

УДК 541.14

СЕНСИБИЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СЕЛЕНСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

Демидов А. А., Дмитриенко Т. Г.

ФГОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.», Саратов, Россия (410054, Саратов, ул. Политехническая 77) e-mail: dmitrienkotg@mail.ru; Demidivartemiy@mail.ru

Методами ГХ с МСД, УФ-спектроскопии и ВЖЭХ идентифицированы продукты фотохимических превращений селеноорганических гетероциклических соединений и установлено, что фотохимическое окисление протекает до получения бромидов соответствующих гетероароматических катионов по цепному свободнорадикальному механизму. Хроматографически обнаружено присутствие в реакционной смеси бромформа, бромбензола и тетрабромэтилена. Проведены исследования вероятных механизмов протекания процессов фотохимического окисления 9-фенил-симм.-октагидрохалькогеноксантенов, селенациклогексанов на основе анализа продуктов исследуемых превращений. Обнаружено, что халькогенациклогексаны способны подвергаться фотохимическому окислению в присутствии CCl_4 и CBr_4 с образованием гетероароматических катионов. Показано, что халькогенациклогексаны могут служить в качестве сенсibilizаторов при фотохимическом окислении. Полученные нами в процессе фотохимического синтеза наноструктурированные материалы могут оказать наилучший пролонгированный эффект в плане изучения их медико-биологических свойств как ранее зарегистрированные препараты.

Ключевые слова: сенсibilizаторы, селенсодержащие гетероциклические соединения, газовая хроматография с масс-селективным детектором, высокоэффективная жидкостная хроматография.

SENSITIZERS BASED ON NANOSTRUCTURED SELENIUM HETEROCYCLES AND THEIR APPLICATIONS IN MEDICINE

Demidov A. A., Dmitrienko T. G.

Saratov state technical university, Gagarin U.A. e-mail: dmitrienkotg@mail.ru; Demidivartemiy@mail.ru

GC method with MCD, UV spectroscopy and VZHEK indentifitsirovany products of photochemical reactions and found that the photochemical oxidation occurs before the bromides corresponding heterocyclic cations. Chain reactions proceed via free radical mechanism. Chromatography revealed the presence in the reaction mixture bromoforma, bromobenzene and tetrabrometilena. Investigated the likely mechanism of the chemical processes oxidation of 9 phenyl- symm.- oktagidrohalkogenokcantens, selenotsiklogeksanov based on the analysis of the products studied conversion date physic – chemical methods of analysis. Found that halkogenatsiklogeksany able to undergo photochemical oxidation in the presence of CCL_4 and CBr_4 to form a hetero-cations. Shows that halkogenatsiklogeksany can serve as sensitizers for photochemical oxidation. We obtained by us in the course of the photochemical synthesis of nanostructured materials can provide the best extended benefits in terms of learning their medical and biological properties of the cap previously registered products.

Keywords: Sensitizers, selenium-containing heterocyclic compounds, gas chromatography with mass selective detector, high performance liquid chromatography.

В последние годы в лечении рака все большее место занимает фотодинамическая терапия, в основе которой лежит использование светочувствительных материалов – сенсibilizаторов, способных выделять «реактивный кислород», уничтожающий раковые клетки. Однако существующие на сегодняшний день сенсibilizаторы разлагаются под воздействием солнечного света, что ограничивает их практическое применение.

Так, на сегодняшний день известны работы по увеличению противораковой активности сенсibilizаторов благодаря использованию специальных полимерных

наночастиц, которые доставляют сенсibilизаторы к раковым клеткам, после чего сенсibilизаторы высвобождаются и производят противораковый эффект [23].

Селеноорганические гетероциклические соединения могут быть использованы в качестве лекарственных препаратов, радиопротекторов, компонентов оптических записывающих сред, фотогальванических элементов, фотоматериалов, инициаторов фотополимеризации, электрофотографии, фотопроводящих материалов в измерительной технике, материалов для быстрореагирующих пассивных затворов лазеров, что отражено в целом ряде статей и патентов [1–5, 7, 9, 11, 24, 28–32].

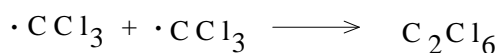
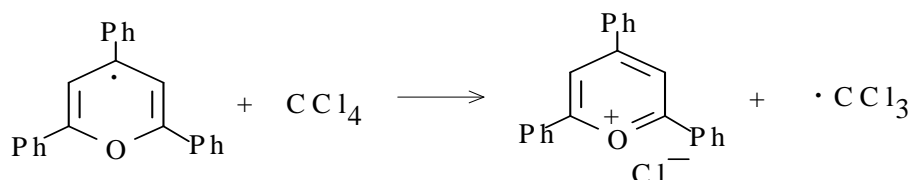
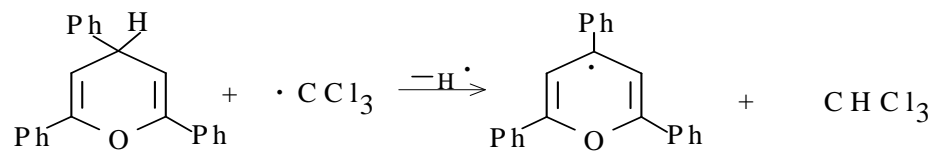
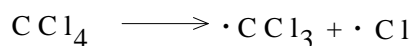
Актуальность освещаемой в настоящей работе проблемы заключается в поиске новых сенсibilизаторов и методов их синтеза фотохимическим путем, необходимости установления механизмов фотохимических процессов с участием селеносодержащих гетероциклов ввиду их применения в качестве лекарственных препаратов.

В настоящее время изучены некоторые аспекты механизма протекания фотохимических процессов окисления арилзамещенных селенопиранов, октагидроселеноксантенов [6, 11, 12, 22, 34].

