки, разделения и идентификации веществ;
- первичными навыками установления структуры органического соединения, используя данные физико-химических методов анализа.

Курс начинается с вводной лекции, которая посвящена значению органического синтеза в обеспечении жизнедеятельности человека, рассматривается роль химического синтеза при овладении химическими знаниями, формулируются цели и задачи курса.

Продукты питания, одежда, обувь, лекарственные средства, красители, строительные детали, электро-, радио- и телеоборудование, синтетические волокна, пластмассы и каучук, средства повышения урожайности, взрывчатые вещества - вот неполный перечень того, что дает органическая химия человеческому сообществу. Соревнуясь с природой, химики-органики создали огромное количество соединений, которые обладают необходимыми и полезными для людей свойствами. Отмечается, что на данном этапе в области органического синтеза достигнуты большие успехи, эта отрасль химической науки интенсивно развивается в соответствии с возникающими проблемами. Например, очень остро перед химиками-органиками сейчас стоит вопрос поиска лекарства от такой страшной болезни, как рак. Одними

из веществ, претендующих на роль «спасителя», являются оксимы нафтохинонового ряда, обладающими широким спектром биологической активности, в том числе и противоопухолевой [42]. Синтезом данных соединений занимаются и на кафедре химии КГПУ им. В.П. Астафьева.

В элективном курсе «Азбука химика-исследователя» старшеклассникам предлагаются лекционные и практические занятия в приблизительном соотношении 1:2. В рамках лекционного курса учащиеся расширят свои представления о месте отрасли органического синтеза в современной химической промышленности; узнают об общих подходах к планированию синтеза, в том числе столкнутся с практикоориентированными задачами; сформируют представление о методах очистки, разделения и спектральной идентификации веществ; узнают о современных направлениях научных исследований в тонком органическом синтезе.

В практическом курсе для учащихся предусмотрено выполнение практических и лабораторных работ на базе кафедры химии КГПУ им. В.П. Астафьева, позволяющих апробировать и закрепить теоретические знания, полученные в ходе лекционного курса, в том числе и в области физико-химических методов, позволяющих установить структурные формулы синтезированных органических веществ.

Таблица 1

### Учебно-тематическое планирование курса

п.п	Тема	Кол-во часов	Форма проведения	Образовательный продукт
1	Введение в органический синтез	2	Лекция с элементами беседы	Опорный конспект

2	Оборудование химической лаборатории	2	Семинар	Доклады с презентаций
3	Методы очистки веществ	2	Семинар и лабораторная работа	Опорный конспект и отчет по лабораторной работе
4	Методы разделения и идентификации веществ	2	Семинар и лабораторная работа	Опорный конспект и отчет по лабораторной работе
5	Основы некоторых физико-химических методов исследования органических соединений	6	Лекция с учебными видеофильмами и практическое занятие	Опорный конспект и отчет по практическому занятию
6	Полициклические карбонильные соединения	1	Лекция	Конспект
7	Зачет	2	Зачет	Отчет
8	Подведение итогов	1	Конференция	Доклад

Обучающимся, которые особо отличились во время прохождения элективного курса, предлагается вести научно-исследовательскую работу в составе научно-исследовательского коллектива на базе кафедры химии КГПУ им. В.П. Астафьева.

## Краткое содержание курса

### Тема 1: Введение в органический синтез (2ч).

Занятие 1 (1ч): Многообразие органических веществ. Классификация опасных веществ (токсичные, огнеопасные, вызывающие ожоги, взрывоопасные, экологически опасные) и их маркировка. Основные правила техники безопасности (ТБ) при работе с веществами и оборудованием в химической лаборатории. Оказание первой медицинской помощи в случае угрозы здоровью.

Занятие 2 (1ч): Оборудование рабочего места и ведение рабочего журнала химика-исследователя. Общие подходы к синтезу: синтетическое и ретросинтетическое планирование. Решение ситуационных задач.

Примеры ситуационных задач:

- Крокодил Гена с друзьями строил дом. У них была бочка с 50 кг карбида кальция для сварки. Шапокляк решила навредить им и налила в бочку  $\frac{1}{2}$  ведра воды, вмещающего 10 л воды. Определите, сумела ли Шапокляк испортить весь карбид кальция и можно ли ей поджечь спичку, если бочка стояла в комнате длиной 3 м, шириной 6 м и высотой 2 м. Минимальная взрывоопасная концентрация ацетилена в воздухе 3 % [53].
- Вам необходимо синтезировать соединение. В методике синтеза этого соединения указано использовать 3-% раствор уксусной кислоты, а в лаборатории есть только 70-% раствор. Каким образом выйти из этой ситуации?
- Лаборант работал с раствором едкого натра и случайно пролили немного раствора себе на руку. Используя знания химии, поясните какую первую медицинскую помощь нужно оказать.

### Тема 2: Оборудование химической лаборатории (2ч).

Занятие 1 (1ч): Оборудование в лаборатории. Химическая посуда и правила работы с ней. Нагревательные приборы и правила работы с ними. Правила взвешивания, измерения объема жидкости. Правила сборки



установок.

Занятие 2 (1ч): Подготовка к проведению эксперимента: изучение методики синтеза вещества, поиск в справочной литературе свойств синтезируемого и используемых веществ. Выделение продуктов реакции. Проведение необходимых расчетов. Решение ситуационных задач.

Примеры ситуационных задач:

- Сколько граммов салициловой кислоты необходимо взять для получения одной таблетки аспирина?

**Тема 3:** Методы очистки веществ (2ч).

Занятие 1 (1ч): Очистка твердых и жидких веществ: перекристаллизация, сублимация (возгонка), выпаривание, перегонка. Лабораторная работа №1 "Перекристаллизация твердых веществ".

Занятие 2 (1ч): Лабораторная работа №2 "Очистка растворителей перегонкой при атмосферном давлении".

**Тема 4:** Методы разделения и идентификации веществ (2ч).

Занятие 1 (1ч): Хроматография бумажная, тонкослойная, колоночная. Разделение смеси жидкостей. Лабораторная работа №3 "Тонкослойная хроматография как метод идентификации веществ".

Занятие 2 (1ч): Лабораторная работа №4 "Экстракция эфирных масел из природного сырья".

**Тема 5:** Основы некоторых физико-химических методов исследования органических соединений (6ч).

Занятие 1 (2ч): Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Основы ЯМР<sup>1</sup>H спектроскопии, принципы расшифровки спектральных данных. Решение ситуационных задач.

Занятие 2 (2ч): ИК-спектроскопия. Сущность метода, принципы расшифровки спектральных данных. Практическое занятие по снятию и обработке ИК-спектров органических соединений.

Занятие 3 (2ч): Электронные спектры поглощения (ЭСП). Сущность

метода, принципы расшифровки спектральных данных. Практическое занятие по снятию и обработке ЭСП органических соединений.

**Тема 6:** Полициклические карбонильные соединения (1ч).

Хиноны и их производные как представители полициклических карбонильных соединений. Их многообразие, распространение, применение и биологическая активность некоторых представителей.

**Тема 7:** Зачет (2ч).

Используя справочную и учебную литературу, учащиеся выбирают методику синтеза предложенных полициклических карбонильных соединений и осуществляют спектральную идентификацию полученных веществ с помощью ИК- или УФ-спектроскопии. После консультации с преподавателем самостоятельно выполняют данную работу.

**Тема 8:** Подведение итогов (1ч).

Конференция с устными докладами учащихся, отражающих их личные достижения в освоении курса «Азбука химика-исследователя». В докладе используются результаты зачетного занятия (какое соединение синтезировали, по какой методике, какие методы органического синтеза и спектральной идентификации органических соединений использовали в работе).

**План занятия №2 по теме: Основы некоторых физико-химических методов исследования органических соединений. ИК-спектроскопия.**

**Цель:** овладение методами ИК-спектроскопии для установления структурной формулы органических соединений.

**Задачи:**

образовательные:

- сформировать теоретические знания о сущностях метода ИК-спектроскопии;
- сформировать практические навыки по снятию и обработке ИК-

спектров органических соединений;

- продолжить формирование умений пользоваться литературными источниками и раздаточным материалом (инструктивные карточки);
- продолжить формирование умений работы с оборудованием химико-аналитической лаборатории.

развивающие:

- продолжить развитие навыков самостоятельной работы;
- продолжить формирование процессов мыслительной деятельности: анализ, синтез, сравнение, умозаключение.

воспитательные:

- продолжить формирование экологической культуры через работу с химическими соединениями.

**Место:** ауд. 5-28 и 5-17 кафедры химии КГПУ им. В.П. Астафьева

**Методы:** словесные – лекция с элементами беседы; наглядные – презентация, учебные видеофильмы; практические - снятие и обработка ИК-спектров органических соединений.

**Оборудование и реактивы:** ПК, мультимедийный проектор, инструктивные карточки, образцы полициклических карбонильных соединений нафтохинонового ряда.

**План занятия:**

*Теоретическая часть (1ч):*

- организационный момент, приветствие – 2 минуты;
- актуализация знаний – 3 минуты;
- постановка цели и задач – 2 минуты;
- лекция с элементами беседы с использованием слайдов презентации и фрагментов учебных видеофильмов – 35 минут;
- подведение итогов (обобщение полученных теоретических сведений), рефлексия, постановка цели и задач для практической части занятия – 3 минуты.

*Практическая часть (1ч):*

- инструктаж по технике безопасности – 3 минуты;
- самостоятельная работа учащихся с инструктивными карточками – 30 минут;
- отчет учащихся о проделанной работе – 12 минут.

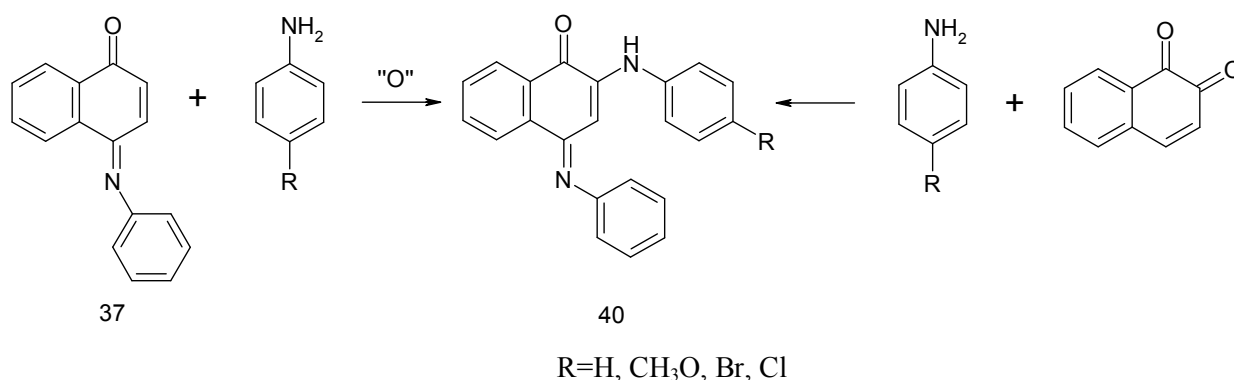
**Заключение**

На наш взгляд подобное тесное сотрудничество школы и Университета поможет учащимся лучше разобраться в тонкостях химической профессии, способствует повышению мотивации к изучению химии, их профориентации с возможным последующим привлечением уже в качестве студентов к актуальным химическим исследованиям, т.е. способствует реализации индивидуального продвижения учащихся в системе "Школа-ВУЗ".

## ГЛАВА III. ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

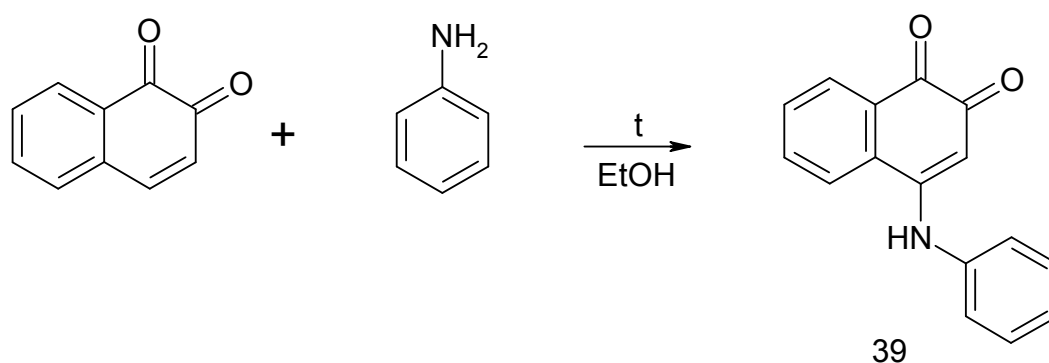
### 3.1. Получение 2-ариламино-1,4-нафтохинонмоноиминов

По известной методике [35] из 1,2-нафтохинона и анилина кипячением в этаноле ( $t_{\text{кип}} = 78,4^{\circ}\text{C}$ ) возможно получение 2-ариламино-N-фенил-1,4-нафтохинонмоноиминов (41):

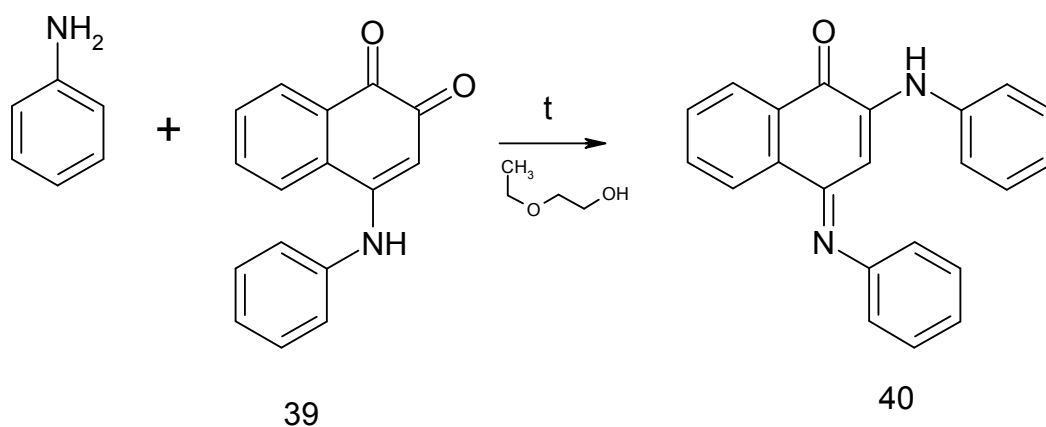


Региоориентацию ариламинирования соединения (37) подтверждает независимый синтез 2-анилино-N-фенил-1,4-нафтохинонмоноимина (41) из 1,2-нафтохинона и анилина по [40].

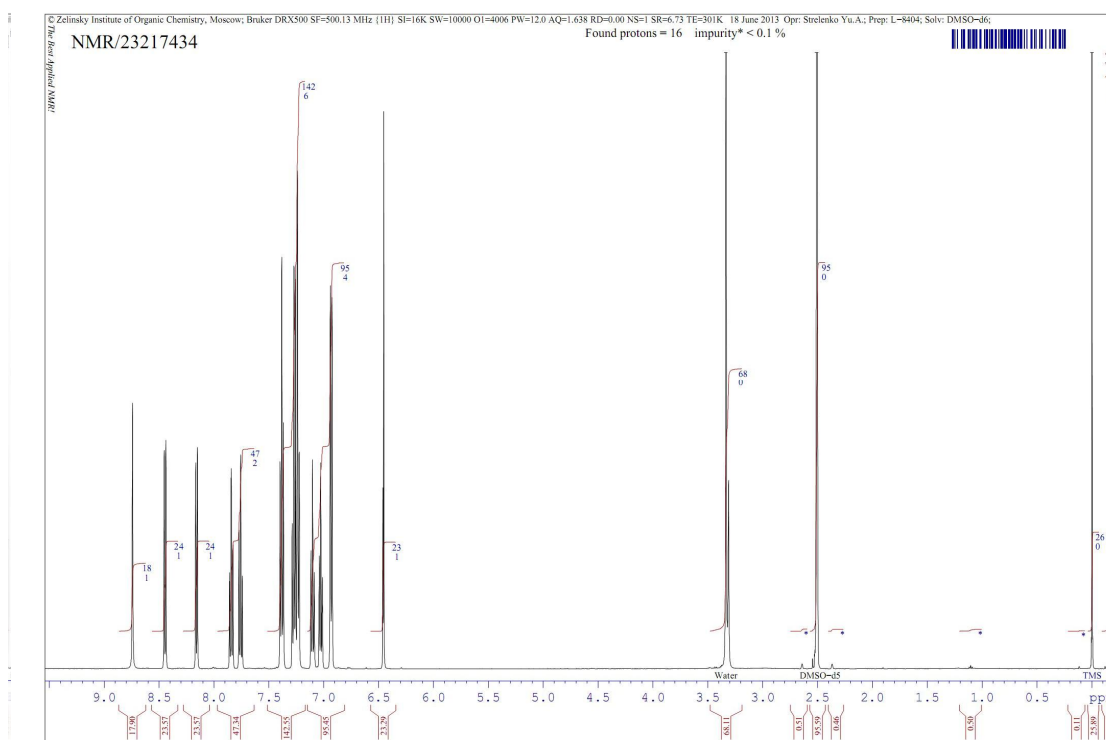
Однако, следуя данной методике [35], нами был получен только продукт монозамещения 4-анилино-1,2-нафтохинон (39):



Для получения 2-анилино-N-фенил-1,4-нафтохинонмоноиминов в качестве растворителя был взят более высококипящий этилцеллозольв ( $t_{\text{кип}} = 135,6^{\circ}\text{C}$ ):



Строение полученного соединения 2-ариламино-N-фенил-1,4-нафтохинонимина (38) подтверждено физико-химическими методами анализа. На рис. 1 представлен ПМР-спектр 2-ариламино-N-фенил-1,4-нафтохинонимина, который полностью соответствует ожидаемой структуре.



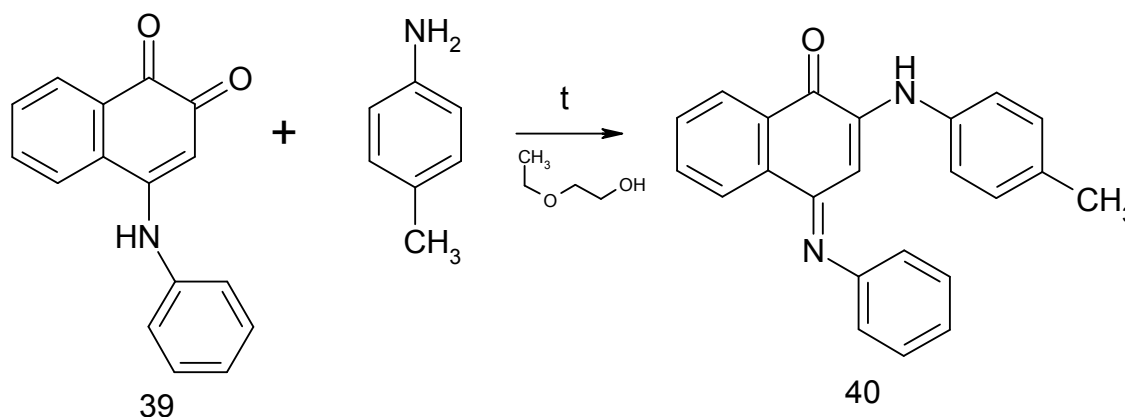
**Рис. 1** Спектр ЯМР<sup>1</sup>H 2-ариламино-N-фенил-1,4-нафтохинонимина (38)

В области 6,45 м.д. зафиксирован синглетный сигнал Н<sup>3</sup> нафтохинонового ядра; в области 6,92-6,94 м.д. находится дублетный сигнал двух протонов ароматического кольца Н<sup>2</sup>, Н<sup>6</sup>; в области 7,01-7,12 м.д.

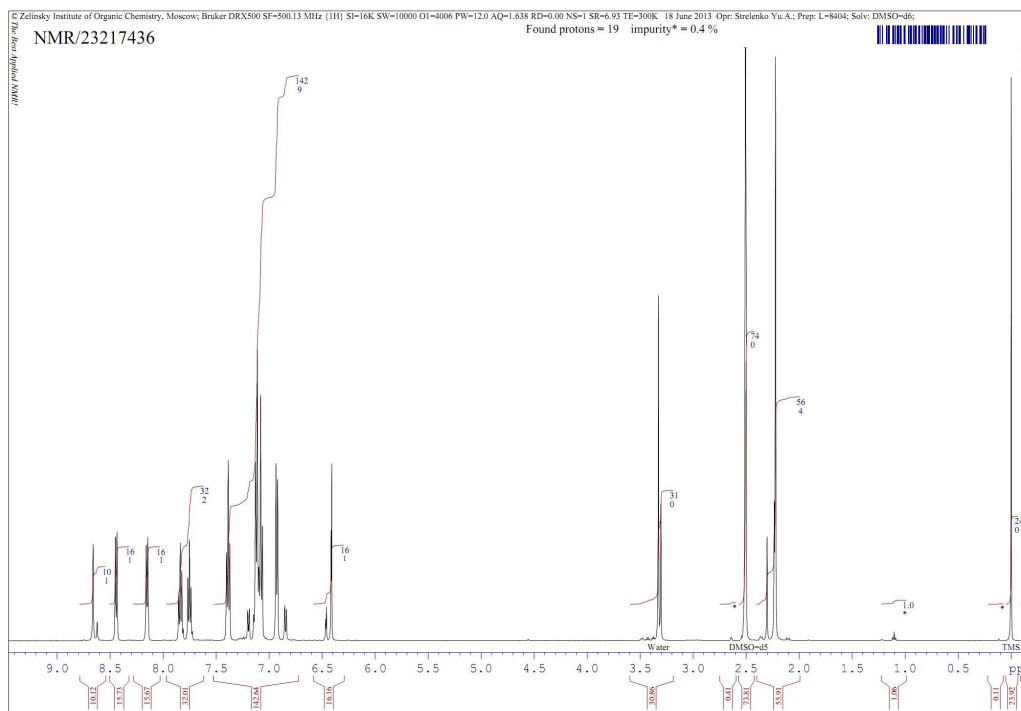
находятся два триплетных сигнала двух ароматических колец  $H^{4'}$  и  $H^{4''}$  соответственно; в области 7,22-7,29 м.д. зафиксирован мультиплетный сигнал шести протонов ароматических колец  $H^{2''}$ ,  $H^{3''}$ ,  $H^{5''}$ ,  $H^{6''}$ ,  $H^{3'}$ ,  $H^{5'}$ ; в области 7,36-7,40 м.д. зафиксирован триплетный сигнал двух протонов ароматического кольца  $H^{3''}$ ,  $H^{5''}$ ; в области 7,7-7,9 м.д. наблюдаются два триплетных сигнала двух ароматических протонов  $H^{6(7)}$ ; в области 8,1-8,5 м.д. зафиксированы два дублетных сигнала двух ароматических протонов  $H^{5(8)}$ ; в области 8,8 миллионных долей наблюдается синлетный сигнал протона аминогруппы.

Данная структура вещества (38) подтверждается также масс-спектрометрическим методом анализа. Зафиксирован пик молекулярного иона соединения (38)  $M_r(C_{22}H_{16}N_2O) = 324$  с интенсивностью 100%, что соответствует предложенной структуре.

Полученное соединение 4-анилино-1,2-нафтохинон (39) далее вводилось в реакцию с избытком толуидина кипячением в этилцеллозольве:



Структуру полученного продукта (40) подтверждают данные физико-химических методов анализа. На рис. 2 приведен ПМР-спектр 2-толуидино-N-фенил-1,4-нафтохинонмоноимина, который полностью соответствует ожидаемой структуре.



**Рис. 2** Спектр ЯМР<sup>1</sup>H 2-толуидино-N-фенил-1,4-нафтохинонмоноимина (40)

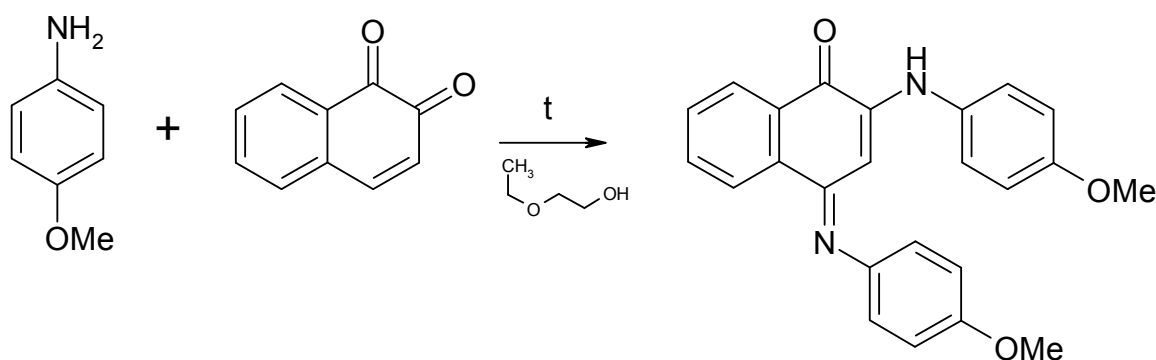
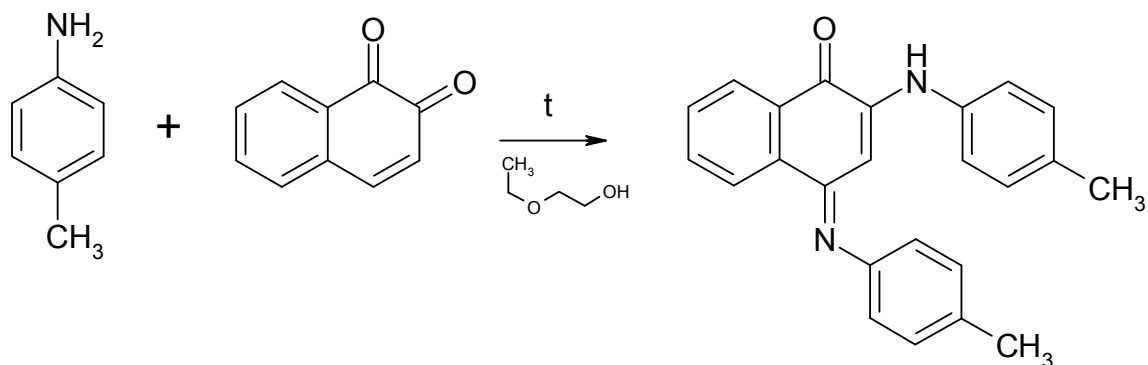
В области 2,2 м.д. зафиксирован синглетный сигнал трех протонов метильной группы; в области 6,41-6,42 м.д. наблюдается синглетный сигнал Н<sup>3</sup> нафтохинонового ядра; в области 6,91-6,94 м.д. наблюдается дублетный сигнал двух протонов ароматического кольца Н<sup>2</sup>, Н<sup>6</sup>; в области 7,06-7,13 м.д. наблюдается мультиплетный сигнал шести протонов двух ароматических колец Н<sup>2''</sup>, Н<sup>3''</sup>, Н<sup>5''</sup>, Н<sup>6''</sup>, Н<sup>3'</sup>, Н<sup>5'</sup>; в области 7,37-7,40 м.д. зафиксирован триплетный сигнал протона ароматического кольца Н<sup>4''</sup>; в области 7,73-, 7,85 м.д. наблюдаются два триплетных сигнала двух ароматических протонов Н<sup>6(7)</sup>; в области 8,14-8,45 м.д. наблюдаются два дублетных сигнала двух ароматических протонов Н<sup>5(8)</sup>; в области 8,66 м.д. наблюдается синглетный сигнал протона аминогруппы.

Данная структура вещества (40) подтверждается также масс-спектрометрическим методом анализа. Зафиксирован пик молекулярного иона соединения (40)  $M_r(C_{23}H_{18}N_2O) = 338$  с интенсивностью 100%, что соответствует предложенной структуре.

По этой же методике [35], с учетом полученных ранее сведений, нами



были синтезированы известные в литературных источниках 2-анизидино-1,4-нафтохинон-N-(4-метокси)-фенилимин и 2-толуидино-1,4-нафтохинон-N-(4-метилфенил)имин кипячением 1,2-нафтохинонов с двукратным избытком соответствующих ариламинов в этилцеллозольве:



Структура полученных соединений подтверждена данными физико-химических методов анализа и не противоречит описанным ранее результатам.

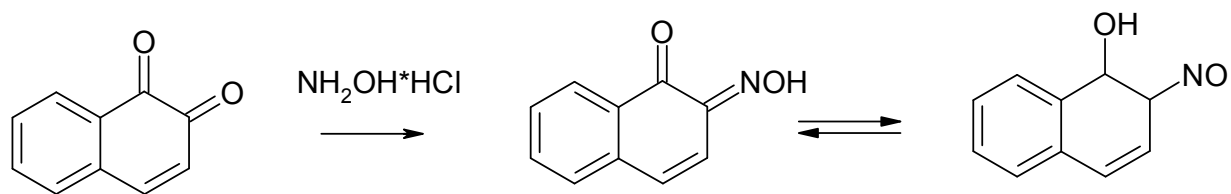
### 3.2. Оксимирование арилиминов

Оксимы хинонов проявляют различные виды биологической активности и перспективны для практического использования [41,42].

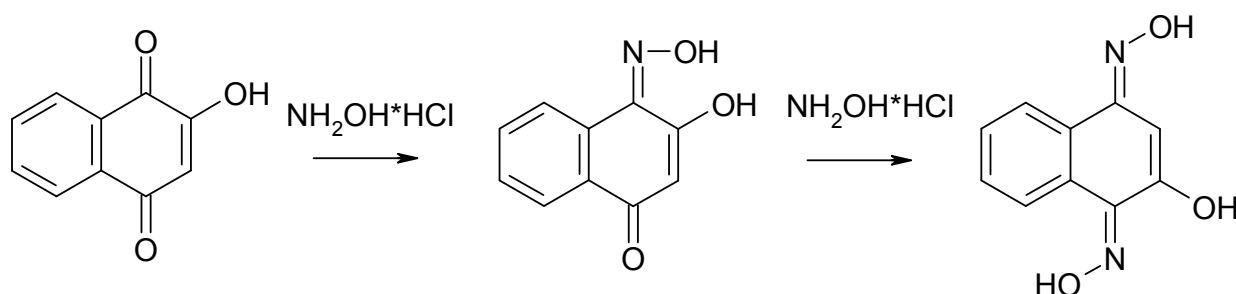
Однако, закономерности, позволяющие установить направление оксимирования различных хинонов, исследованы недостаточно полно [43].

В данной работе изучено отношение различных производных нафтохинонов, содержащих в хиноидном ядре amino- и иминогруппы.

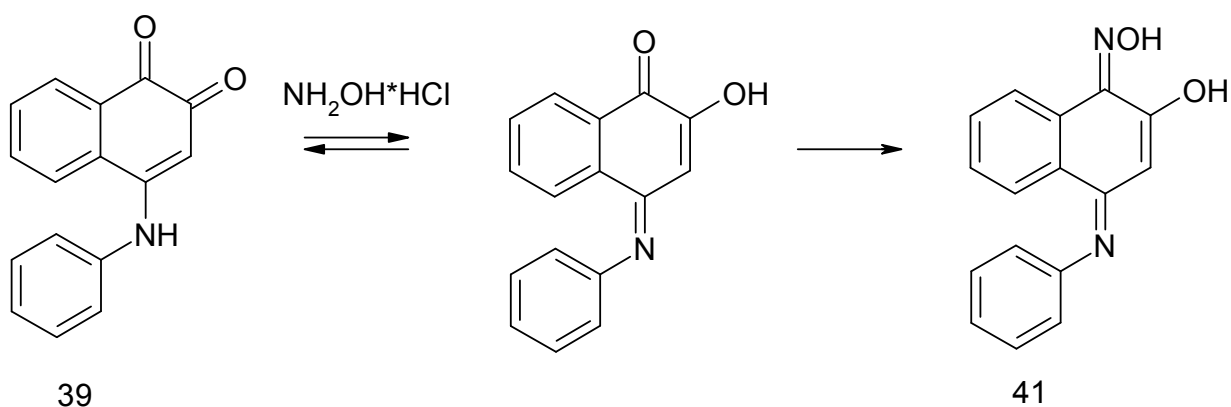
Из литературных источников [44] известно, что при взаимодействии 1,2-нафтохинонов с гидроксиламином образуются 1,2-нафтохинон-1-оксим или 1,2-нафтохинон-2-оксим:



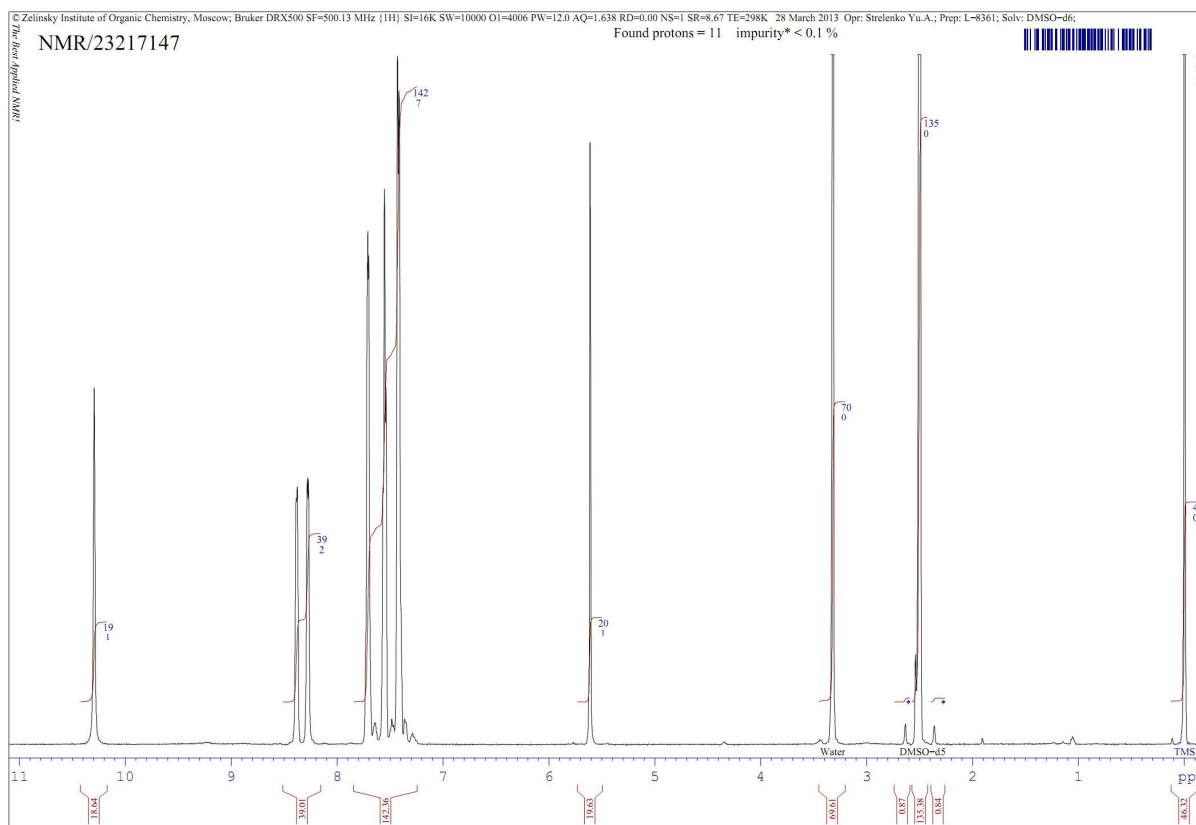
Известно также, что 2-гидрокси-1,4-нафтохинон [45] при действии гидроксиламина, как показано в известных работах, оксимируется по карбонильной группе, находящейся в положении 1, и лишь затем наблюдается диоксимирование:



Из литературных источников [46] известно, что 4-амино-1,2-нафтохинон (39) оксимируется по карбонильной группе, находящейся в положении 1:



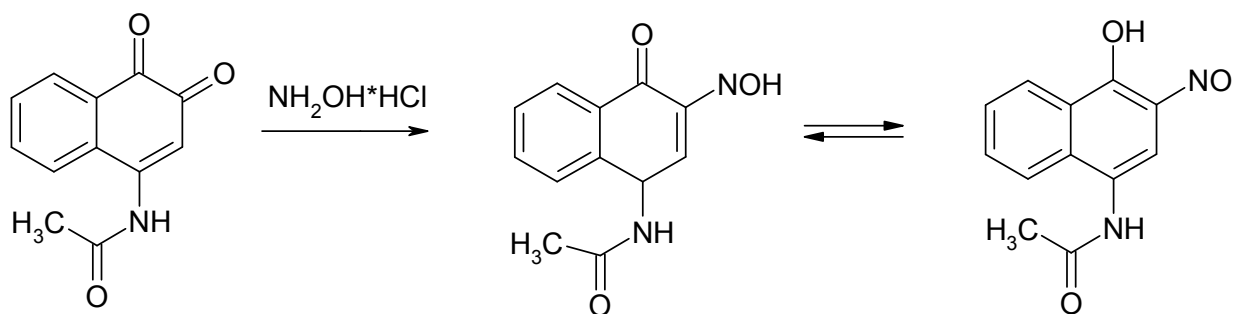
Соединение (41) получено известным способом и описано в литературе [46]. На рис. 3 приведен ПМР-спектр 4-анилино-1,2-нафтохинонмонооксима-1.



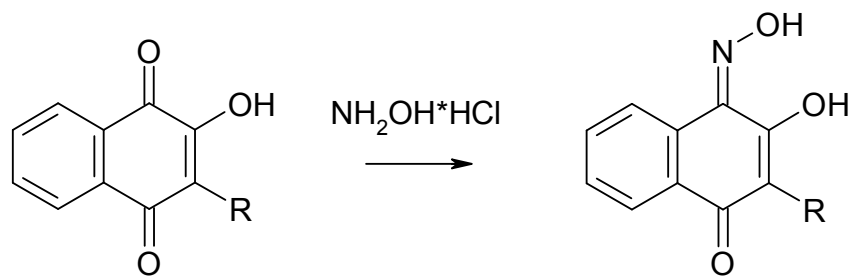
**Рис. 3** Спектр ЯМР<sup>1</sup>H 4-амино-1,2-нафтохинон моноимина-1 (41)

Структура соединения отвечает предложенной формуле.