Из литературных данных известно, что 2,4,6-трифенил-4Н-пиран в среде четыреххлористого углерода способен подвергаться фотохимическому окислению, причем предполагался цепной, свободнорадикальный механизм [20, 21] (схема 1). В качестве инициатора реакции использовали перекись бензоила, причем реакция резко ускоряется при УФ-облучении. Авторы представили следующую схему превращений.

В работе [10] показано, что моноарилзамещенные 5,6-полиметилен-селенопирилевые соли можно с хорошими выходами получать непосредственно из 1,5-дикетонров. В остальных случаях легкодоступными бициклическими соединениями остаются только 2,4-диарил-5,6-полиметилен-2-гидроселено-2,3-дигидро-4Н-селено-пираны.

Древко [10] было установлено, что в присутствии четырехбромистого углерода под действием полихроматического ультрафиолетового излучения гидроселено-производные дигидроселенопиранов 1, 2, 3 превращаются в соответствующие бромиды селенопирилия 4, 5, 6 с выходами 39–50 % (схема 2).

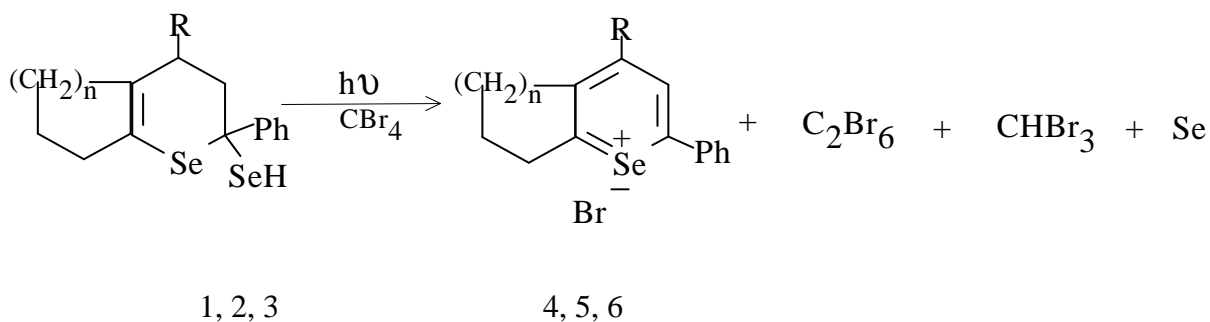


1,4 R = Ph, n = 2 ;

2,5 R = C₆H₄OCH₃-p, n = 2 ;

3,6 R = Ph, n = 1

Схема 1



1, 2, 3

4, 5, 6

Схема 2

Авторами [10] было установлено, что основную роль играет сенсibilизированный фотоэффект (схема 3).

На схемах 2, 3 показаны основные пути генерации свободных радикалов в реакционной системе. По аналогии со свободнорадикальными реакциями тиолов в работе [10] предположено, что полученный на основе селенолов радикал будет присоединяться по двойной связи гетероцикла, хотя более вероятным является отщепление атома брома от CBr₄ с последующим преобразованием образующегося интермедиата в соответствующую соль селенопирилия.