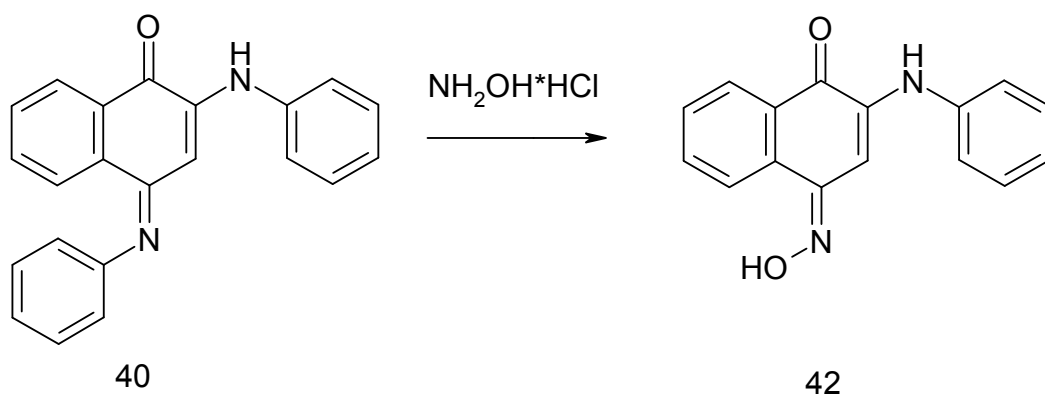
Однако в случае 4-ацетиламино-1,2-нафтохинона, оксимирование протекает по положению 2 [46]:



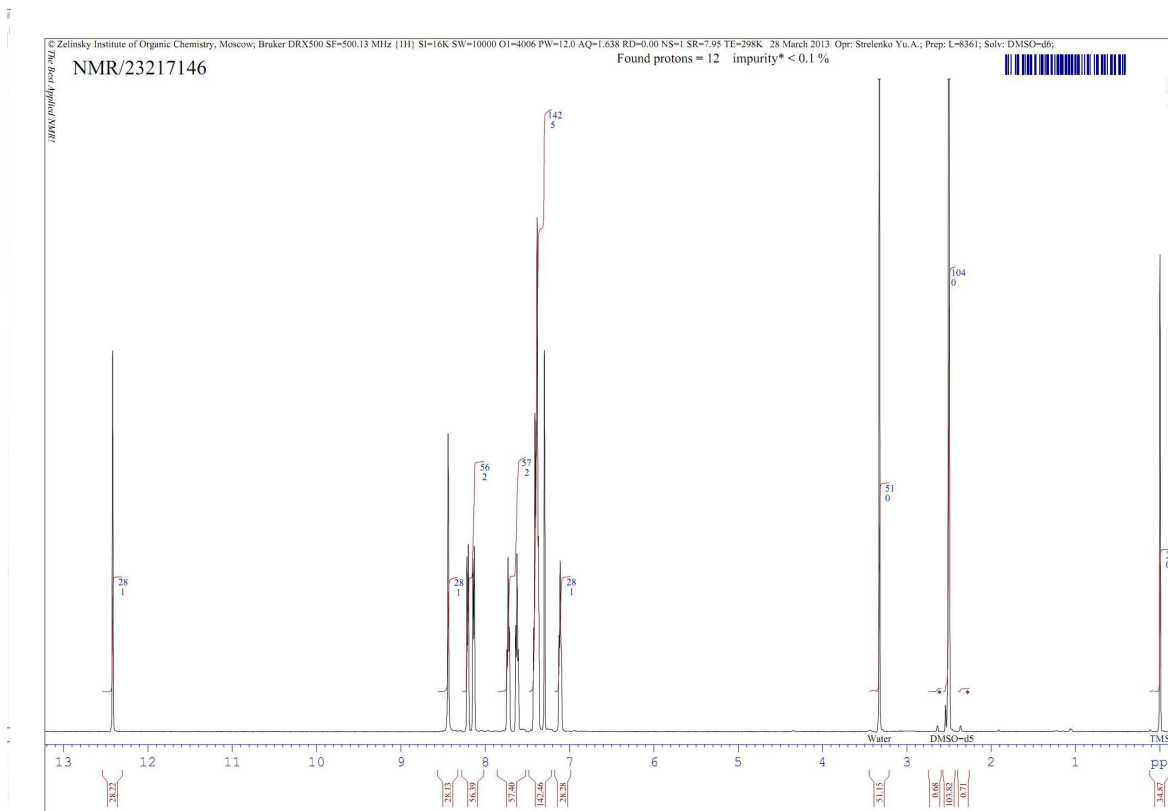
Характерно, что в молекуле 1,4-нафтохинона в положении 2 присутствует гидроксильная группа, а в положении 3 различные заместители, то оксимирование протекает в положение 1:



Ранее на кафедре химии КГПУ им. В.П. Астафьева было изучено взаимодействие солянокислого гидроксилamina с 2-анилино-1,4-нафтохинон-N-фенилимином (38):



Структура полученного продукта (42) установлена при помощи физико-химических методов анализа. На рис. 4 приведен ПМР спектр 2-анилино-1,2-нафтохинонмонооксима (42)



**Рис. 4** Спектр ЯМР<sup>1</sup>Н 2-анилино-1,2-нафтохинонмонооксима (42)

В области 7,12 м.д. наблюдается триплетный сигнал Н<sup>3</sup> хиноидного ядра; в области 7,37-7,43 м.д. зафиксирован мультиплетный сигнал пяти протонов ароматического кольца; в области 7,62-7,73 м.д. наблюдаются два триплетных сигнала Н<sup>6(7)</sup> ароматического кольца; в области 8,14-8,22 м.д. зафиксированы два дублетных сигнала Н<sup>5(8)</sup> ароматического кольца; в области 8,4 м.д. зафиксирован синглетный сигнал протона аминогруппы; в области 12,4 м.д. наблюдается синглетный сигнал протона гидроксильной группы.

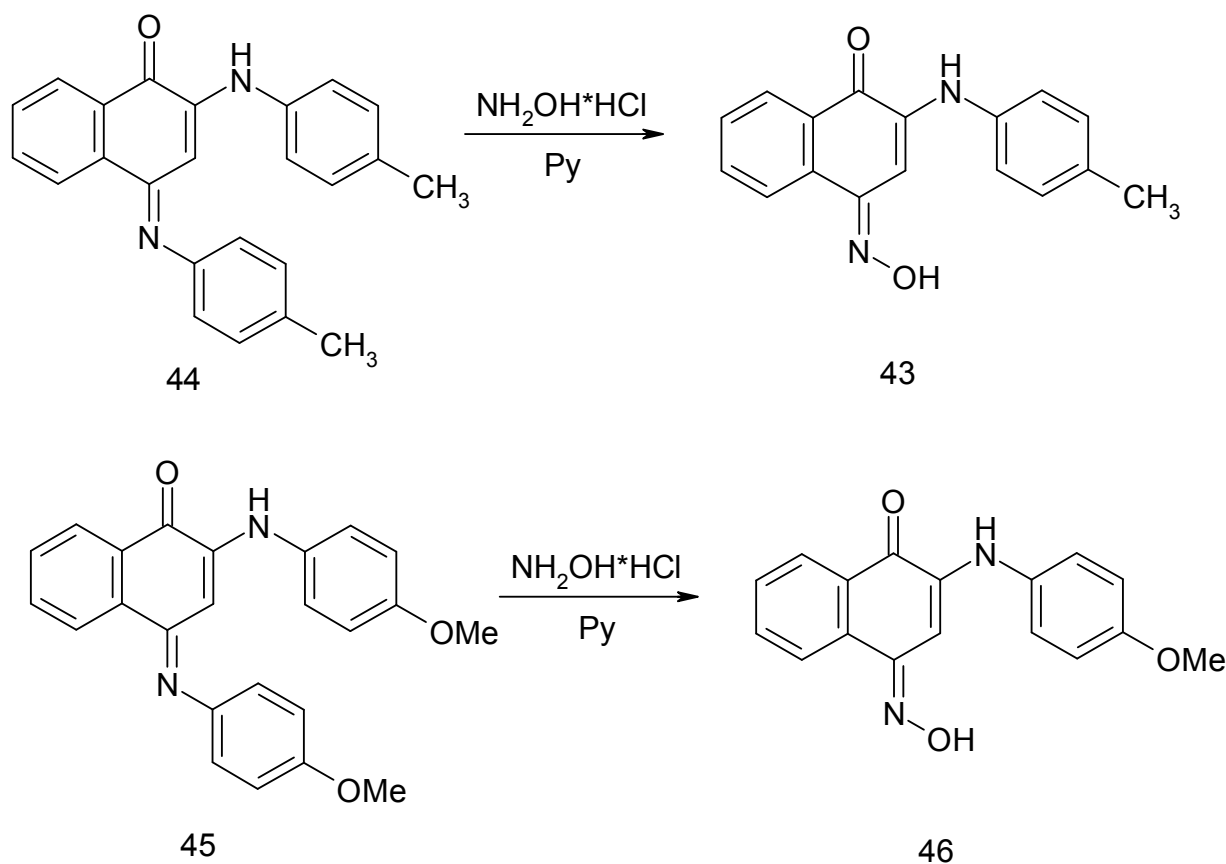
Данная структура вещества (42) подтверждается также масс-спектрометрическим методом анализа. Пик молекулярного иона Мг (C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) = 264 данного соединения имеет интенсивность 59,06%, осколочный фрагмент Мг = 77 имеет интенсивность 100%, осколочный фрагмент Мг = 51 имеет интенсивность 75,68%, что соответствует ожидаемой структуре.



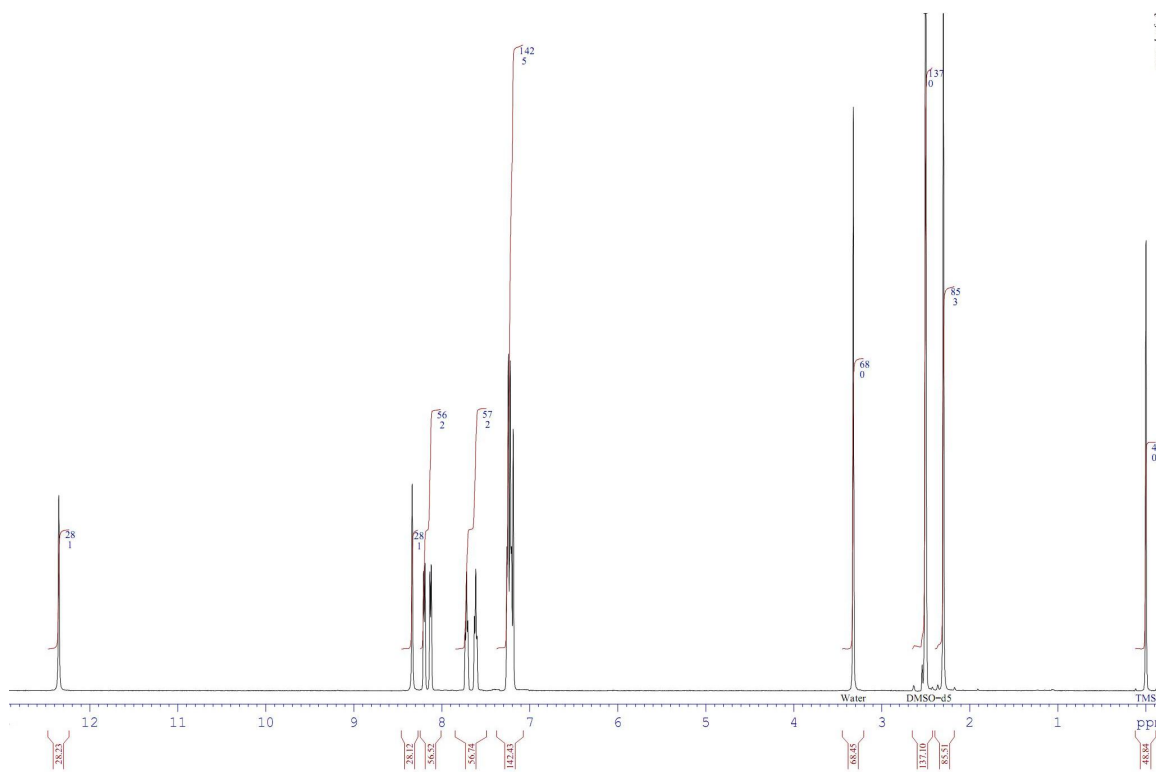
хиноидной структуры; в области 7,61-7,72 м.д. зафиксированы два триплетных сигнала  $H^{(7)}$  ароматического кольца; в области 8,13-8,20 м.д. наблюдаются два дублетных сигнала  $H^{(8)}$  ароматического кольца; в области 8,34 м.д. зафиксирован синглетный сигнал протона аминогруппы; в области 12,35 м.д. наблюдается синглетный сигнал протона гидроксильной группы.

Данная структура вещества (43) подтверждается также масс-спектрометрическим методом анализа. Зафиксирован пик молекулярного иона  $M_r (C_{17}H_{14}N_2O_2) = 278$  с интенсивностью 100%, что соответствует ожидаемой структуре.

Вещества (44) и (45) также подвергались оксимированию солянокислым гидроксиламином в пиридине при комнатной температуре:



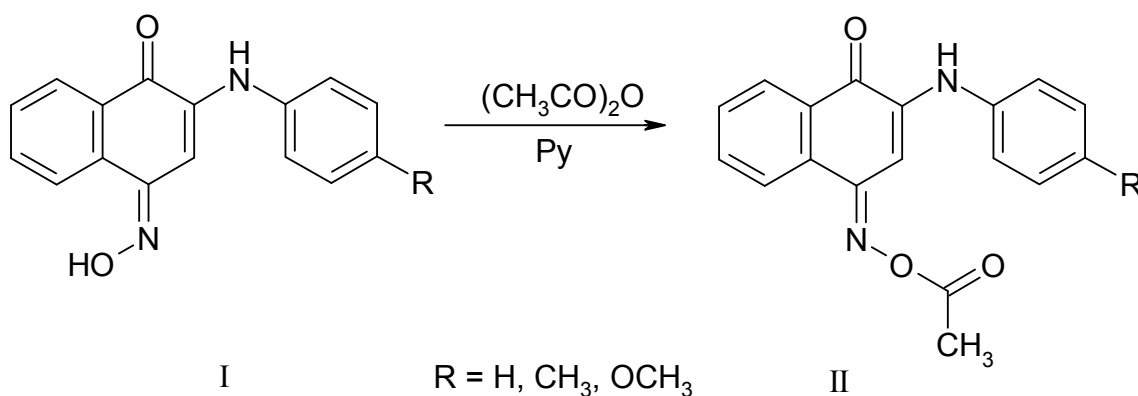
Аналогично ЯМР<sup>1</sup>H спектрам соединений (42) и (43) для веществ (43) и (46) в области 12,3 м.д. зафиксирован синглетный сигнал протона оксимной группы, что говорит о протекании реакции оксимирования. Стоит отметить, что ЯМР<sup>1</sup>H спектр вещества (43), полученного вторым путем, полностью идентичен спектру соединения 43:



**Рис. 6** Спектр ЯМР<sup>1</sup>Н 2-толуидино-1,2-нафтохинонмонооксима (43), полученного вторым путем

### 3.3 Ацилирование нафтохинонмонооксимов

На нашей кафедре установлено, что вещества (II) легко ацилируются уксусным ангидридом:



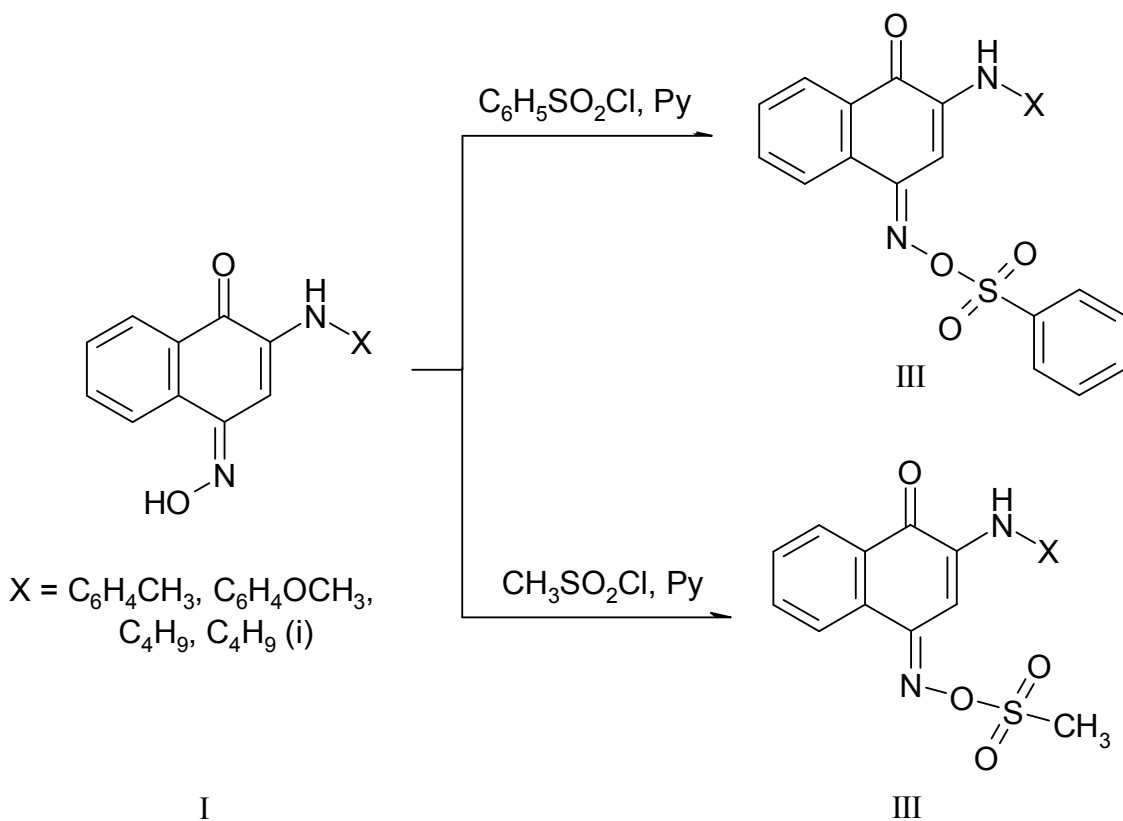
Подтверждают протекание реакции данные физико-химических методов анализа.

Соединения II и их предшественники I, были испытаны на предмет противоопухолевой активности и показали довольно высокий результат.

В связи с этим нам представилось интересным ввести полученные 2-

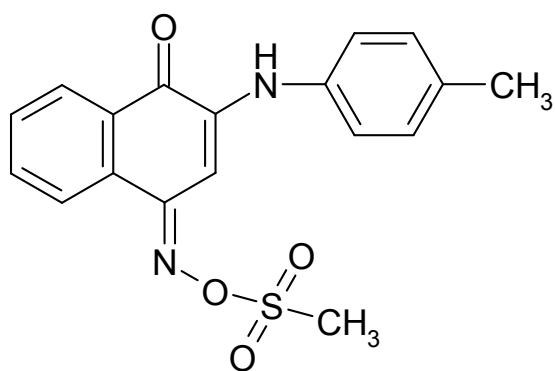


ариламино-1,4-нафтохинонмонооксимы и их алифатические аналоги 2-алкиламино-1,4-нафтохинонмонооксимы во взаимодействие с такими ацилирующими агентами, как бензолсульфохлорид и метансульфохлорид:



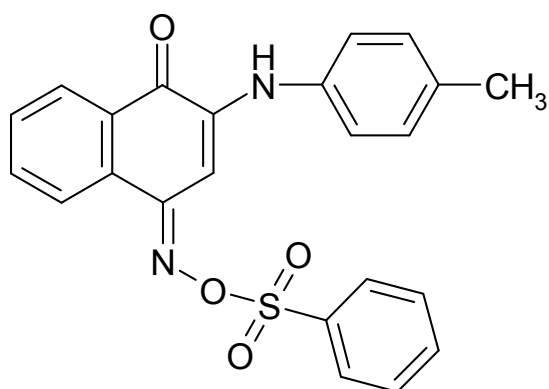
Все реакции проводились в мягких условиях при комнатной температуре в пиридине. Продолжительность их варьировала от 15 минут до 2 часов и зависела от характера заместителя во 2 положении: для алифатическизамещенных соединений продолжительность реакции составляла 15-20 минут, для ароматическизамещенных – от 1,5 до 2 часов.