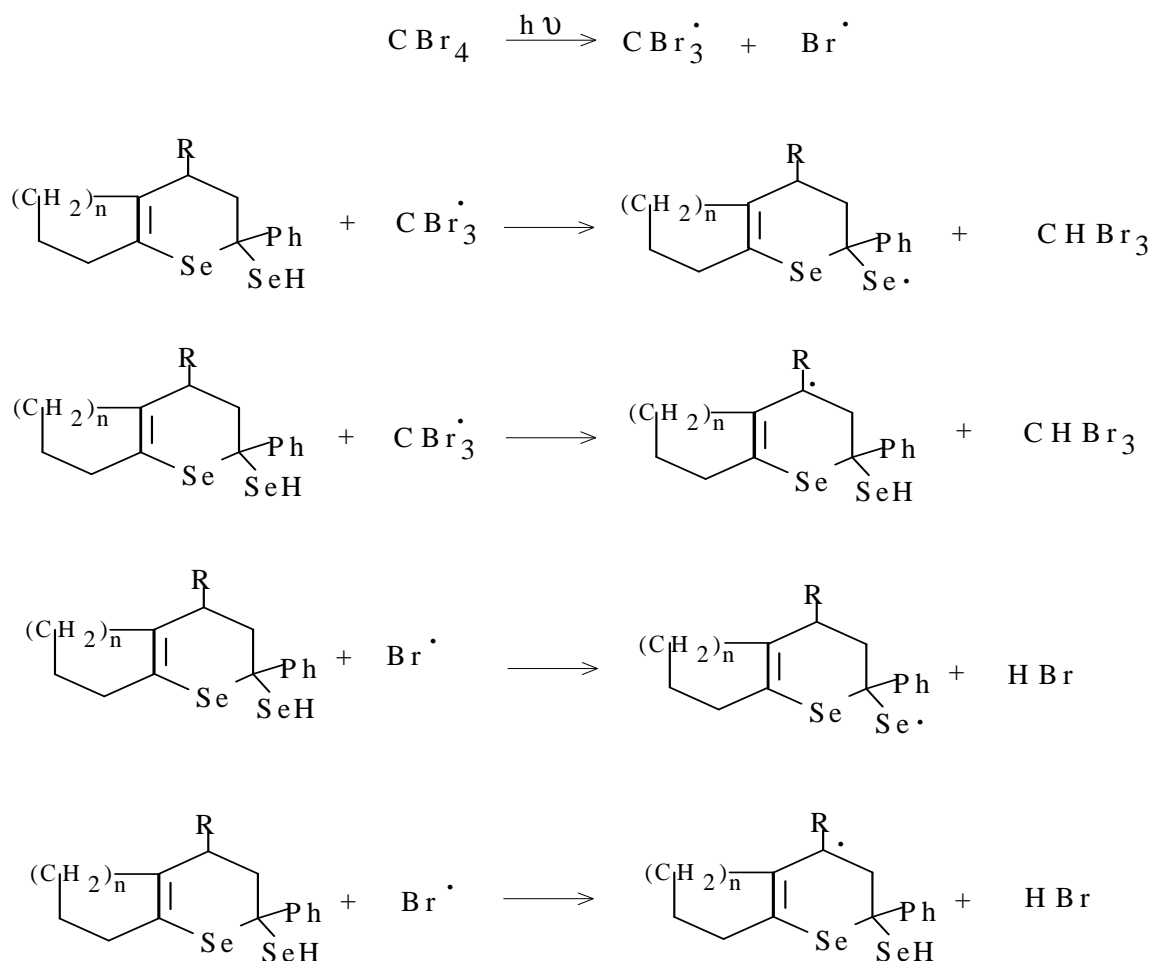


Схема 3

На схемах 2, 3 показаны основные пути генерации свободных радикалов в реакционной системе. По аналогии со свободнорадикальными реакциями тиолов в работе [10] предположено, что полученный на основе селенолов радикал будет присоединяться по двойной связи гетероцикла, хотя более вероятным является отщепление атома брома от CBr_4 с последующим преобразованием образующегося интермедиата в соответствующую соль селенопирилия.

Радикал, образовавшийся при отщеплении атома водорода из γ -положения гетероцикла, после элиминирования селеноводорода будет преобразовываться, как описано в работах [2, 3, 10, 14], для фотохимических реакций халькогенопиранов.

Гексабромэтан в данной реакции образуется при рекомбинации радикалов CBr_3^\cdot , как следует из схемы 4.

Таким образом, показано, что фотохимические реакции являются весьма перспективным методом синтеза солей полиметиленселенопирилия.

Общие вопросы техники эксперимента проведения фотохимических процессов представлены в статьях [13–21, 33, 35].

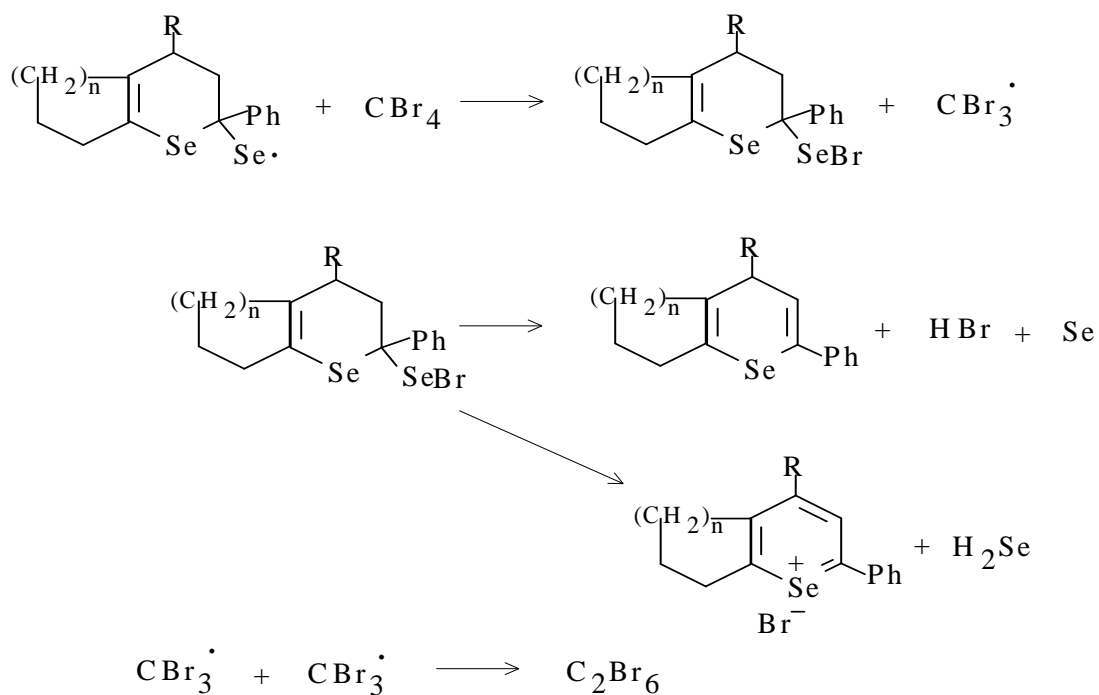


Схема 4

Блинохватовым с сотр. [5] накоплен огромный экспериментальный материал по синтезу и изучению химических превращений 9R-симм.-нонагидро-10-халькогена-антраценов, которые выгодно отличаются от моно- и бициклических халькогено-пиранов доступностью отечественного сырья для синтеза циклогексанона, простотой методов синтеза, высокими выходами и стабильностью. В работе [6] произведена сравнительная оценка реакционной способности катионов 9 R-симм. – октагидро-10-халькогенаноагидроантраценов и установлено, что их электрохимическое катодное восстановление показало увеличивающуюся в ряду: пирилий-тиопирилий-селенопирилий, электроноакцепторную способность. Б. И. Древко с сотр. [9, 22, 11, 12] были исследованы реакции фотохимического окисления 4Н-селено-(тио)пиранов и было установлено, что они способны превращаться в соответствующие гетероароматические катионы, причем предполагался свободнорадикальный механизм превращения.

Из литературных данных известно, что 2,4,6-трифенил-4Н-пиран в среде четыреххлористого углерода способен подвергаться фотохимическому окислению, причем предполагался цепной, свободнорадикальный механизм [12]. Фотохимические реакции являются весьма перспективным методом синтеза солей полиметилен-селенопирилия [10].

Нами исследованы процессы фотохимических превращений 2,4,6-трифенил-тиаациклогексана, 2,6-диметоксифенил-4-фенилселенаациклогексана, 2,4,6-трифенилселенаациклогексана; 2,6-дифенил-4-метоксифенилселенаациклогексана и 2,4,6-триметоксифенилселенаациклогексана в среде диизопропилового эфира и этилового спирта при инициировании четырехбромистым углеродом [13, 15, 16, 20, 21]. Обнаружено [13–15],

что халькогенациклогексаны способны подвергаться фотохимическому окислению в присутствии CCl_4 и CBr_4 с образованием гетероароматических катионов. Показано, что халькогенациклогексаны могут служить в качестве сенсбилизаторов при фотохимическом окислении халькогенопиранов.

Найдена новая модификация перегруппировки Пуммерера, которая сопровождается полным элиминированием реагента с образованием соответствующего непредельного соединения. Фотохимические превращения могут рассматриваться как новый способ получения селено(тио)пиранов и солей селено(тио)пирилия [13–15].

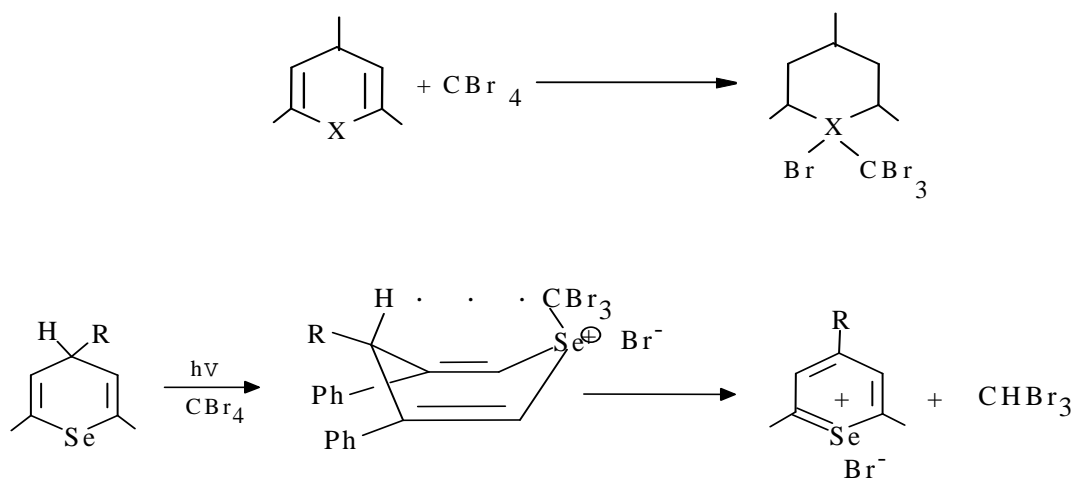
Октагидроселеноксантены проявляют антиоксидантные свойства, являются официально зарегистрированными ветеринарными препаратами и пищевыми добавками, а также аналогами селеноксантенов, обладающими радиопротекторными свойствами.

Цель исследования – синтез новых сенсбилизаторов и установление особенностей механизмов протекания свободнорадикальных реакций в селеноорганических гетероциклических наноструктурированных системах и изучение строения продуктов фотохимического окисления с использованием методов ГХ с МСД, ВЭЖХ и УФ-спектроскопии.

В качестве объектов исследования были выбраны:

9R- Симм. - октагидрохалькогеноксантены (9-фенил-Симм.-октагидро-селеноксантен; 9-фенил-Симм. -октагидротиоксантен; 9-фенил-Симм.- октагидроксан-тен) и соли октагидрохалькогеноксантилия; халькогенациклогексаны различного строения.

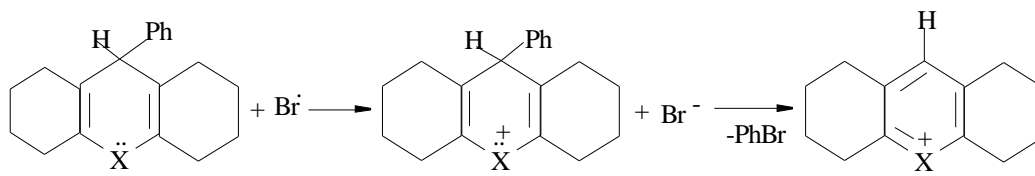
При протекании фотохимических процессов с октагидрохалькогено-ксантеновыми структурами теоретически был возможен механизм, который предполагал первоначальную атаку по гетероатому фотовозбужденной молекулой:



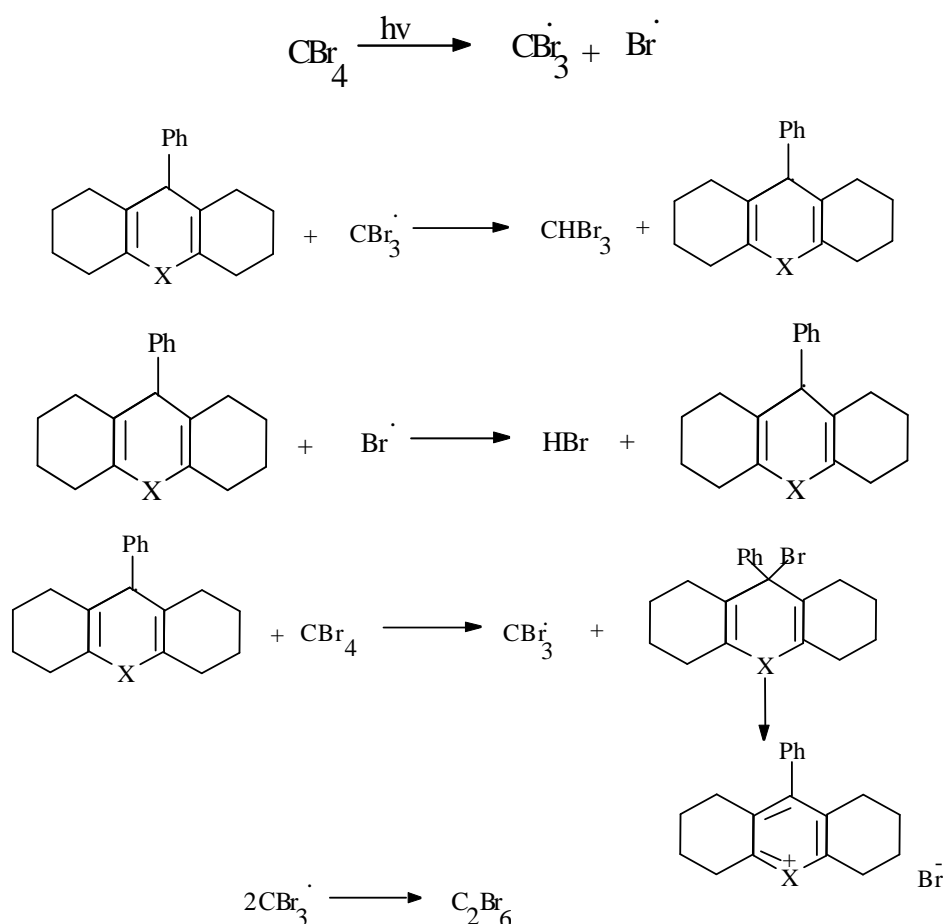
В 9R-симм.-октагидрохалькогеноксантенах заместитель в C_9 положении гетероцикла находится в «псевдо»-аксиальном положении (у арилатифатических

халькогенопиранов подобный заместитель располагается экваториально), поэтому реакция, которая протекает по гетероатому, вероятно, может заканчиваться отщеплением бромбензола или трибромтолуола, а не бромформа или бромистого водорода.

Наличие в реакционной смеси бромбензола позволило предположить, что радикальные процессы с халькогенопирановыми структурами протекают по необычному механизму. В классическом варианте это могло бы выглядеть следующим образом:

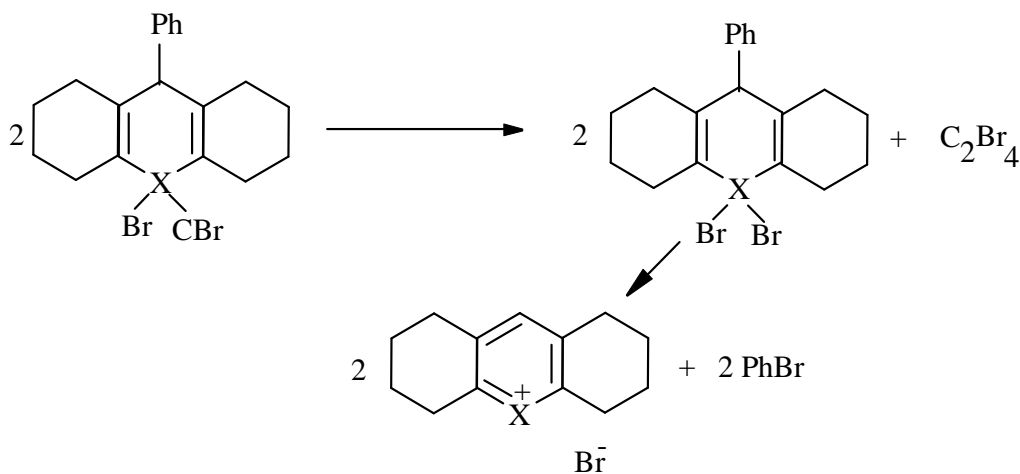


Вероятность протекания реакции по данному механизму меньше, чем по стандартному, так как энергия диссоциации связи C-Ph намного больше энергии диссоциации связи C-H. Наличие в реакционной бромформа дает основание предполагать, что реакция протекает по «стандартному» механизму:



В реакционной среде значительно больше образуется бромформа, чем бромбензола, поэтому второй вариант механизма более предпочтителен, так как в данном случае присутствует «цепной механизм». Согласно проведенным исследованиям, в реакционной

среде может находиться тетрабромэтилен $CBr_2 = CBr_2$, что указывает на протекание следующего процесса:



В результате проведенного исследования получены некоторые данные, которые не могут быть однозначно объяснены и которые коррелируют с двумя известными ранее аналогиями, обнаруживаемыми в химии гетероциклических соединений.

Молекула халькогенопирана, сталкиваясь с возбужденной молекулой четырехбромистого углерода, превращается в относительно устойчивую структуру, которая затем диспропорционирует с образованием соли халькогенопирилия, тетрабромэтилена и бромбензола. Это хорошо согласуется с результатами, которые были получены при исследовании радиопротекторных свойств селеноксантенов.