В результате получена серия 2-арил(алкил)-4[фенил(метил)сульфонил]окси-1,4-нафтохинонмоноиминов (III a-f) с достаточно высокими выходами:



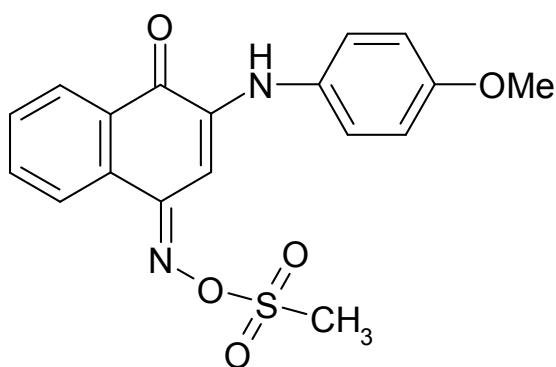
IIIa

85%



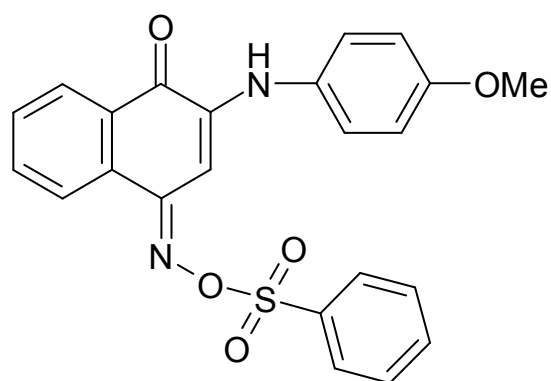
IIIb

93%



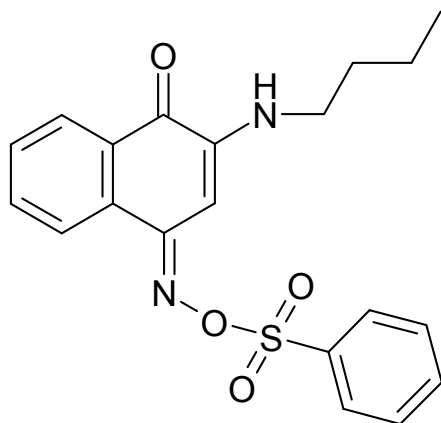
IIIc

73%



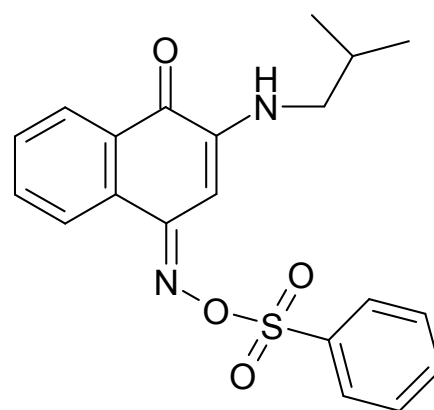
III d

87%



III e

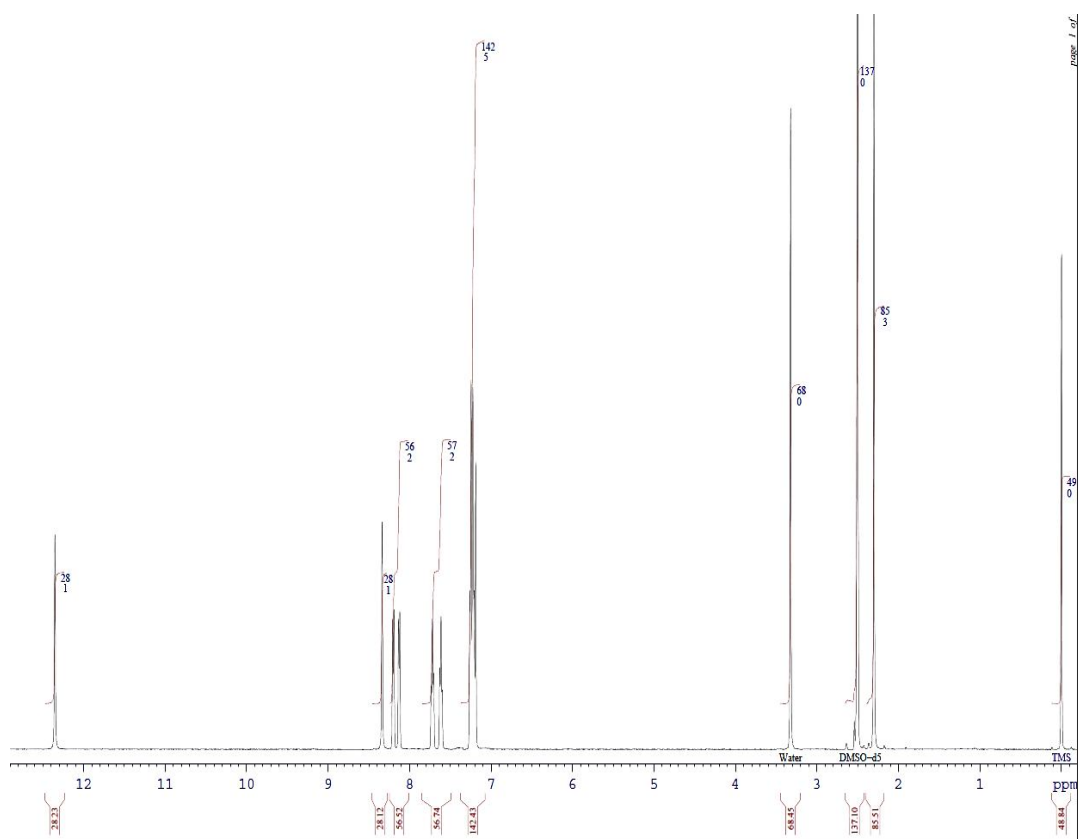
90%



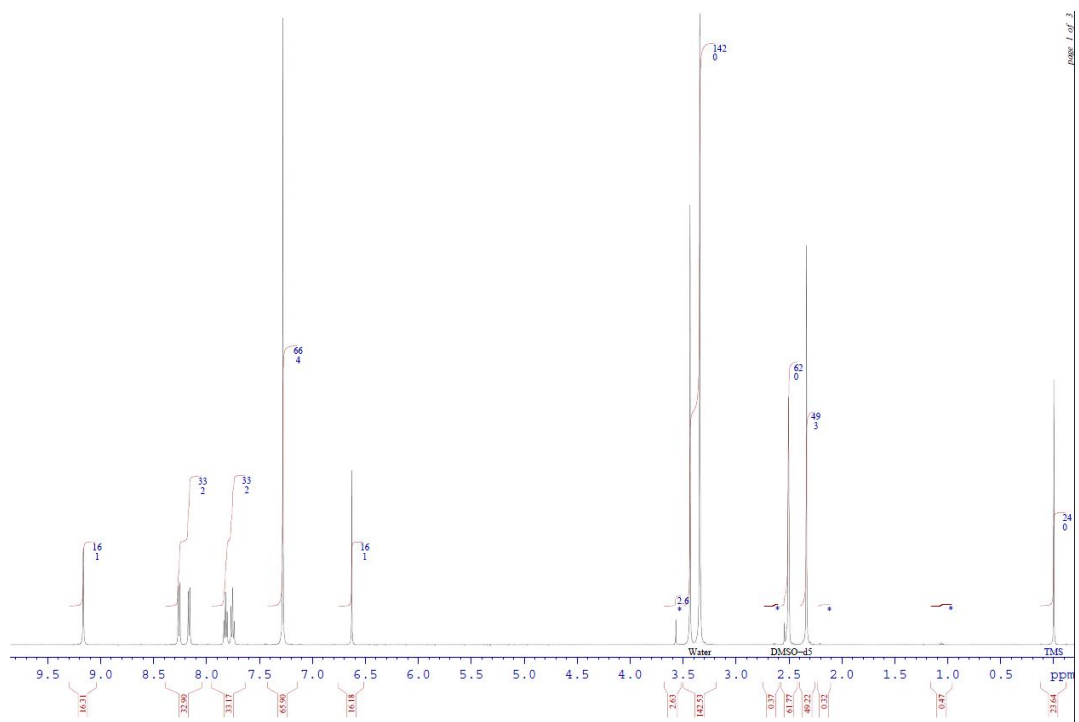
III f

91%

Сравнивая спектральные данные ЯМР  $H^1$ -спектроскопии исходных оксимов и продуктов ацилирования, в последних можем отметить отсутствие синглетного сигнала протона оксимной группы в области 12,3 м.д., что свидетельствует о протекании реакции сульфоанилирования:



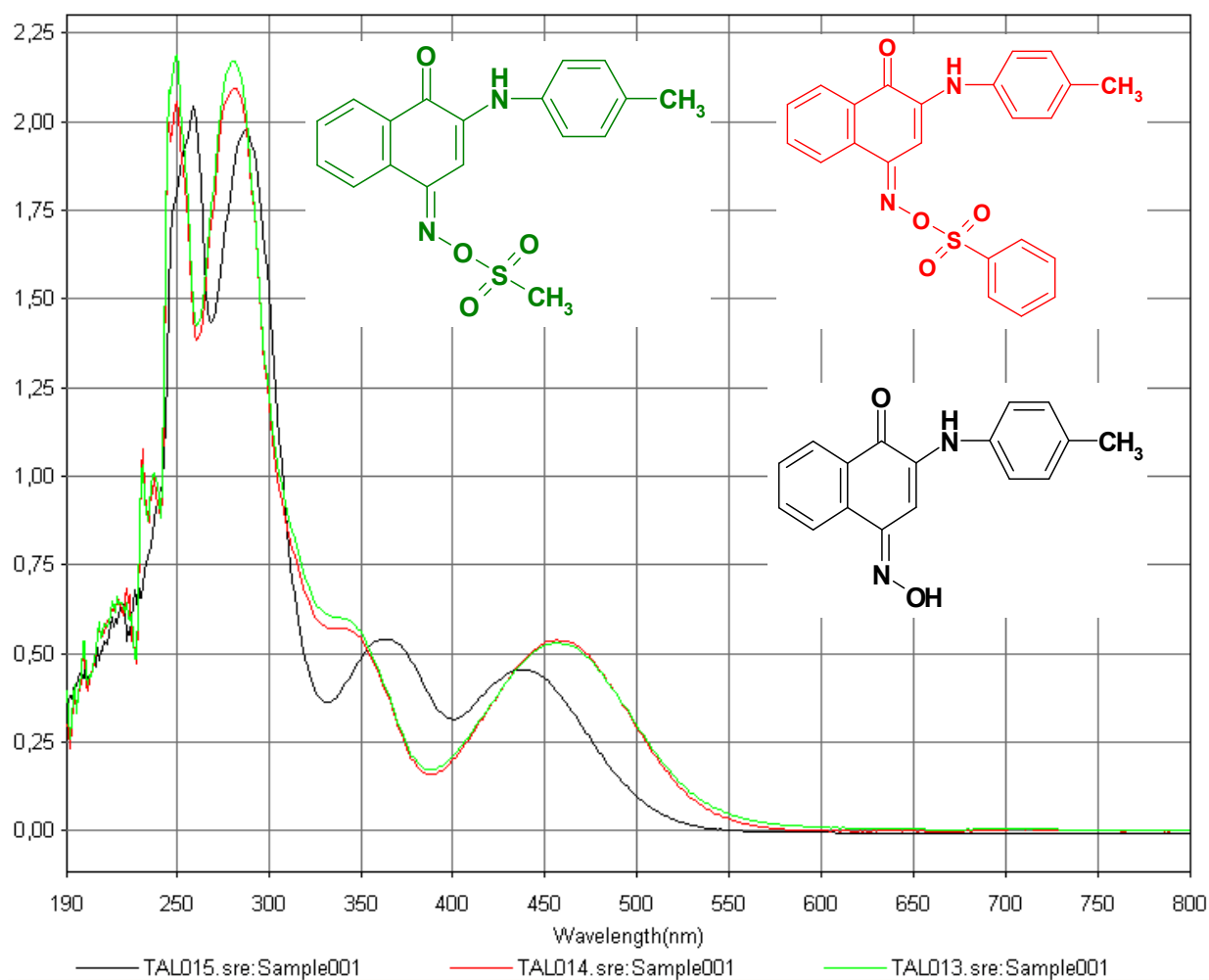
**Рис.7** ЯМР-Н1 спектр 2-толуидино-1,4-нафтохинонмонооксима



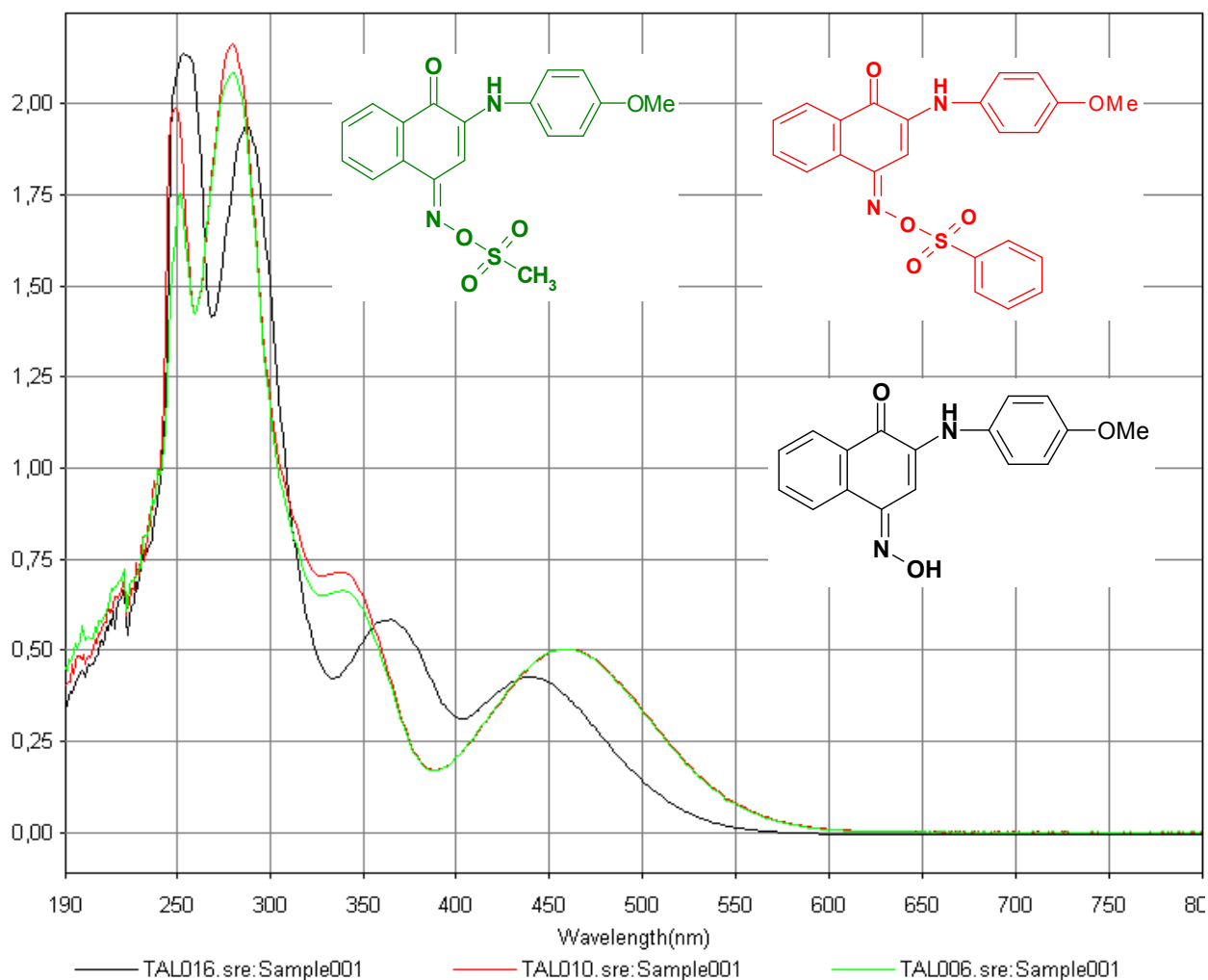
**Рис.8** ЯМР-1Н спектр 2-толуидино-4-(метилсульфонил)окси-1,4-нафтохинонмоноимина

Также в электронных спектрах соединений (III) наблюдается сдвиг в длинноволновую область, характерный обычно при удлинении сопряженной

СИСТЕМЫ:



**Рис.9** ЭСП 2-толуидино-4-(метилсульфонил)окси-1,4-нафтохинонмоноимина, 2-толуидино-4-(фенилсульфонил)окси-1,4-нафтохинонмоноимина, 2-толуидино-1,4-нафтохинонмонооксима



**Рис.10** ЭСП 2-анизидино-4-(метилсульфонил)окси-1,4-нафтохинонмоноимина, 2-анизидино-4-(фенилсульфонил)окси-1,4-нафтохинонмоноимина, 2-анизидино-1,4-нафтохинонмонооксима

## Температуры плавления веществ III a-f

Вещество	<b>2-толуидино-4-(метилсульфонил)окси-1,4-нафтохинонмоноимин (IIIa)</b>	<b>2-толуидино-4-(фенилсульфонил)окси-1,4-нафтохинонмоноимин (IIIb)</b>	<b>2-анизидино-4-(метилсульфонил)окси-1,4-нафтохинонмоноимин (IIIc)</b>
Т пл °С	212-214	193-194	195-197
Вещество	<b>2-анизидино-4-(фенилсульфонил)окси-1,4-нафтохинонмоноимин (III d)</b>	<b>2-бутиламино-4-(фенилсульфонил)окси-1,4-нафтохинонмоноимин (III e)</b>	<b>2-изобутиламино-4-(фенилсульфонил)окси-1,4-нафтохинонмоноимин (III f)</b>
Т пл °С	167	154	148-149

На основании проведенных экспериментов можно заключить, что нами получен ряд новых соединений 2-арил(алкил)-4[фенил(метил)сульфонил]окси-1,4-нафтохинонмоноиминов (III a-f) перспективных для дальнейшего испытания их на предмет биологической активности.

## Глава IV. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  получены на спектрометре Bruker DRX (500 мГц), растворитель – ДМСО- $d_6$ , внутренний стандарт – ТМС, протекание реакций и чистоту синтезированных соединений контролировали методом ТСХ в смеси толуол-ацетон (1:1) на пластинах Silufol. Температуру плавления измеряли на микронагревательном столике Voetius. Масс-спектры получены на спектрометре Finnigan MAT-8200. Электронные спектры поглощения зарегистрированы на спектрофотометре Evolution 300 в ДМФА при толщине слоя 1 см и концентрации  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

### 4.1 Синтез 2-толуидино-4-(метилсульфонил)окси-1,4-нафтохинонмоноимина (IIIa)

0,69 г (0,002 моль) 2-толуидино-1,4-нафтохиномонооксима растворяют в 7 мл пиридина, постепенно прикапывают 0,6 мл (0,006 моль) метансульфохлаорида. Реакцию проводят при комнатной температуре. Через 2 ч выпадает темно-оранжевый осадок, который отфильтровывают, высушивают, промывают небольшим количеством водного спирта. Фильтрат выливают на лед, выпадает темно-оранжевый осадок, который отфильтровывают, высушивают, промывают небольшим количеством водного спирта. Кристаллизуют из смеси этилового спирта и диоксана (2:1).  $T_{\text{пл}} = 212\text{-}214\text{ }^\circ\text{C}$  Выход: 0,61 г (85 %). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 2,30 (3H, с,  $\text{CH}_3$ -4'); 3,40 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 6,60 (1H, с, H-3); 7,30 (4H, с, H-2'-5'); 7,75 (1H, т, H-6); 7,80 (1H, т, H-7); 8,15 (1H, д, H-5); 8,25 (1H, д, H-8); 9,20 (1H, с, NH). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн.}}$ , %): 356 (63.06)  $[\text{M}]^+$ , 277 (93.69), 262 (45.45), 247 (100), 232 (54.85), 79 (27.23).

### 4.2 Синтез 2-толуидино-4-(фенилсульфонил)окси-1,4-нафтохинонмоноимина (IIIb)

1,05 г (0,004 моль) 2-толуидино-1,4-нафтохиномонооксима растворяют в 7 мл пиридина, постепенно прикапывают 0,7 мл (0,006 моль)

бензолсульфохлорида. Реакцию проводят при комнатной температуре. Через 2 ч реакцию массу выливают на лед, выпадает ярко-оранжевый осадок, который отфильтровывают, высушивают, промывают небольшим количеством водного спирта. Кристаллизуют из смеси этилового спирта и диоксана (2:1).  $T_{пл} = 193-194\text{ }^{\circ}\text{C}$  Выход 1,00 г (93 %). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 2,4 (3H, с,  $\text{CH}_3$ -4'); 6,6 (1H, с, H-3); 7,2-7,3 (4H, м, H-2', 3', 5', 6'); 7,6-7,8 (5H, м, H-2''-6''); 7,9-8,1 (4H, м, H-5-8); 9,1 (1H, с, NH). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{отн.}$ , %): 418 (42.64)  $[\text{M}]^+$ , 277 (99.40), 247 (100), 232 (60.16), 77 (46.85).