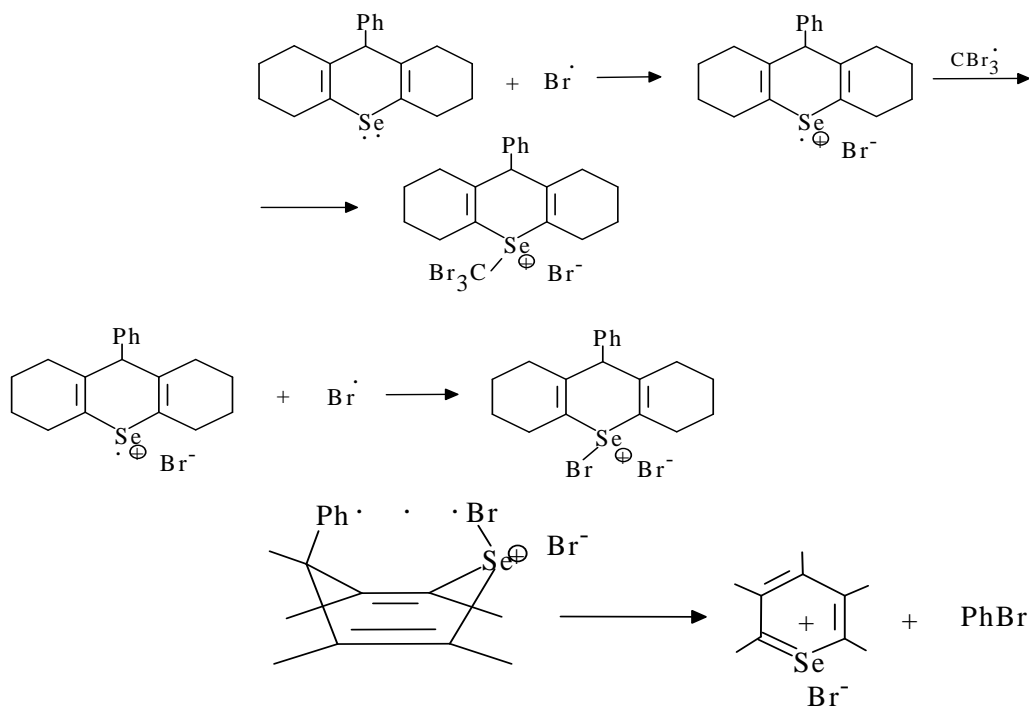
На основании предполагаемого нового механизма можно сделать вывод, что указанные соединения могут блокировать свободнорадикальные реакции, вступая во взаимодействие с фотовозбужденными молекулами и не допускать гомолитического распада связи. Этим могут быть объяснены некоторые аномалии, которые были обнаружены при изучении радиопротекторных свойств селеноксантенов на биологических объектах.

В проведенных нами ранее исследованиях помимо продуктов фотохимического окисления – симм.-октагидрохалькогеноксантенов, не идентифицировались соли октагидроксантилия. Нами была предпринята попытка идентифицировать подобные соединения хроматомасс-спектрометрическим методом. Реакция протекала недостаточно селективно, поэтому достоверно обнаружить в сложной смеси сигналов трибромтолуол не удалось. Следует отметить, что в реакционной среде были обнаружены некоторые количества тетрабромэтилена.

В результате анализа реакционной смеси, кроме бромформа, было обнаружено присутствие бромбензола, что позволило сделать следующие предположения относительно механизма протекания реакции.

На рис. 1 представлена хроматограмма серосодержащего субстрата – 9-фенил-симм.-октагидротиоксанта, указывающая на сигналы двух соединений, которые характеризуются УФ-спектрами, представленными на рис. 2–4.

Возможно отщепление атома водорода в С₄ положении гетероцикла с последующей ароматизацией и диспропорционированием аддуктов, которые образуются при реакции по гетероатому:



Для проверки предложенной гипотезы нами было принято решение провести аналогичные реакции в растворителях, которые могут выводить полученные интермедиаты из сферы реакции. Реакции проводили в диизопропиловом эфире, который значительно труднее реагирует со свободными радикалами, чем исследуемые нами соединения.

Характеристичные ионы, обнаруженные в масс-спектрах 9-фенил-симм.-октагидрохалькогеноксантенов после их фотохимического окисления, совпадают с характеристическими ионами, проявляющимися в масс-спектрах анализируемых веществ. Наличие данных характеристичных ионов подтверждает предполагаемый нами механизм реакций фото-химического окисления 9-фенил-симм.-октагидрохалькогеноксантенов.

На хроматограмме серосодержащего субстрата обнаружены сигналы двух соединений, УФ-спектры которых имели максимумы поглощения в области 210 нм для соединения с временем удерживания 0,722 минуты и 200, 235 и 255 нм для соединения с временем удерживания 2,427 мин.

Данные спектры не могли принадлежать исходному тиоксантену и соли тиопирилия, УФ- спектр которой (без фенильного заместителя) представлен на рис. 2.