#### **4.3 Синтез 2-анизидино-4-(метилсульфонил)окси-1,4-нафтохинонмоноимина (IIIc)**

0,75 г (0,003 моль) 2-анизидино-1,4-нафтохинонмонооксима растворяют в 6 мл пиридина, постепенно прикапывают 0,5 мл (0,004 моль) метансульфохлорида. Реакцию проводят при комнатной температуре. Через 2 ч реакцию массу выливают на лед, выпадает коричнево-оранжевый осадок, который отфильтровывают, высушивают, промывают небольшим количеством водного спирта. Кристаллизуют из смеси этилового спирта и диоксана (2:1).  $T_{пл} = 195-197\text{ }^{\circ}\text{C}$  Выход 0,7 г (73 %). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 3,4 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 3,8 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 6,5 (1H, с, H-3); 7,0 (2H, д, H-2', 6'); 7,3 (2H, д, H-3', 5'); 7,7 (1H, т, H-6); 7,8 (1H, т, H-7); 8,1 (1H, д, H-5); 8,2 (1H, д, H-8); 9,1 (1H, с, NH). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{отн.}$ , %): 372 (70.77)  $[\text{M}]^+$ , 293 (90.99), 278 (50.65), 263 (100), 77 (13.11).

#### **4.4 Синтез 2-анизидино-4-(фенилсульфонил)окси-1,4-нафтохинонмоноимина (IIIд)**

0,7 г (0,002 моль) 2-анизидино-1,4-нафтохинонмонооксима растворяют в 5 мл пиридина, постепенно прикапывают 0,6 мл (0,005 моль) бензолсульфохлорида. Реакцию проводят при комнатной температуре. Через 1,5 ч реакцию массу выливают на лед, выпадает красный осадок,



который отфильтровывают, высушивают, промывают небольшим количеством водного спирта. Кристаллизуют из смеси этилового спирта и диоксана (2:1). Т пл = 167 °С Выход 0,75 г (87 %). Спектр ЯМР Н<sup>1</sup>, δ, м.д.: 3,80 (3Н, с, ОСН<sub>3</sub>); 6,4 (1Н, с, Н-3); 7,10 (2Н, д, Н-4'); 7,3 (2Н, д, Н-3'); 7,1-7,3 (5Н, м, Н-2''-6''); 7,9-8,1 (4Н, м, Н-5-8); 9,10 (1Н, с, NH). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 434 (33.43) [M]<sup>+</sup>, 293 (81.48), 278 (86.89), 263 (100), 28 (20.12).

#### **4.5 Синтез 2-бутиламино-4-(фенилсульфонил)окси-1,4-нафтохинонмоноимина (Ше)**

0,33 г (0,001 моль) 2-*n*-бутил-1,4-нафтохинонмонооксима растворяют в 2 мл пиридина, постепенно прикапывают 0,1 мл (0,0008 моль) бензолсульфохлорида. Реакцию проводят при комнатной температуре. Через 15 мин реакцию массу выливают на лед, выпадает желто-зеленый осадок, который отфильтровывают, высушивают, промывают небольшим количеством водного спирта. Кристаллизуют из смеси этилового спирта и диоксана (2:1). Т пл = 154 °С Выход 0,28 г (90 %). Спектр ЯМР Н<sup>1</sup>, δ, м.д.: 0,9 (3Н, т, СН<sub>3</sub>); 1,3-1,4 (2Н, м, СН<sub>2</sub>); 1,5-1,6 (2Н, м, СН<sub>2</sub>); 3,2 (2Н, м, NH-СН<sub>2</sub>); 6,0 (1Н, с, Н-3); 7,5 (1Н, с, NH); 7,6-7,8 (5Н, м, Н-2'-6'); 7,9-8,1 (4Н, м, Н-5-8). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 384 (18.12) [M]<sup>+</sup>, 243 (100), 213 (79.78), 77 (30.23).

#### **4.6 Синтез 2-изобутиламино-4-(фенилсульфонил)окси-1,4-нафтохинонмоноимина (Шф)**

0,33 г (0,001 моль) 2-изобутил-1,4-нафтохинонмонооксима растворяют в 2 мл пиридина, постепенно прикапывают 0,1 мл (0,0008 моль) бензолсульфохлорида. Реакцию проводят при комнатной температуре. Через 15 мин реакцию массу выливают на лед, выпадает желтый осадок, который отфильтровывают, высушивают, промывают небольшим количеством водного спирта. Кристаллизуют из смеси этилового спирта и диоксана (2:1). Т пл = 148-149 °С Выход 0,35 г (91 %). Спектр ЯМР Н<sup>1</sup>, δ,

м.д.: 0,9 (6H, д, CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>); 2,0 (1H, м, CH); 3,0 (2H, т, NH-CH<sub>2</sub>); 7,5 (1H, с, NH); 7,6-7,8 (5H, м, H-2'-6'); 7,9-8,1 (4H, м, H-5-8). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн.}}$ , %): 384 (22.42) [M]<sup>+</sup>, 243 (100), 213 (82.88), 77 (16.42).

## ВЫВОДЫ

- Анализ литературных источников показал, что в школьном курсе органической химии для учащихся профильных классов, практически не предусмотрены экспериментальные работы по синтезу карбонильных соединений;
- Разработана программа элективного курса "Азбука химика-исследователя";
- Установлено, что 2-арил(алкил)амино-1,4-нафтохинонмонооксиды ацилируются в мягких условиях бензолсульфохлоридом и метансульфохлоридом;
- Доказана структура полученных соединений с помощью физико-химических методов анализа.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эфрос Л.С., Горелик М.В. Химия и технология промежуточных продуктов. Л.: Химия, 1979. 544 с.
2. Горелик М.В. Химия антрахинонов и их производных. М.: Химия, 1983. 360с.
3. Венкатараман К. Химия синтетических красителей. Т.2. Л.: Химия, 1957. 860 с.
4. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. Л.: Химия, 1976. 344с.
5. Горелик М. В., Эфос Л. С. Основы химии и технологии ароматических соединений. М.: Химия, 1992. 640 с.
6. Файн В.Я. 9,10-Антрахиноны и их применение. М.: Центр фотохимии РАН, 1999. 92 с.
7. Музычкина Р.А. Природные антрахиноны. Биологические свойства и физико-химические характеристики. М.: ФАЗИС, 1998. 864 с.
8. Жунгиету Г.И., Влад Л.А. Юглон и родственные 1,4-нафтохиноны. Кишинёв: Штиинца, 1978. 95с.
9. Машковский М.Д. Лекарственные средства. В двух частях. Ч.1. М.: Медицина, 1993. 540 с.
10. Машковский М.Д. Лекарственные средства. В двух частях. Ч.2. М.: Медицина, 1993. 736 с.
11. Krapcho A.P., Gilmor T.P. General preparative route to benzo[g]quinolines (1-azaanthracenes) J. Heterocyclic Chem. – 1999. – V. 36. – P. 445-452.
12. Krapcho A.P., Gallagher C.E., Hammach A., Ellis M., Menta E., Oliva A Synthesis of regioisomeric 6,9-(chlorofluoro)-substituted benzo[g]quinoline-5,10-diones, benzo[g] isoquinoline-5,10-diones and 6-chloro-9-fluorobenzo[g]quinoxaline-5,10-dione // J. Heterocyclic Chem. – 1997, V. 34. P. 27-32.
13. Бухтоярова А.Д. Синтез, реакционная способность и таутомерные

- превращения 5-гидрокси-1,4-нафтохинон-4-иминов // Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Новосибирск, 2005.
13. Grünanger P. Chinonimine. 1. Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl). / Ed. C. Grundmann. - Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1979. P. 235-349.
  14. Герасимова Т.Н., Шелковников В.В. Органические красители для оптических дисков постоянной памяти // Усп. химии. 1992.- Т. 61. - Вып.1, С. 102-123.
  15. Оэриу И., Крэча М. Отношение между строением и антитуберкулезным действием некоторых производных а-нафтохинона. VI. а-Нафтохинон-имины. // ЖОрХ, 1963. Т. 33. Вып. 7. С. 1127-1130.
  16. Adams R., Reifschneider W. The synthesis and reactions of quinone mono- and di-imides. // Bull. Soc. chim. France. 1958. - V. 5. - N 1. - P. 23-65.
  17. Горностаев Л.М., Лаврикова Т.И. Вопросы химии хинонов и хиноидных соединений: методическое пособие. Красноярск: Издательство Краснояр. гос. пед. ун-т им. В.П. Астафьева. Красноярск, 2006. 132 с.
  18. Лазурьевский Г. В., Терентьева И. В., Шамшуринов А. А. Практические работы по химии природных соединений. М.: Высшая школа, 1966. 335 с.
  19. Cannan R.K. Echinochrome // Biochem. J. 1927. Vol. 21. P. 184—189.
  20. О выделении шиконина из некоторых видов сем. Boraginaceae / А. С. Романова [и др.] // Лекарственные растения. М.: Химия, 1969. Т. 15. С. 529—537.
  21. The Chemistry and Biology of Alkannin, Shikonin, and Related Naphthazarin Natural Products / V.P. Papageorgiou [et al.] // Angew. Chem, 1999. № 111. P. 280—311.
  22. Общая органическая химия / Под ред. Д. Бартона и У. Д. Оллиса. Т. 5 Соединения фосфора и серы / Под ред. И. О. Сазерленда и Д. Н.

- Джонса.— Пер. с англ. / Под ред. Н. К. Кочеткова и Э. Е. Нифантьева. М.: Химия, 1983. 720 с.
23. Thomson R.H. Naturally occurring quinones IV: recent advances. — London: Springer, 1997. — 746 p.
  24. Абдуллаев З. С., Каримджанов А. К., Исмаилов А. И. О выделении хинона гемигоссипола из заражённого вилтом хлопчатника // Химия природных соединений, 1977. №3. С. 341—344.
  25. Травень В.Ф. Органическая химия: Учебник для вузов: В 2 т. Т.2. М.:ИКЦ «Академкнига», 2006. 582 с.
  26. Горелик М.В. Химия антрахинонов и их производных. М.: Химия, 1983, С. 215.
  27. Цизин Ю.С. Новые методы синтеза гетероциклических хинонов. ХГС. 1978, №9. С. 1155-1171.
  28. Brackman W., Havinga E. Rec. Trav. Chim., 1955, vol. 74, p.937.
  29. Brackman W., Havinga E. Rec. Trav. Chim., 1955, vol. 74, p. 1021.
  30. Brackman W., Havinga E. Rec. Trav. Chim., 1955, vol. 74, p. 1070.
  31. Brackman W., Havinga E. Rec. Trav. Chim., 1955, vol. 74, p. 1100.
  32. Brackman W., Havinga E. Rec. Trav. Chim., 1955, vol. 74, p. 1107.
  33. Горностаев Л.М., Лаврикова Т.И., Булгакова Н.А., Арнольд Е.В. Физико-химические методы исследования хинонов и хиноидных соединений: методическое пособие. Красноярск: Издательство Краснояр. гос. пед. ун-т им. В.П. Астафьева. Красноярск, 2007. 115 с.
  34. Общая органическая химия./Под ред. Д. Бартона и У. Д. Оллиса. Т. 4. Карбоновые кислоты и их производные. Соединения фосфора./Под ред. О. И. Сазерленда. — Пер. с англ./Под ред. Н. К. Кочеткова, Э. Е. Нифантьева и М. А. Членова. М.: Химия, 1983. 728 с.
  35. Афанасьева Г.Б., Цой Е.В. Исследование в области химии гетероциклических хинониминов. ХГС. 1991. №6. С. 786-790.
  36. Dargelos A., Leibovici C., Chaillet M. // Bull.Soc. Chim. France. 1966, N 6.

P. 2023-2025.

37. Kehrmann F. u. a. // J. Prakt. Cham. 1889. Bd. 40. S. 257-263; Ibid. 1890. Bd. 41. S. 87-91. Ber. 1888. Bd.21. S. 3315-3321.
38. Бусев А. И. Синтез новых органических реагентов для неорганического анализа. М.: МГУ, 1972. 245 с.
39. Тодрес-Селектор З. В. // Органические полупродукты и красители: Вып. 3: Сульфирование солями серной кислоты. Реакция Богданова. М.: Химия, 1965. 119 с.
40. Grunanger P. // Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie. – Stuttgart: Theme, 1979. P 233.
41. Maentylae, Anntti; Rautio, Jarkko; Nevalainen, Tapio; Vepsaelainen, Jouko; Juvonen Risto; Kendrick, Howars; Garnier, Tracy; Croft, Simon L; Jaervinen, Tomi38746852; Bioorganic & Medicinal Chemistry; vol. 12; nb. 13; (2004); P. 3497-3502
42. Zaware, Santosh B.; Rane, Sandhya Y.; Gonnade, Rajesn G.; Srinivas, Darbha// New Journal of Chemistry. 2011. vol. 35. № 8. P. 1615-23
43. Gordstein H., Koetschet P., Duboux O. // Helv. Chim. Acta. 1933. v.16. P. 24-245
44. Беляев У.Ю., Гидаспов Б. В. Ароматические нитрозосоединения. Л.: Химия, 1988. 176 с.
45. Synthesis and antiproliferative evaluation of certain iminonaphto[2,3-*b*]furan derivatives / Chih-Hua Tseng [et al.] // Bioorganic & Medicinal Chemistry, 2010. № 18. P. 5172—82.
46. Synthesis, characterization, in vitro anticancer activity, and docking of Schiff bases of 4-amino-1,2-naphtoquinone / S. Shukla [et al.] // Medicinal Chemistry Research, 2013. № 22. P 1604-17
47. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. В двух книгах. Книга 1. Изд. 2-ое, пер. М., "Химия", 1974, стр. 172; Химическая энциклопедия, Том 1, М., "Советская энциклопедия", 1988,

стр. 1091 стр. 172

48. Словари и энциклопедии на Академике, 2000-2014 [Электронный ресурс]: <http://dic.academic.ru/dic.nsf/ruwiki/1836918>., свободный – яз. рус. URL.
49. Элективные курсы как содержательная основа профильного обучения, 2001-2007 [Электронный ресурс]: [http://vio.uchim.info/Vio\\_58/cd\\_site/articles/art\\_4\\_7.htm](http://vio.uchim.info/Vio_58/cd_site/articles/art_4_7.htm)., свободный – яз. рус. URL.
50. Методическая копилка МКОУ ДОД «Центр развития творчества детей и юношества имени Г.И.Замаратского» «Элективные курсы», 2004-2013 [Электронный ресурс]: [http://ielf.ucoz.ru/blog/ehlektivnye\\_kursy/2013-10-27-537](http://ielf.ucoz.ru/blog/ehlektivnye_kursy/2013-10-27-537)., свободный – яз. рус. URL.
51. Жулькова Н. В. Ситуационные задачи по химии как средство формирования универсальных учебных действий учащихся // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата педагогических наук. Москва, 2014
52. Примерные программы по учебным предметам. Химия. 10-11 классы: 2-е изд. М.: Просвещение, 2011. 88 с.
53. Мишенина Л.Н., Кузнецова С.А., Цыро Л.В. Задачи и упражнения для заочной школы «Юный химик». 9–11 классы: Учеб.-мет. пособие. – 2-е изд., доп. и перераб. Томск: Изд-во Том. ун-та, 2007. 85 с.
54. Талдыкина Д.С. Элективный курс «Азбука химика-синтетика» как средство формирования мотивации учебной деятельности старшеклассников // Молодежь и наука XXI века: XVI Международный форум студентов, аспирантов и молодых ученых / отв. ред. Н.М. Горленко; Краснояр. гос. пед. ун-т им. В.П. Астафьева. Красноярск, 2015. С.112–115
55. Талдыкина Д.С., Арнольд Е.В. Возможности изучения биологически



- активных веществ ряда хинонов в школьном курсе химии // *Инновации в естественнонаучном образовании* / отв. ред. Т.В. Голикова; ред. кол.; Краснояр. гос. пед. ун-т им. В.П. Астафьева. Красноярск, 2015. С.158–161
56. Талдыкина Д.С., Арнольд Е.В. Синтез и свойства полициклических нафтохинонмонооксимов // *Химия и химическое образование XXI века: сборник материалов III Всероссийской студенческой конференции с международным участием, посвященной 140-летию со дня рождения химика-органика Ю.С. Залькинда*. СПб.: Астерион, 2015. С. 165
57. Корнева Ю.А., Талдыкина Д.С. О разработке и реализации элективных курсов на основе взаимодействия «Школа – Педагогический университет» // *VI Всероссийская научно-методическая конференция с международным участием «Актуальные проблемы химического образования»*. М.: ИМИР, 2015. С. 108-113
58. Руковец Т.А., Талдыкина Д.С. Изучение реакций некоторых 4-*R*-амино-1,2-нафтохинонов с нитрозилсерной кислотой и гидроксиламином // *XVII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых*. Томск: Изд-во Том. ун-та, 2016. С. 190-191
59. Талдыкина Д.С., Арнольд Е.В. Реакции полициклических нафтохинонмонооксимов с ацилирующими реагентами // *IX Межрегиональная научно-практическая конференция "Химическая наука и образование Красноярья"* / отв. ред. Л.М. Горностаев; ред. кол. Краснояр. гос. пед. ун-т им. В.П. Астафьева. Красноярск, 2016. С.112–115.

# **ПРИЛОЖЕНИЯ**

## Приложение №1

### Инструктивная карточка ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА

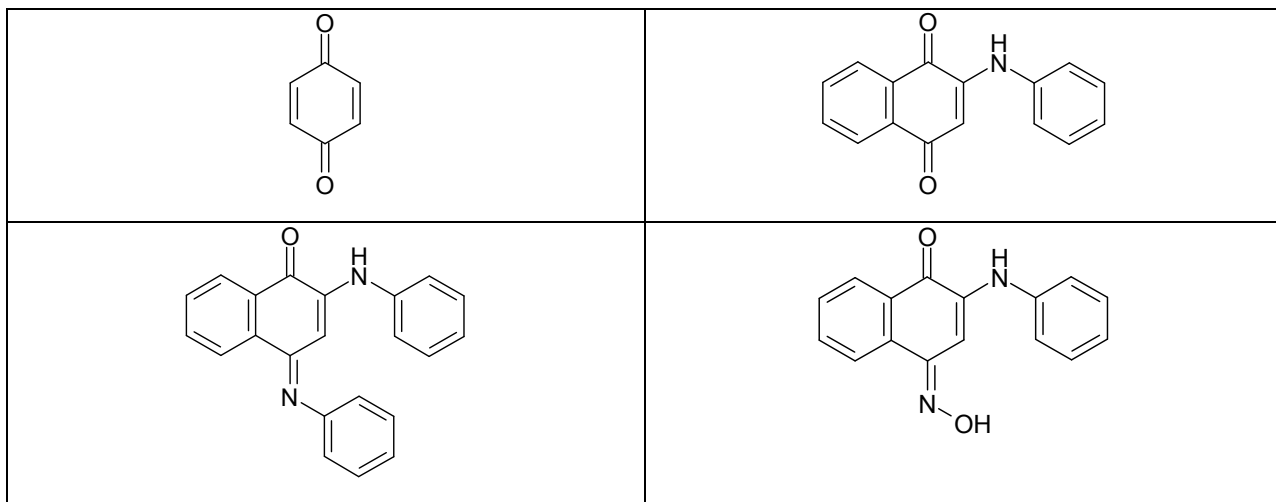
*Тема:* Установление структурной формулы соединения с помощью ИК-спектроскопии.

*Цель:* установить структурную формулу органического соединения с помощью данных ИК-спектра.

*Оборудование и материалы:* ПК, программа OMNISC, ИК-спектрофотометр, таблица "Характерные области колебаний функциональных групп", шпатель, вата, спирт, образцы соединений.

#### Инструкция

1. Перед вами 4 образца соединений. Выберите один из них.
2. Проведите пробоподготовку в соответствии с методикой (см. лекцию).
3. Снимите ИК-спектр в соответствии с методикой (см. лекцию).
4. Интерпретируя полученные спектральные данные с помощью таблицы "Характерные области колебаний функциональных групп" сделайте вывод: какая(-ие) функциональная(-ые) группа (-ы) входит в состав выбранного вами образца?
5. Из предложенного перечня структурных формул определите ту, которая, как вы считаете, соответствует выбранному вами образцу:



6. Сделайте вывод по результатам практической работы.

**Личные достижения магистранта за период обучения**

<p><b>СТИПЕНДИЯ ПРАВИТЕЛЬСТВА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ</b></p> <p>для студентов и аспирантов государственных образовательных учреждений высшего образования, проявивших выдающиеся способности в учебной и научной деятельности, учреждена постановлением Правительства Российской Федерации от 6 апреля 1995 г. № 309</p> <p>Приказ № 1131 от 13.10.2015 г.</p>	<p><b>РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ</b> Министерство образования и науки РФ</p> <p><b>НАЗНАЧАЕТ</b></p> <p><b>Талдыкиной Дарье Сергеевне</b></p> <p>студентке 2 курса факультета биологии, географии и химии</p> <p>стипендию <b>ПРАВИТЕЛЬСТВА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ</b> на 2015–2016 учебный год</p> <p><i>И.о. ректора</i>  <b>Б.А. Ковалевский</b></p>
<p></p> <p><b>СТИПЕНДИЯ ПРАВИТЕЛЬСТВА</b> Российской Федерации</p>	

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«КРАСНОЯРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ им. В.П.  
Астафьева»  
(КГПУ им. В.П. Астафьева)



Ул. А. Лебедевой, д.89, Красноярск, 660049, РОССИЯ  
Тел. (391) 211-31-77, факс (391) 217-17-17. E-mail: kspu@kspu.ru

ОКПО 02079135, ОКВЭД 80.30.1 ИНН/КПП 2466001998/246601001

26.05.2015 № 679/02

На № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

### СПРАВКА

Настоящим подтверждаем, что **Дарья Сергеевна Талдыкина** в 2015 году принимала участие в составе научно-исследовательского коллектива в выполнении работ по гранту «Исследование способов синтеза хиноидных гетероатомных соединений. Изучение их структуры, физических и химических свойств. Разработка синтетических подходов к предшественникам хиноидных гетероатомных соединений», (рег. номер: 3.3999.2011) рук. Горностаев Л.М., д.х.н., профессор, реализуемого в рамках выполнения государственного задания КГПУ им. В.П. Астафьева.

Проректор по развитию



С.Н. Шилов









МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ  
ФГБОУ ВО «КРАСНОЯРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
им. В.П. Астафьева»



## СЕРТИФИКАТ

Настоящий сертификат свидетельствует о том, что  
*Талдыкина Дарья Сергеевна*

12 » ноября 2015 года

принял(а) участие в работе  
VIII Всероссийской (с международным участием) научно-методической  
конференции

«*Инновации в естественнонаучном образовании*»

в рамках IV Международного научно-образовательного форума  
«Человек, семья и общество: история и перспективы развития»

Ректор  
КГПУ им. В.П. Астафьева

*В.А. Ковалевский*  
Красноярск

В.А. Ковалевский



Министерство образования и науки Российской Федерации  
Красноярский государственный педагогический университет им. В.П. Астафьева  
Министерство здравоохранения Российской Федерации  
Красноярский государственный медицинский университет имени профессора В.Ф. Войно-Яснецкого  
Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева



## СЕРТИФИКАТ

**Талдыкина Дарья Сергеевна**

участника IX Межрегиональной научно-практической конференции  
«Химическая наука и образование Красноярья»

Ректор КГПУ им. В.П. Астафьева

*В.А. Ковалевский*  
26-27 мая 2016 г.  
Красноярск

д.м.н., проф. В.А. Ковалевский





ДЕПАРТАМЕНТ ОБРАЗОВАНИЯ ГОРОДА МОСКВЫ  
ГАОУ ВПО МИОО

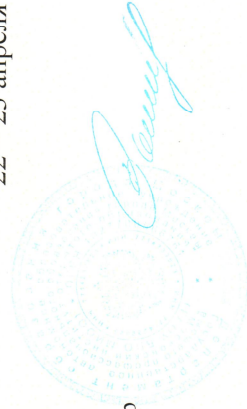
# Сертификат

Настоящий сертификат подтверждает, что

*Талдыкина Дарья Сергеевна*

принимала участие в работе  
Форума инновационных форм ДПО  
«Развитие образовательной среды: опыт, проблемы, разработка, применение»

22 – 23 апреля 2015



Ректор

А.И. Рылов

15 001466

№15-1153



Министерство образования и науки Российской Федерации  
Красноярский государственный педагогический университет им. В.П. Астафьева  
Министерство здравоохранения Российской Федерации  
Красноярский государственный медицинский университет имени профессора В.Ф. Войно-Ясенецкого  
Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева



# ДИПЛОМ I степени

награждается

*Шандокина  
Дарья  
Сергеевна*

за лучший научный доклад  
на IX Межрегиональной  
научно-практической конференции  
**«Химическая наука и образование Красноярья»**

Ректор КГПУ им. В.П. Астафьева



*А.М.Б.*

д.м.н., проф. В.А. Ковалевский

Красноярск 2016

Сибирский государственный технологический университет

# Грамота

Награждается  
**Талдыкина Дарья Сергеевна**  
студентка Красноярского государственного  
педагогического университета  
имени В. П. Астафьева

занявшая  
**1 место**  
в Краевой олимпиаде по  
органической химии

Красноярск, 2015

Председатель Оргкомитета  
д.х.н., проф.. Товбис М.С.





Сибирский государственный технологический университет

*Трамота*

Награждается

команда **Красноярского государственного педагогического университета имени В. П. Астафьева**

занявшая

**2 командное место**

в Краевой олимпиаде по органической химии

1. Талдыкина Дарья Сергеевна
2. Тропина Дарья Алексеевна
3. Киселёва Юлия Владимировна
4. Нуретдинова Эльвира Викторовна
5. Мерзлякова Яна Александровна

Красноярск, 2015

Председатель Оргкомитета  
д.х.н., проф.. Товбис М.С.



ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
КРАСНОЯРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. В. П. АСТАФЬЕВА



ПЕРВИЧНАЯ ПРОФСОЮЗНАЯ  
ОРГАНИЗАЦИЯ СТУДЕНТОВ  
КГПУ ИМ. В. П. АСТАФЬЕВА



LIVEMEDIA



ТРИУМФ

# ДИПЛОМ

на г р а ж д а е т с я

**Талдыкина  
Дарья Сергеевна**

(факультет биологии, географии и химии)

в номинации

**«Лучший магистр»**

РЕКТОР КГПУ ИМ. В. П. АСТАФЬЕВА



В. А. КОВАЛЕВСКИЙ

КРАСНОЯРСК 2016

### Публикации магистранта за период обучения

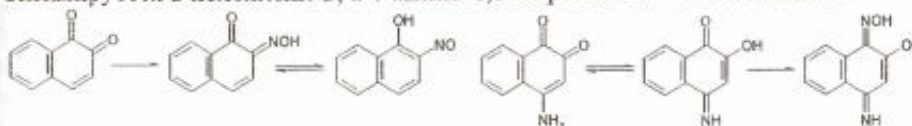
ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКОЕ ОБРАЗОВАНИЕ XXI ВЕКА: СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ III ВСЕРОССИЙСКОЙ СТУДЕНЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ, ПОСВЯЩЕННОЙ 140-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ ХИМИКА-ОРГАНИКА Ю.С. ЗАЛКИНДА, Г. САНКТ-ПЕТЕРБУРГ, 14-18 АПРЕЛЯ 2015Г. - СПБ.: 2015. – 128 с.

Секция I – Органическая, биологическая и фармацевтическая химия

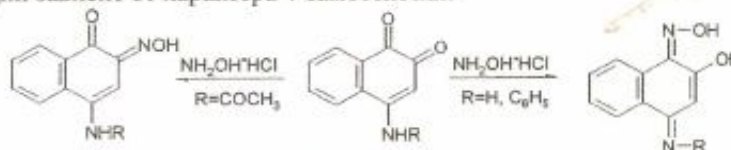
#### СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ НАФТОХИНОНМОНООКСИМОВ

*Талдыкина Д.С., Арнольд Е.В.*  
Красноярск, КГПУ им. В.П. Астафьева  
gornostaev@kspu.ru

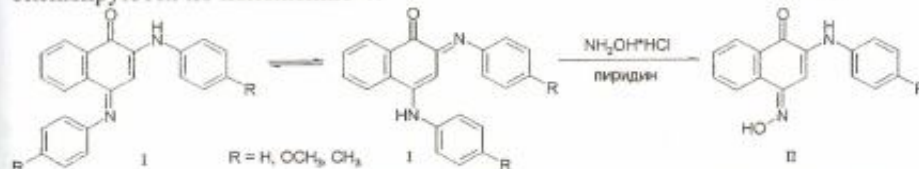
Оксимы хинонов обладают биологической активностью и перспективны для практического использования [1]. Согласно имеющимся литературным данным направление оксимирования производных 1,2-нафтохинонов зависит от их структуры [2]. Например, 1,2-нафтохинон оксимируется в положение 2, а 4-амино-1,2-нафтохинон – в положение 1:



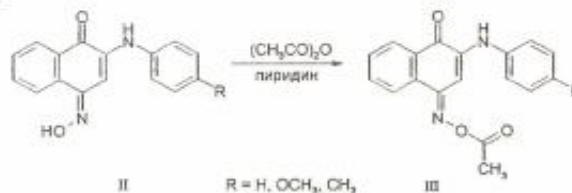
В то же время для 4-аминозамещенных 1,2-нафтохинонов направление реакции зависит от характера 4-заместителя:



Нами обнаружено, что 2-ариламинонафтохинон-4-имины селективно оксимируются по положению 4:



Полученные вещества легко ацилируются, например уксусным ангидридом:



Структура полученных соединений подтверждена данными ЯМР-Н<sup>1</sup> спектроскопии, масс-спектрометрии, их состав подтвержден элементным анализом.

#### Список литературы

- Zaware S.B., Gonnade R.G., Srinivas D., Khan A., Rane S.Y. // New Journal of Chemistry. 2011. Vol. 35. N 8. P. 1615-1623.
- Gorstein H., Koetschet P., Duboux O. // Helv. Chim. Acta. 1933. Vol. 16. P. 241-245.



Яркий пример архитектурно-строительной бионики – полная аналогия строения стеблей злаков и современных высотных сооружений. Стебли злаковых растений способны выдерживать большие нагрузки и при этом не ломаться под тяжестью соцветия [3].

Примером нейробионики является изучение гидродинамических особенностей строения китов и дельфинов. Это помогло создать особую обшивку подводной части кораблей, которая обеспечивает повышение скорости на 20–25 % при той же мощности двигателя. Обшивка называется ламинфло, и она аналогично коже дельфина не смачивается и имеет эластично-упругую структуру, что устраняет турбулентные завихрения и обеспечивает скольжение с минимальным сопротивлением [1].

Изучение бионики дает возможность углубить биологические знания и осуществить с этой целью предпрофильную подготовку в 9 классе. Предлагаю ввести элективный курс «Бионика», который обеспечит углубленное знакомство с комплексными предметами естественно-научного цикла; продолжит формировать у учащихся бережное отношение к природе через наглядные примеры взаимосвязи организмов и среды, зависимости человека от природы.

Курс построен с учетом уже имеющихся знаний по биологии за курс основной школы и направлен на понимание аналогий в живой и неживой природе и применение этих знаний для создания новых технологий и конструкций.

Учащиеся после изучения курса познакомятся с наукой бионикой, как связаны модели живых объектов с современной техникой, а также какова роль человека в освоении «мастерской природы». Данный курс позволяет заложить представления об уникальности и значимости предмета биология, побудить учащихся 8 и 9 классов задуматься над уникальностью живой природы, умение рассматривать биологические процессы в системе.

#### *Библиографический список*

1. Брайнес С.Н., Свечинский В.Б. Проблемы нейрокибернетики и нейробионики. М., 1968.
2. Мартека В. Бионика; пер. с англ. М., 1967.
3. Моделирование в биологии / пер. с англ., под ред. Н.А. Бернштейна. М., 1963.

### **ЭЛЕКТИВНЫЙ КУРС «АЗБУКА ХИМИКА-СИНТЕТИКА» КАК СРЕДСТВО ФОРМИРОВАНИЯ МОТИВАЦИИ УЧЕБНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ СТАРШЕКЛАССНИКОВ**

*Д.С. Галдыкина*

*Научный руководитель Е.В. Арнольд, канд. хим. наук, доц.  
Красноярский государственный педагогический университет  
им. В.П. Астафьева*

**М**отивации в учебном процессе отводится особая роль. Высокий уровень мотивации к обучению – залог интеллектуального развития личности в целом, а «стартовой площадкой» для роста и развития субъекта является именно школа.

Мотивы учения у старшеклассников существенно отличаются от таковых у подростков или младших школьников. Объяснить это можно выбором большинства учеников старшего звена своей будущей профессиональной деятельности и, как следствие, целенаправленной подготовкой к экзаменам по предметам, необходимым для поступления в вуз. Мотивирует ли желание успешно сдать ЕГЭ, скажем, по химии, к глубокому пониманию этого интереснейшего и многогранного предмета? Имеет ли будущий студент четкое представление об основных целях и задачах химии как науки, методах их реализации и о роли химического знания в развитии современного мира?

Вопросу повышения уровня личной мотивации *обучения* ученика как одному из условий роста качества школьного образования в целом посвящено немало работ. Основной акцент в них ставится на исследовательскую деятельность школьника, зачастую проводимую на базе высших учебных заведений. Таким образом, интеграция основного общего и высшего профессионального образования формирует плодотворную среду для профессиональной ориентации и личностного развития учеников школ. Ярким примером тому могут служить химические лицейские классы, организованные с 1974 г. на базе средней школы № 171 г. Москвы, в которых учителями химии являются сотрудники химического факультета МГУ.

Конечно, донести до ученика многие аспекты любой выбранной им для изучения науки (особенно химии) в рамках школьного (пусть и профильного) учебного плана довольно трудно. В современном школьном образовании с этой задачей призваны справляться элективные курсы. «Элективные курсы связаны прежде всего с удовлетворением индивидуальных образовательных интересов, потребностей и склонностей каждого школьника. Элективные курсы как бы “компенсируют” во многом достаточно ограниченные возможности базовых и профильных курсов в удовлетворении разнообразных образовательных потребностей старшеклассников» – говорится в письме Министерства образования России «Об элективных курсах в системе профильного обучения на старшей ступени общего образования» от 13 ноября 2003 г. На наш взгляд, моделирование условий реальных ситуаций из будущей профессиональной и / или учебной деятельности способствует повышению мотивационной составляющей школьной учебной деятельности старшеклассника, помогает решать профориентационные и практико-ориентированные задачи.

В школьном курсе органической химии для учеников 10 классов некоторыми авторами (О.С. Габриелян, Н.Е. Кузнецова) предусмотрены лабораторные опыты, предполагающие синтез соединений. Однако чаще всего в школах данные работы не выполняются вследствие ряда причин. Например, отсутствия реактивов, необходимого оборудования, вытяжки. По этой причине с целью формирования у учеников химической компетенции в области методов органического синтеза и его значимости в жизни человека нами был разработан элективный курс «Азбука химика-синтетика».

Соревнуясь с природой, химики-органики создали большое количество соединений, которые обладают необходимыми и полезными для людей свойствами. Несмотря на то что в области органического синтеза достигнуты очень боль-

шие высоты, эта отрасль химической науки продолжает развиваться. Например, очень остро перед химиками-органиками стоит вопрос поиска лекарства от такой болезни, как рак. Одними из веществ, претендующих на роль спасителя, являются оксими нафтохинонового ряда, обладающие широким спектром биологической активности [2, с. 3497]. Синтезом данных соединений занимаются на кафедре химии Красноярского государственного педагогического университета им. В.П. Астафьева. Занятия в рамках элективного курса предполагают вовлечение школьников в работу лаборатории оргсинтеза данной кафедры.

Элективный курс «Азбука химика-синтетика» рассчитан на 36 часов. Ученикам школы предлагаются лекционные и практические занятия в приблизительном соотношении 1:2. С помощью лекционного курса учащиеся расширят свои представления о месте отрасли органического синтеза в современной химической промышленности; узнают об общих подходах к планированию синтеза, в том числе столкнутся с практико-ориентированными задачами (например, сколько граммов салициловой кислоты необходимо взять для получения одной таблетки аспирина?). Сформируют представление о методах очистки, разделения и идентификации веществ; узнают о направлениях научных исследований в современном тонком органическом синтезе некоторых университетов г. Красноярска. В практическом курсе для учащихся предусмотрено выполнение практических работ в школьной химической лаборатории и на базе кафедры химии КГПУ им. В.П. Астафьева.

Таблица

Примерное тематическое планирование элективного курса

№ п/п	Тема	Количество часов	Форма проведения
1	Введение в органический синтез	1	Лекция
2	Подручные инструменты химика-синтетика	2	Семинар
3	Общие подходы к синтезу. Синтетическое и ретро-синтетическое планирование. Решение задач	2	Лекция и практическое занятие
4	Синтез сложного эфира (этилацетат)	4	Практическое занятие
5	Синтез ацетона	4	Практическое занятие
6	Синтез аспирина	4	Практическое занятие
7	Методы очистки и разделения веществ (перекристаллизация, возгонка, перегонка)	4	Лекция
8	Фракционная перегонка смеси жидкостей	2	Практическое занятие
9	Возгонка бензойной кислоты	1	Практическое занятие
10	Методы идентификации веществ (хроматография бумажная, тонкослойная, колоночная)	2	Лекция
11	Бумажная хроматография как метод идентификации веществ	2	Практическое занятие
12	Хиноны и хиноидные соединения	1	Лекция
13	Работа в лаборатории кафедры химии КГПУ им. В.П. Астафьева (синтез соединений хиноидного ряда)	5	Практическое занятие
14	Подведение итогов	2	Семинар



На наш взгляд, подобное тесное сотрудничество школы и университета поможет учащимся лучше разобраться в тонкостях химической профессии, а самостоятельное выполнение практических заданий способствует повышению уровня мотивации к обучению.

#### *Библиографический список*

1. Инновационные процессы в химическом образовании: материалы III Всероссийской науч.-практ. конф. Челябинск, 12–15 октября 2009. Челябинск: ГПУ, 2009.
2. Maentylae Anntti; Rautio Jarkko; Nevalainen Tapio; Vepsaelainen Jouko; Juvonen Risto; Kendrick Howars; Garnier Tracy; Croft Simon L.; Jaervinen Tomi // *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. 2004. Vol. 12. Nb. 13. P. 3497–3502.

### **РОЛЕВАЯ ИГРА «СТИХИИ ОБВИНЯЮТ ЧЕЛОВЕКА»**

*Д.А. Галдыкина, Ю.А. Корнева, Н.В. Киселева, Э.В. Нуретдинова  
Научный руководитель Ю.Г. Халявина, ст. преподаватель  
Красноярский государственный педагогический университет  
им. В.П. Астафьева*

За последние 100 лет человечество добыло минеральных ресурсов столько же, сколько и за всю предшествующую историю его развития. В своей биомассе человечество как биологический вид составляет 0,001 % живого вещества, но отходов создает в несколько тысяч раз больше, чем вся биосфера планеты. И эти отходы удваиваются каждые 15 лет. Однако если отходы биосферы вписываются в сформировавшиеся за миллиарды лет процессы утилизации, то отходы человека – нет.