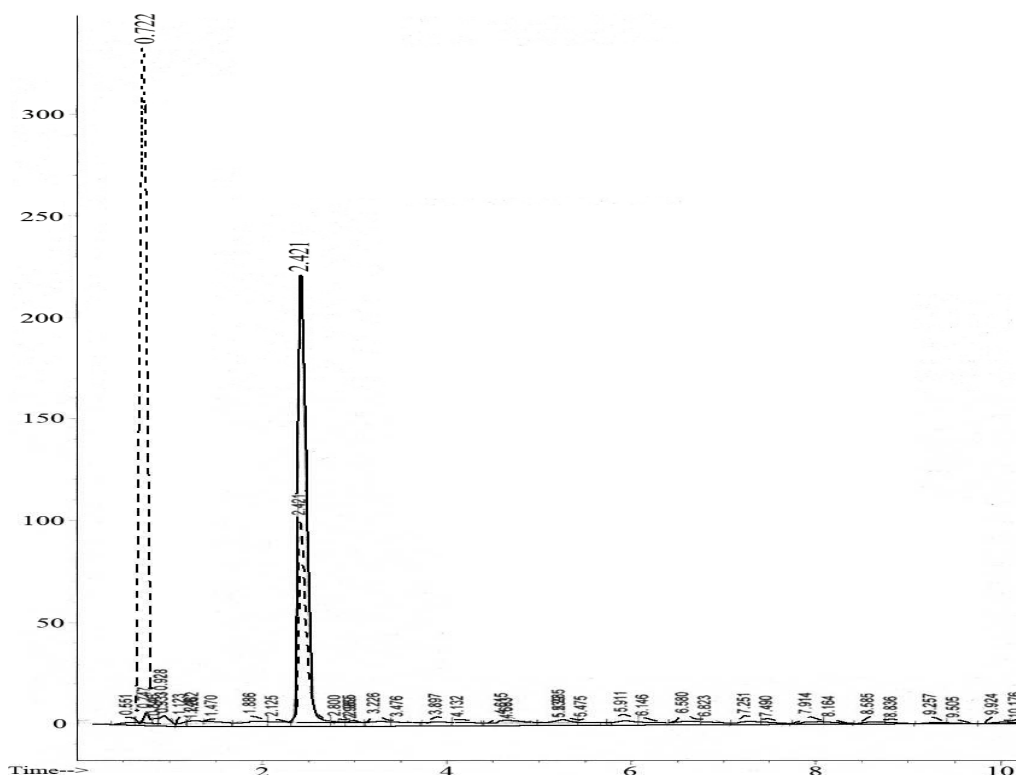


Рис. 1. Хроматограмма 9-фенил-симм.-октагидроселеноксантина в диизопропиловом эфире, полученная на приборе ВЭЖХ при $\lambda=230,4$ нм и $\lambda=210,4$ нм

Из анализа УФ-спектров следует, что полученные соединения имеют электронные спектры поглощения, характерные для С- Вг связи и фенильного заместителя для соединения с временем удерживания 2,427 мин.

Определение структуры вещества со временем удерживания 0,222 минуты весьма проблематично, так как такое время удерживания не характерно для легких галоидпроизводных углеводородов, а структуры, которые образуются при взаимодействии тиоксантина, должны иметь поглощение в области 240–260 нм, т.е. области, характерной для фенильного заместителя.

В результате проведения хроматомасс-спектрометрического анализа 9-фенил-симм.-октагидроселеноксантина было установлено, что сигналу наибольшей интенсивности соответствует время удерживания 25,068 минуты и молекулярный ион с $m/z = 330$ у.е. для Se^{80} . Пик молекулярного иона представлял собой серию из шести сигналов, соответствующих природному изотопному составу селена, интенсивность которых соответствует содержанию изотопов в природном селене: Se^{74} (0,87 %), Se^{76} (9,02 %), Se^{77} (7,58 %), Se^{78} (23,52 %), Se^{80} (49,827 %), Se^{82} (9,19 %). Первоначальная фрагментация происходила с элиминированием фенильного заместителя и образованием фрагмента с $m/z = 253$ у.е. Характеристичные ионы, обнаруженные в масс-спектрах 9-фенил-симм.-

октагидрохалькогеноксантенов после их фотохимического окисления, совпадают с характеристическими ионами, проявляющимися в масс-спектрах анализируемых веществ. Наличие данных характеристичных ионов подтверждает предполагаемый нами механизм реакций фотохимического окисления 9-фенил-симм.-октагидрохалькогеноксантенов (рис. 9–7).

Экспериментальным путем было показано, что возможно протекание процессов фотохимического окисления халькогенопирановых структур по гетероатому. Впервые получены галогенированные по атому халькогена 9-фенил-симм-октагидрохалькогеноксантеновые структуры, которые удалось идентифицировать с использованием методов УФ-спектроскопии, ВЖЭХ и ГХ с МСД. Установлено, что галогенированные по гетероатому халькогеноксантеновые структуры могут спонтанно превращаться в соответствующие гетероароматические катионы.

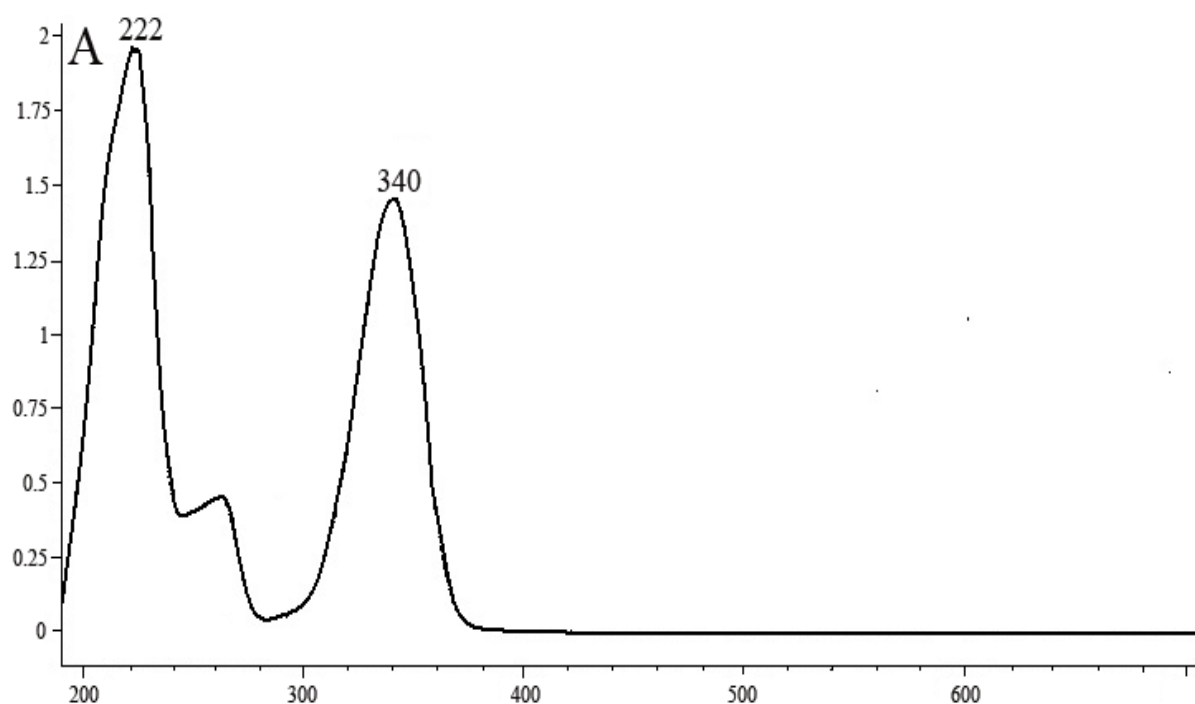


Рис. 2. УФ-спектр соли тиопирилия без фенильного заместителя в ацетонитриле, полученный на УФ-спектрометре

Таким образом, в ходе проведенных исследований нами был предложен наиболее вероятный механизм протекания процессов фотохимического окисления 9- фенил-симм.-октагидрохалькогеноксантенов на основе анализа продуктов исследуемых превращений современными физико-химическими методами анализа.