В связи с этим особо остро стоит вопрос о разработке программ, направленных на минимизацию последствий деятельности человека. Наряду с современными физико-химическими процессами переработки отходов производств, экологических акциями и прочего, важная роль должна отводиться воспитанию экологической культуры общества, в том числе на всех ступенях образования [1].

Во время прохождения педагогической практики магистрантами первого года обучения направления подготовки Педагогическое образование, магистерской программы «Естественнонаучное образование» в интерактивной форме была организована ролевая игра «Стихии обвиняют Человека» [2]. Игра проводилась в рамках дисциплины «Мониторинг окружающей среды», изучаемой студентами III курса факультета биологии, географии и химии направления подготовки Педагогическое образование, профиль «Химия и экология».

Цель данного мероприятия – продолжение формирования у студентов экологической компетенции в области негативного антропогенного воздействия на природу Земли, а также современных методах устранения и уменьшения этого воздействия.

*Участники игры:* сторона обвинения (истцы) – четыре стихии (земля, огонь, вода, воздух), сторона защиты (ответчик) – человечество; судья, председатель суда, свидетель обвинения, свидетель защиты (эколог), присяжные заседатели.

подобные обобщающие уроки на протяжении ряда лет, мы учитываем, какой именно материал изучала в текущем году данная параллель. Впрочем, ничего страшного, если какие-то сведения будут повторены на экскурсиях для разных параллелей, что-то будет сказано наперёд, а что-то из рассмотренного вовсе не изучается в школе. Очень ценно, когда экскурсия представляет собой не монолог учителя, а его беседу с учениками. Соотношение рассказа учителя и беседы со слушателями зависит от подготовленности класса, и в разных классах, естественно, будет отличаться. Не исключена (хотя лично ещё не опробована) предварительная подготовка экскурсоводов из числа учащихся. Однако это больше подошло бы не для урока, а внеклассного мероприятия (в программе предметной недели), особенно, если на параллели не один класс.

Подобный опыт легко может быть использован также учителями биологии и географии. А весной на скамейках под цветущими вишнями предлагаем учителям литературы почитать со школьниками отрывки из пьесы А. П. Чехова «Вишнёвый сад».

#### Библиографический список

1. Кузнецов И.Н. Настоящая книга преподавателя. Минск: Современное слово, 2005. 544 с.
2. Лупазов В.Э. Использование литературных произведений на уроках химии. Мозырь: Белый ветер, 2006. 147 с.
3. Чепиков В.Т. Педагогика: Краткий учебный курс. М.: Новое знание, 2003. 173 с.

### ВОЗМОЖНОСТИ ИЗУЧЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ РЯДА ХИНОНОВ В ШКОЛЬНОМ КУРСЕ ХИМИИ

#### OPPORTUNITY TO STUDY BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES SERIES OF QUINONES IN SCHOOL CHEMISTRY

Д.С. Талдыкина, Е.В. Арнольд

D.S. Taldikina, E.V. Arnold

*Хиноны, хинокманохины, биологическая активность, элективные курсы, органическая химия, синтез, органический синтез.*

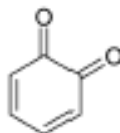
Синтез хинонов и их производных представляет интерес для исследователей, так как данные вещества обладают широким спектром биологической активности и перспективны для практического использования. В школьном курсе органической химии не уделяется достаточно времени на выполнение работ, связанных с синтезом органических соединений. По этой причине с целью формирования у учащихся химической компетенции в области методов органического синтеза и его значимости в жизни человека нами был разработан элективный курс «Азбука химика-синтетика», описанный в данной работе.

*Quinones, biological activity, elective courses, organic chemistry, synthesis, organic synthesis.*

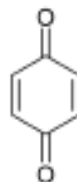
Synthesis of quinones and their derivatives is of interest to researchers, since these agents possess a wide range of biological activities and are promising for practical use. In the school course of organic chemistry in general, is not given sufficient time to perform activities associated with the synthesis of organic compounds. For this reason, in order to form the students' competence in the field of chemical methods of organic synthesis and its importance in human life, we have developed an elective course «Alphabet synthetic chemist», described in this paper.

**Х**инонами называют циклические дикетоны. Обе карбонильные группы в таких соединениях входят в систему сопряжённых двойных связей, при этом в зависимости от взаимного расположения  $-C=O$  групп различают орто(1,2)- и пара(1,4)-изомеры:

Строение орто-бензохинона и пара-бензохинона



1,2-бензохинон



1,4-бензохинон

[ 158 ]

История хинонов насчитывает много веков практического применения данных соединений. Например, краситель ализарин, выделяемый из корней морены красильной, или производные хинонов, содержащиеся в коре хинного дерева, которая использовалась в качестве лекарства от малярии. Дальнейшие же работы по изучению химии хинонов были стимулированы развитием химии красителей и лекарственных препаратов.

Таким образом, с каждым годом обнаруживаются новые возможности практического применения хинонов и хиноидных соединений.

#### Некоторые области использования природных и синтетических хинонов



К настоящему времени из природных источников выделено несколько тысяч хинонов. Ещё большее количество получено синтетическим путем [2].

В связи с этим синтез новых веществ хинонового ряда и модернизация способов получения уже известных соединений – перспективное и практически значимое направление тонкого органического синтеза.

Одними из производных хинонов, представляющих интерес для исследователей, являются вещества, содержащие имино- или оксимную группы. Соединения подобной структуры перспективны для практического использования, так как обладают биологической активностью, многим из них присуще анальгетическое и противовоспалительное действие [1]. Анализ литературных данных ряда работ показал широкое практическое применение хинониминнов и хинонмонооксимов в качестве красителей для записи оптической информации, антитуберкулезных и противораковых средств, антиоксидантов и ингибиторов полимеризации. Синтезом данных соединений, их производных и изучением свойств полученных веществ занимаются в настоящее время сотрудники кафедры химии КГПУ им. В.П. Астафьева.

С переходом общего среднего образования на профильное изучение отдельных предметов у обучающихся появилась возможность расширить представление об основных целях и задачах химии как науки, методах их реализации и о роли химического знания в развитии современного мира. В школьном образовании с этой задачей также призваны справляться элективные курсы. «Элективные курсы связаны прежде всего с удовлетворением индивидуальных образовательных интересов, потребностей и склонностей каждого школьника. Элективные курсы как бы «компенсируют» во многом достаточно ограниченные возможности базовых и профильных курсов в удовлетворении разнообразных образовательных потребностей старшеклассников», – говорится в письме Министерства образования и науки РФ «Об элективных курсах в системе профильного обучения на старшей ступени общего образования»



от 13 ноября 2003 г. Анализ информационных источников позволяет заключить, что элективные курсы эффективнее выполняют свои функции, если их проектировать и реализовывать с учетом принципа интегративности: с одной стороны, в проектировании их содержания, опираясь на раскрытие метапредметных связей, с другой – в интеграции усилий школьного учителя и научно-педагогических работников высшей школы [3].

На наш взгляд, этим условиям отвечает разработанный нами элективный курс «Азбука химика-синтетика», актуальность которого заключается в том, что федеральный государственный образовательный стандарт среднего (полного) общего образования, утвержденный приказом Министерства образования и науки Российской Федерации от 17 мая 2012 г. устанавливает требования к предметным результатам освоения школьных дисциплин. Перечислим некоторые требования к предметным результатам освоения углубленного курса химии в соответствии с ФГОС:

- сформированность умений исследовать свойства неорганических и органических веществ, объяснять закономерности протекания химических реакций, прогнозировать возможность их осуществления;
- владение основными методами научного познания, используемыми в химии: наблюдение, описание, измерение, эксперимент;
- умение обрабатывать, объяснять результаты проведенных опытов и делать выводы;
- готовность и способность применять методы познания при решении практических задач;
- сформированность умения давать количественные оценки и проводить расчеты по химическим формулам и уравнениям;
- владение методами самостоятельного планирования и проведения химических экспериментов с соблюдением правил безопасной работы с веществами и лабораторным оборудованием;
- сформированность умений описания, анализа и оценки достоверности полученного результата;
- владение правилами техники безопасности при использовании химических веществ.

Программа разработанного нами курса рассчитана на учеников 10 классов образовательных учреждений, выбравших естественнонаучный профиль обучения. Продолжительность курса составляет 36 часов. Ученикам школы предлагаются лекционные и практические занятия в приблизительном соотношении 1:2. С помощью лекционного курса учащиеся расширят свои представления о месте органического синтеза в современной химической промышленности; узнают об общих подходах к планированию синтеза, в том числе столкнутся с практико-ориентированными задачами (например, сколько граммов салициловой кислоты необходимо взять для получения одной таблетки аспирина?). На практических занятиях обучающиеся сформируют представление о методах очистки, разделения и идентификации веществ, приобретут необходимые практические навыки в данной области; также узнают о направлениях научных исследований в современном тонком органическом синтезе некоторых университетов Красноярск. В практическом курсе для учащихся предусмотрено выполнение практических работ в школьной химической лаборатории и на базе кафедры химии КГПУ им. В.П. Астафьева.

В заключение следует отметить, что подобное тесное сотрудничество школы и университета поможет учащимся лучше разобраться в тонкостях химической профессии, будет способствовать повышению мотивации к изучению химии, их профориентации с возможным последующим привлечением уже в качестве студентов к актуальным химическим исследованиям.

#### Библиографический список

1. Абеде Э., Абеде Р., Рубина К., Лукевич Э. Хинолиновые оксиды: синтез, реакции и биологическая активность // *Химия гетероциклических соединений*. 2005. №2. С. 163–190.
2. Горностаев Л.М., Лаврикова Т.И. Вопросы химии хинонов и хиноидных соединений: методическое пособие / Краснояр. гос. пед. ун-т им. В.П. Астафьева. Красноярск, 2006. 132 с.
3. Корнева Ю.А., Талдызина Д.С. О разработке и реализации элективных курсов на основе взаимодействия «Школа – педагогический университет» // *Актуальные проблемы химического образования: материалы VI Всероссийской научно-методической конференции с международным участием*. Москва, 2015. С. 108–113.

**О РАЗРАБОТКЕ И РЕАЛИЗАЦИИ ЭЛЕКТИВНЫХ КУРСОВ НА  
ОСНОВЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ «ШКОЛА – ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»**

*Корнева Ю. А., Талдыкина Д. С.; КГПУ им. В. П. Астафьева,  
г. Красноярск*

В условиях перехода общего среднего образования на профильное обучение, как известно, особая роль отводится элективным курсам: как предпрофильным, основная задача которых заключается в помощи учащимся 9 класса в выборе профиля, так и профильным, направленным на углубление знаний, умений, элементов компетенций старшеклассников в процессе обучения по выбранному профилю. Анализ информационных источников позволяет заключить, что элективные курсы более эффективно выполняют свои функции, если их проектировать и реализовывать в контексте принципа интегративности,



что проявляется, с одной стороны, в проектировании их содержания на основе межпредметных связей, а с другой – в интеграции усилий школьного учителя и научно-педагогических работников высшей школы в реализации элективного курса. Этим условиям отвечают разработанные нами предпрофильный и профильный элективные курсы по химии для 9 и 10 классов, обсуждению которых посвящена данная статья.

Предпрофильный элективный курс «Чудо свечения – люминесценция», как следует из его названия, связан с явлением люминесценции, о котором практически не упоминается в школьном курсе химии. Вместе с тем, люминесценция – это одно из самых удивительных и завораживающих явлений в живой и неживой природе. Наряду с этим, явление люминесценции, начиная с середины XX века, все более широко используется в различных сферах жизнедеятельности человеческого сообщества. Без преувеличения можно сказать, что современная техника немислима без люминесценции (лампы дневного свет, энергосберегающие лампы, электронно-лучевые трубки кинескопов, лазерная техника и т.д.). Очень широкое применение на сегодняшний день находит люминесцентный анализ.

Явление люминесценции – весьма сложная тема для восприятия: объяснение этого явления затрагивает не только область химии, но и физики, математики, биологии. Поэтому при проектировании курса особое значение, наряду с принципом научности, имеет принцип доступности, ориентирующий на изложение материала с учетом познавательных возможностей учащихся 9-х классов.

Программа элективного курса рассчитана на 17 учебных часов, распределение которых представлено в учебно-тематическом плане (табл. 1).

Таблица 1. - Учебно-тематический план элективного курса «Чудо свечения – люминесценция»

№ п/п	Тема	Часы	Форма проведения	Образовательный продукт
1	Введение	1	Лекция	Оперный конспект
I	История развития представлений о люминесценции	4		
1.1	Хронологическая цепочка открытий	2	Лекция	Конспект
1.2	История открытия хемилюминесценции	2	Семинар	Выступление с докладами / Решение

				кроссворда
II	Теория люминесценции	7		
2.1	Классификация явлений люминесценции	2	Практическая работа	Отчет
2.2	Виды люминесценции	1	Семинар	Выступление с докладами и презентациями
2.3	Физические характеристики люминесценции	2	Практическая работа	Отчет
2.4	Люминесцирующие вещества	2	Экскурсия в лабораторию органического синтеза КГПУ им. В.П. Астафьева	Отчет
III	Методы исследования	2		
3.1	Спектрометрия люминесцентных веществ	2	Лекция	Конспект
IV	Применение люминесценции	3		
5.1	Создание и защита творческих проектов	2	Конференция	Стендовая сессия
5.2	Итоговое занятие	1	«Круглый стол»	Подведение итогов

Учебно-тематическим планом предусмотрено практическое занятие в лаборатории органического синтеза кафедры химии КГПУ им. В.П. Астафьева. Преподаватели кафедры совместно со студентами синтезируют органические соединения хиноидной структуры, некоторые из которых проявляют люминесцентные свойства. К ним относятся, например, 2,1,3-бензок-содиазолы, содержащие линкерную азидогруппу (рис.1). Данные соединения могут быть использованы в качестве флуоресцентных меток в различных биохимических исследованиях [1].



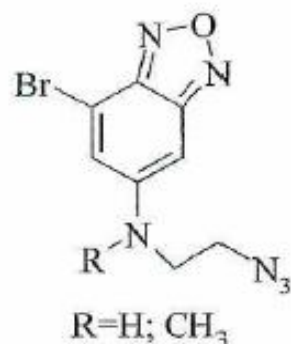


Рис. 1  
2,1,3-бензоксодиазолы,  
содержащие линкерную группу

В начале практического занятия школьники надевают химические халаты и проходят инструктаж по технике безопасности при работе в химической лаборатории органического синтеза. После этого студенты старших курсов рассказывают им о синтезе органических веществ, проявляющих люминесцентные свойства. Далее учащиеся под руководством студентов проводят небольшой опыт, демонстрирующий люминесцентные свойства 2,1,3-бензоксодиазолов, содержащих линкерную азидогруппу. Перед началом опыта школьников знакомят с хроматоскопом, пластинками для тонкослойной хроматографии, ходом опыта. Опыт несложен в выполнении: необходимо с помощью стеклянной палочки нанести несколько капель раствора с люминесцирующим веществом на пластинку и рядом несколько капель другого вещества такой же окраски, высушить пластинку и поднести под включенный хроматоскоп. Одно из пятен под излучением хроматоскопа будет светиться, доказывая люминесцентные свойства вещества.

На завершающем этапе элективного курса учащиеся выполняют мини-проекты по темам:

- Люминесценция в живой природе;
- Люминесценция в неживой природе;
- Использование явления люминесценции в науке;
- Использование явления люминесценции в техники;
- Использование явления люминесценции в медицине,
- Использование явления люминесценции в криминалистике,
- Использование явления в ядерной физике.

В школьном курсе органической химии для учащихся 10-х классов практически не предусмотрены лабораторные опыты, предполагающие синтез соединений. По этой причине с целью формирования у учащихся химической компетенции в области методов органического синтеза и его



значения в жизнедеятельности человеческого сообщества нами был разработан профильный элективный курс «Азбука химика-синтетика».

Курс рассчитан на 36 часов и начинается с лекции, которая посвящена значению органического синтеза в обеспечении жизнедеятельности человека. Продукты питания, одежда, обувь, лекарственные средства, красители, строительные детали, электро-, радио- и телеоборудование, синтетические волокна, пластмассы и каучук, средства повышения урожайности, взрывчатые вещества – вот неполный перечень того, что дает органическая химия человеческому сообществу. Соревнуясь с природой, химики-органики создали огромное количество соединений, которые обладают необходимыми и полезными для людей свойствами. Отмечается, что на данном этапе в области органического синтеза достигнуты большие успехи, эта отрасль химической науки интенсивно развивается в соответствии с возникающими проблемами. Например, очень остро перед химиками-органиками сейчас стоит вопрос поиска лекарства от такой страшной болезни, как рак. Одними из веществ, претендующих на роль «спасителя», являются оксимы нафтохинонового ряда, обладающими широким спектром биологической активности, в том числе и противоопухолевой [2]. Синтезом данных соединений занимаются и на кафедре химии КГПУ им. В.П. Астафьева, в том числе и авторы данной статьи.

В элективном курсе «Азбука химика-синтетика» старшеклассникам предлагаются лекционные и практические занятия в соотношении 1:2. В рамках лекционного курса учащиеся расширяют свои представления о месте отрасли органического синтеза в современной химической промышленности; узнают об общих подходах к планированию синтеза, в том числе столкнутся с практикоориентированными задачами (например, сколько граммов салициловой кислоты необходимо взять для получения одной таблетки аспирина?); сформируют представление о методах очистки, разделения и идентификации веществ; узнают о направлениях научных исследований в современном тонком органическом синтезе университетов г. Красноярска.

В практическом курсе для учащихся предусмотрено выполнение практических работ в школьной химической лаборатории («Очистка бензойной кислоты методом возгонки», «Бумажная хроматография как метод идентификации веществ») и на базе кафедры химии (например, «Разделение смеси жидкостей методом простой перегонки при атмосферном давлении»).

В заключение следует отметить, что подобное тесное сотрудничество школы и Университета поможет учащимся лучше разобраться в тонкостях химической профессии, способствует повышению мотивации



к изучению химии, их профориентации с возможным последующим привлечением уже в качестве студентов к актуальным химическим исследованиям.

#### Библиографический список

1. Талдыкина Д.С., Шупыро Ю.А., Кузнецова А.С. Различные пути синтеза производных 2,1,3-бензоксадиазолов, содержащих линкерную функциональную группу // Молодежь и наука XXI века: XV Международный форум студентов, аспирантов и молодых ученых. – Красноярск, 2014. – С.56-57.

2. Maentylae Anntti; Rautio Jarkko; Nevalainen Tapio; Vepsaelainen Jouko; Juvonen Risto; Kendrick Howars; Garnier Tracy; Croft Simon L.; Jaervinen Tomi 38746852 // Bioorganic & Medicinal Chemistry. 2004. Vol. 12. Nb. 13. P. 3497-3502.

### **ПРОЕКТНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ МЕТОД В ПРЕПОДАВАНИИ ЕСТЕСТВЕННОНАУЧНЫХ ДИСЦИПЛИН**

*Корнилова И.В.; МБОУ СОШ №55, Нижний Новгород*

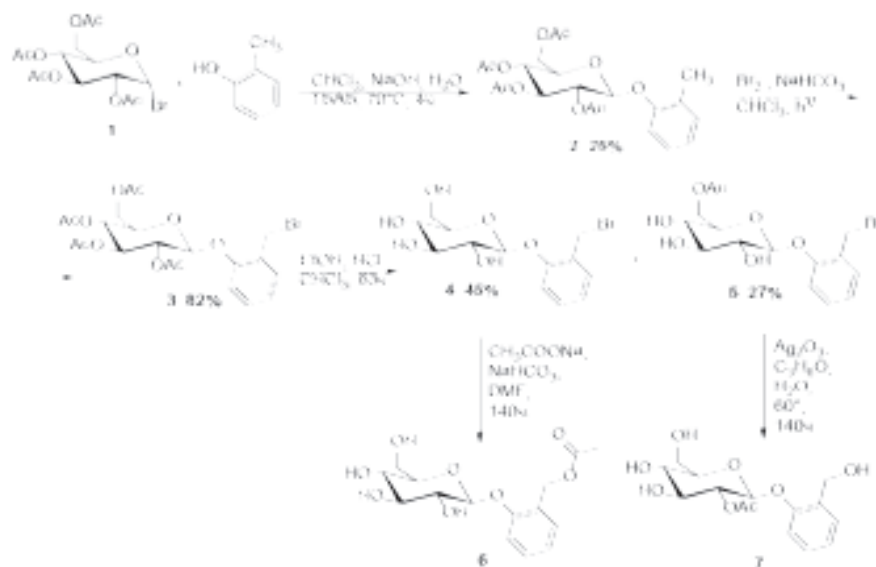
На современном этапе одним из важнейшим результатом образования –это формирование и развитие учащихся способностей к самоорганизации и самообразованию. Для реализации этих задач требуются новые способы организации учебного процесса, предполагающие умения приобретать, применять на практике, преобразовывать и самостоятельно вырабатывать новые знания.

Федеральные государственные образовательные стандарты общего образования предусматривают организацию в школах исследовательской деятельности, в ходе которой они могут выполнять химический эксперимент исследовательского характера.

В соответствии с требованиями ФГОС все учебные программы и методы обучения были обновлены с использованием компетентного подхода к образованию. Проектно-исследовательская компетентность является одной из составляющих в структуре деятельности обучения, где закладывается способность к профессиональной деятельности, направленной на формирование логического мышления.

Проектно-исследовательское обучение- это систематический учебный метод, вовлекающий учащихся в процесс приобретения знаний и умений с помощью широкой исследовательской деятельности, базирующейся на комплексных, реальных вопросах и тщательно проработанных заданиях [3].

XVII Международная научно-практическая конференция имени профессора Л.П. Кузнецова



графин, было выделено два продукта: гликозид без ацетильных групп 4 и гликозид с одной ацетильной группой во втором положении 5. Далее проводили реакции замещения брома на другие функциональные группы. В первом слу-

чае провели реакцию с гликозидом 4 в ДМФА с ацетатом натрия, тем самым заменили бром на ацетильную группу. Во втором случае провели замещение брома в моноацетате 5 на гидроксигруппу.

#### Список литературы

1. Lee, H.S., et al. *Bull Kor Chem Soc*, 2012.– 33(9)– 3004.
2. Галкина И.В. *Основы химии биологически активных веществ. Учеб. Пособие / Казань, 2009.– 151с.*
3. Stepanova, E.V., et al. *Carbohydr. Res.*, 2014.– 388.– 105.

### ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ НЕКОТОРЫХ 4-R-АМИНО-1,2-НАФТОХИНОНОВ С НИТРОЗИЛСЕРНОЙ КИСЛОТОЙ И ГИДРОКСИЛАМИНОМ

Т.А. Руковец, Д.С. Талдыкина

Научные руководители – д.х.н., профессор Л.М. Горностаев; к.х.н., доцент Е.В. Арнольд

Красноярский государственный педагогический университет им. В.Л. Астафьева  
660049, Россия, Красноярск, ул. Ады Лебедевой 89, taldykina\_xim@mail.ru

Азотсодержащие производные 1,2- и 1,4-нафтохинонов перспективны для практического использования, в последнее время они исследуются в связи с различными видами биологической активности [1]. Известно также, что хиноидные соединения, содержащие в своей структуре феназиновые фрагменты, обладают биологической активностью. Так, недавно обнаружено, что производные бензо[*a*]фена-

зин-5,6-диона, в частности, дивины, могут использоваться как лиганды, образующие родиевые и рутениевые комплексы и обладающие избирательной противораковой активностью [2]. В связи с этим целью нашей работы является изучение возможностей гетероциклизации на основе 4-ариламино-1,2-нафтохинонов. Данные соединения синтезированы нами по известной методике [3] путем нуклеофильного замещения

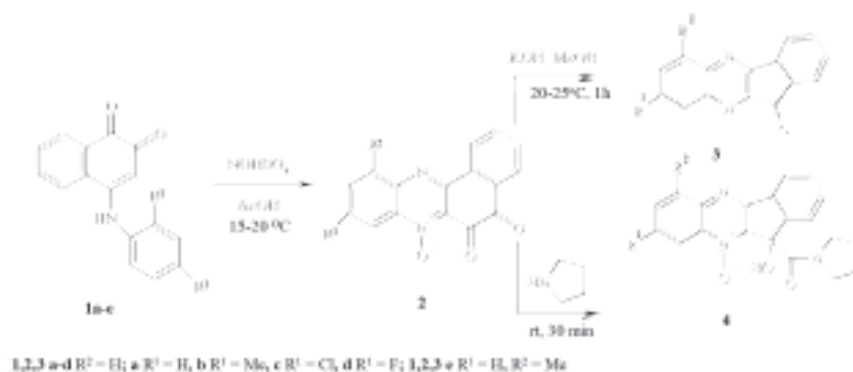


Схема 1.

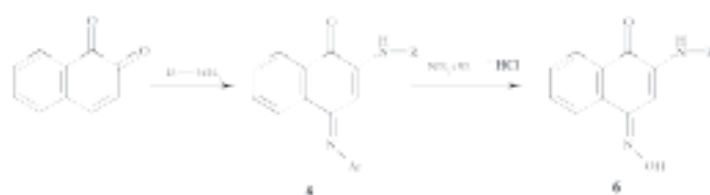


Схема 2.

атома водорода в 1,2-нафтохиноне. Найдено, что 4-ариламино-1,2-нафтохиноны (1a-e) при обработке нитрозилсерной кислотой в среде уксусной кислоты превращаются в новые вещества, которым на основании спектральных данных была приписана структура 7-оксидов бензо[а]феназин-5,6-дионов (2) (схема 1).

Установлено, что азиноксиды (2) легко и по-разному реагируют с пирролидином и спиртовым раствором щелочи, образуя продукты (3,4), также перспективные на предмет испытания их биологической активности.

В связи с появлением новых данных об ан-

тираковой активности оксидов полициклических хинонов [4] нами изучены особенности оксимирования диаминонафтохинонов. На основе 1,2-нафтохинона, а также 6-бром-1,2-нафтохинона (бонафтона) и первичных алифатических и ароматических аминов нами синтезированы аминопроизводные (5), которые оксимируются избирательно в положение 4 (схема 2).

Установлено, что вещества (6) существуют именно в 1,4-хиноноксимной форме и обладают ярко выраженной противоопухолевой активностью.

#### Список литературы

1. Zhuo S.-T., Li C.-Y., Hu M.-H., Chen S.-B., Yao P.-F., Huang S.-L., Ou T.-M., Tan J. H., An L.-K., Li D., Gu L.-Q., Huang Z.-S. // *Org. Biomol. Chem.*, 2013. – Vol.11. – P.3989.
2. Komar A.C., Schneider C.J., Weidmann A.G., Barton J.K. // *J.Am. Chem. Soc.*, 2012. – Vol.134. – P.19223.
3. Harmon R.E., Phipps L.M., Howell J.A., Gupta S.K. // *Tetrahedron*, 1969. – Vol.25. – P.5807.
4. Tseng C.-H., Chen Y.-L., Yang S.-H., Peng S.-I., Cheng C.-M., Han C.-H., Lin S.-R., Tseng C.-C. // *M. Bioorg. Med. Chem.*, 2010. – Vol.18. – P.5172.

## РЕАКЦИИ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ НАФТОКИНОНМОНООКСИМОВ С АЦИЛИРУЮЩИМИ РЕАГЕНТАМИ

Д.С. Талдыкина, Е.В. Арнольд  
 Красноярский государственный педагогический  
 университет им. В.П. Астафьева, г. Красноярск

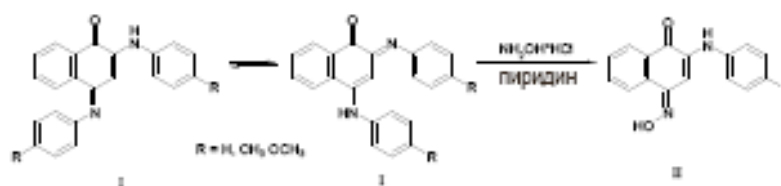
Бензолсульфоклорид, метансульфоклорид, 2-ариламино-1,4-нафтокинонмонооксисмы, 2-алкиламино-1,4-нафтокинонмонооксисмы, сульфоанилирование, биологическая активность.

Сульфоанилированием 2-арил(алкил)амино-1,4-нафтокинонмонооксисмов в пиридине при комнатной температуре получили 2-арил(алкил)-4-[фенил(метил)сульфонил]окси-1,4-нафтокинонмоноимины.

Из литературных источников известно, что оксисмы хинонов проявляют различные виды биологической активности и перспективны для практического использования [1, 2].

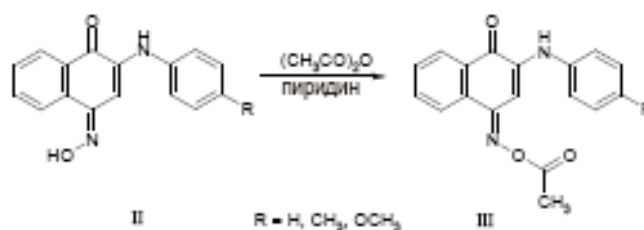
Ранее на кафедре химии КГПУ им. В.П. Астафьева был получен ряд соединений 1,4-нафтокинонмонооксисмов, содержащих ариламиногруппу во втором положении:

Схема 1



Установлено, что вещества (II) легко ацилируются уксусным ангидридом:

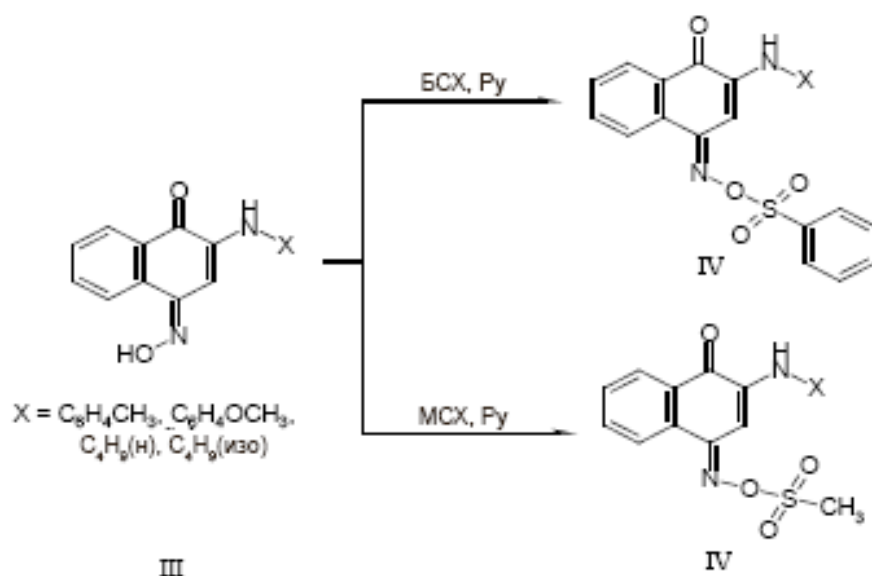
Схема 2





В данной работе рассмотрено отношение 2-арил(алкил)амино-1,4-нафтохинонмонооксимов к таким ацилирующим агентам, как бензолсульфохлорид и метансульфохлорид:

Схема 3



Сравнивая спектральные данные ЯМР  $\text{H}^1$ -спектроскопии исходных оксимов (II) и продуктов ацилирования (IV), в последних можем отметить отсутствие синглетного сигнала протона оксимной группы в области 12,3 м.д., что свидетельствует о протекании реакции сульфоанилирования. Также в электронных спектрах соединений (IV) наблюдается сдвиг в длинноволновую область, характерный обычно при удлинении сопряженной системы.

Синтезированные соединения (III), как и их предшественники (II), показали довольно высокую противоопухолевую активность, что дает возможность предполагать биологическую активность и для полученных веществ серии IV.

Структура всех полученных соединений подтверждена данными ЯМР- $\text{H}^1$  спектроскопии и масс-спектрометрии.

**Экспериментальная часть**  
**2-Толуидино-4-(метилсульфонил)окси-1,4-**  
**нафтохинонмоноимин**

0,69 г (0,002 моль) 2-толуидино-1,4-нафтохино-  
монооксима растворяют в 7 мл пиридина, постепенно при-  
капывают 0,6 мл (0,006 моль) метансульфохлаорида. Реакцию  
проводят при комнатной температуре. Через 2 ч выпадает  
темно-оранжевый осадок, который отфильтровывают, высу-  
шивают, промывают небольшим количеством водного спирта.  
Фильтрат выливают на лед, выпадает темно-оранжевый  
осадок, который отфильтровывают, высушивают, промыва-  
ют небольшим количеством водного спирта. Кристаллизу-  
ют из смеси этилового спирта и диоксана (2:1). Выход 0,68 г  
(95 %). Спектр ЯМР  $H^1$ ,  $\delta$ , м.д.: 2,30 (3H, с,  $CH_3$ -4); 3,40 (3H,  
с,  $CH_3$ ); 6,60 (1H, с, H-3); 7,30 (4H, с, H-2-5); 7,75 (1H, т,  
H-6); 7,80 (1H, т, H-7); 8,15 (1H, д, H-5); 8,25 (1H, д, H-8);  
9,20 (1H, с, NH). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): 356 (63.06)  $[M]^+$ ,  
277 (93.69), 262 (45.45), 247 (100), 232 (54.85), 79 (27.23).

**2-Анизидино-4-(фенилсульфонил)окси-1,4-**  
**нафтохинонмоноимин**

0,7 г (0,002 моль) 2-анизидино-1,4-нафтохино-  
монооксима растворяют в 5 мл пиридина, постепенно при-  
капывают 0,6 мл (0,005 моль) бензолсульфохлаорида. Реак-  
цию проводят при комнатной температуре. Через 1,5 ч ре-  
акционную массу выливают на лед, выпадает красный оса-  
док, который отфильтровывают, высушивают, промывают  
небольшим количеством водного спирта. Кристаллизуют  
из смеси этилового спирта и диоксана (2:1). Выход 0,75 г  
(87 %). Спектр ЯМР  $H^1$ ,  $\delta$ , м.д.: 3,80 (3H, с,  $OCH_3$ ); 6,4 (1H,  
с, H-3); 7,10 (2H, д, H-4); 7,3 (2H, д, H-3); 7,1-7,3 (5H, м, H-2-  
6); 7,9-8,1 (4H, м, H-5-8); 9,10 (1H, с, NH). Масс-спектр,  $m/z$   
( $I_{отн}$ , %): 434 (33.43)  $[M]^+$ , 293 (81.48), 278 (86.89), 263 (100),  
28 (20.12).

**2-Бутиламино-4-(фенилсульфонил)окси-1,4-  
нафтохинонмоноимин**

0,33 г (0,001 моль) 2-*n*-бутил-1,4-нафтохиномонооксима растворяют в 2 мл пиридина, постепенно прикапывают 0,1 мл (0,0008 моль) бензолсульфохлорида. Реакцию проводят при комнатной температуре. Через 15 мин реакционную массу выливают на лед, выпадает желто-зеленый осадок, который отфильтровывают, высушивают, промывают небольшим количеством водного спирта. Кристаллизуют из смеси этилового спирта и диоксана (2:1). Выход 0,37 г (96 %). Спектр ЯМР  $H^1$ ,  $\delta$ , м.д.: 0,9 (3H, т,  $CH_3$ ); 1,3-1,4 (2H, м,  $CH_2$ ); 1,5-1,6 (2H, м,  $CH_2$ ); 3,2 (2H, м,  $NH-CH_2$ ); 6,0 (1H, с, H-3); 7,5 (1H, с, NH); 7,6-7,8 (5H, м, H-2-6); 7,9-8,1 (4H, м, H-5-8). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{отн.}$ , %): 384 (18.12)  $[M]^+$ , 243 (100), 213 (79.78), 77 (30.23).

**2-Изобутиламино-4-(фенилсульфонил)окси-1,4-  
нафтохинонмоноимин**

0,33 г (0,001 моль) 2-изобутил-1,4-нафтохиномонооксима растворяют в 2 мл пиридина, постепенно прикапывают 0,1 мл (0,0008 моль) бензолсульфохлорида. Реакцию проводят при комнатной температуре. Через 15 мин реакционную массу выливают на лед, выпадает желтый осадок, который отфильтровывают, высушивают, промывают небольшим количеством водного спирта. Кристаллизуют из смеси этилового спирта и диоксана (2:1). Выход 0,35 г (91 %). Спектр ЯМР  $H^1$ ,  $\delta$ , м.д.: 0,9 (6H, д,  $CH_3$ ,  $CH_3$ ); 2,0 (1H, м, CH); 3,0 (2H, т,  $NH-CH_2$ ); 7,5 (1H, с, NH); 7,6-7,8 (5H, м, H-2-6); 7,9-8,1 (4H, м, H-5-8). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{отн.}$ , %): 384 (22.42)  $[M]^+$ , 243 (100), 213 (82.88), 77 (16.42).

**2-Толуидино-4-(фенилсульфонил)окси-1,4-  
нафтохинонмоноимин**

1,05 г (0,004 моль) 2-толуидино-1,4-нафтохиномонооксима растворяют в 7 мл пиридина, постепенно прикапывают 0,7 мл (0,006 моль) бензолсульфохлорида. Реак-



цию проводят при комнатной температуре. Через 2 ч реакционную массу выливают на лед, выпадает ярко-оранжевый осадок, который отфильтровывают, высушивают, промывают небольшим количеством водного спирта. Кристаллизуют из смеси этилового спирта и диоксана (2:1). Выход 1,56 г (98 %). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 2,4 (3H, с,  $\text{CH}_3$ -4); 6,6 (1H, с, H-3); 7,2-7,3 (4H, м, H-2, 3, 5, 6); 7,6-7,8 (5H, м, H-2-6); 7,9-8,1 (4H, м, H-5-8); 9,1 (1H, с, NH). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 418 (42.64)  $[\text{M}]^+$ , 277 (99.40), 247 (100), 232 (60.16), 77 (46.85).

#### 2-Анизидино-4-(метилсульфонил)окси-1,4-нафтохинонмоноимин

0,75 г (0,003 моль) 2-анизидино-1,4-нафтохинонмонооксима растворяют в 6 мл пиридина, постепенно прикапывают 0,5 мл (0,004 моль) метансульфохлорида. Реакцию проводят при комнатной температуре. Через 2 ч реакционную массу выливают на лед, выпадает коричнево-оранжевый осадок, который отфильтровывают, высушивают, промывают небольшим количеством водного спирта. Кристаллизуют из смеси этилового спирта и диоксана (2:1). Выход 0,7 г (73 %). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 3,4 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 3,8 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 6,5 (1H, с, H-3); 7,0 (2H, д, H-2, 6); 7,3 (2H, д, H-3, 5); 7,7 (1H, т, H-6); 7,8 (1H, т, H-7); 8,1 (1H, д, H-5); 8,2 (1H, д, H-8); 9,1 (1H, с, NH). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 372 (70.77)  $[\text{M}]^+$ , 293 (90.99), 278 (50.65), 263 (100), 77 (13.11).

#### Библиографический список

1. Maentylae, Anntti; Rautio, Jarkko; Nevalainen, Tapio; Vepsaelainen, Jouko; Juvonen Risto; Kendrick, Howars; Garnier, Tracy; Croft, Simon L; Jaervinen, Tomi38746852; *Bioorganic & Medicinal Chemistry*; vol. 12; nb. 13; (2004); p. 3497-3502.
2. Zaware, Santosh B.; Rane, Sandhya Y.; Gonnade, Rajesn G.; Srinivas, Darbha; *New Journal of Chemistry*; vol. 35; nb. 8; (2011); h. 1615-23.