Показанные на рис. 3–8 УФ-спектры характеризуют процессы образования новых структур в процессах фотохимического окисления.

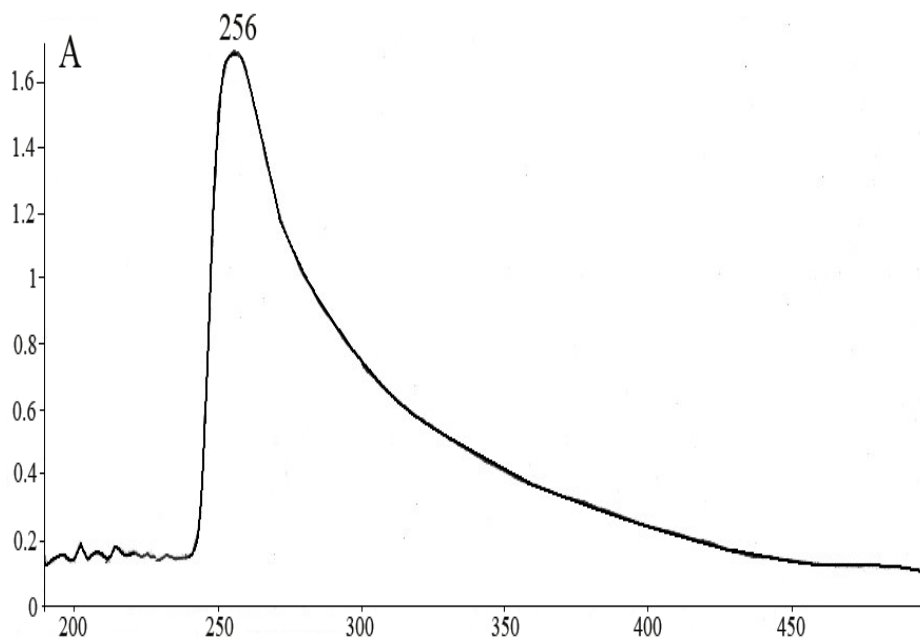


Рис. 3. УФ-спектр 9-фенил-симм.-октагидроселеноксантина в хлороформе, полученная на УФ-спектрометре

Для получения более надежных сведений о структуре исходных синтезированных наноструктурированных материалов использовался метод ВЖЭХ. На рис. 9 приведена хроматограмма исходного селеноксантина, полученная на приборе ВЭЖХ при $\lambda=254,4$ нм, $\lambda=224,4$ нм, $\lambda=210,4$ нм, $\lambda=300,4$ нм, указывающая на чистоту исходных препаратов. Анализ хроматограмм рис. 10–16 указывает на механизм, представленный схемами, приведенными выше.

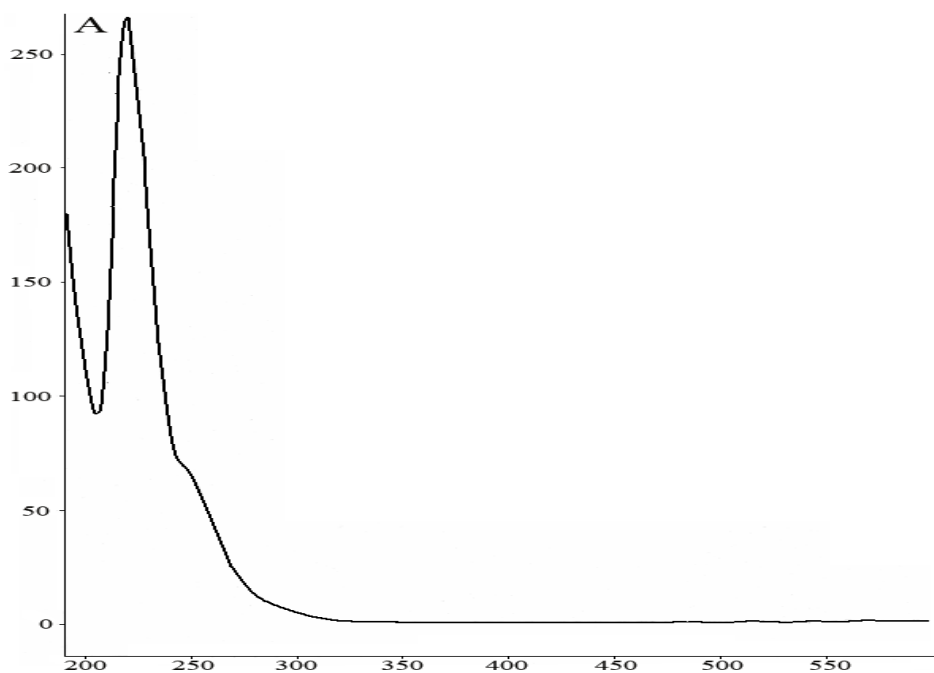


Рис. 4. УФ-спектр реакционной массы после фотохимического окисления 9-фенил-симм.-октагидроселеноксантина, полученная на приборе ВЭЖХ

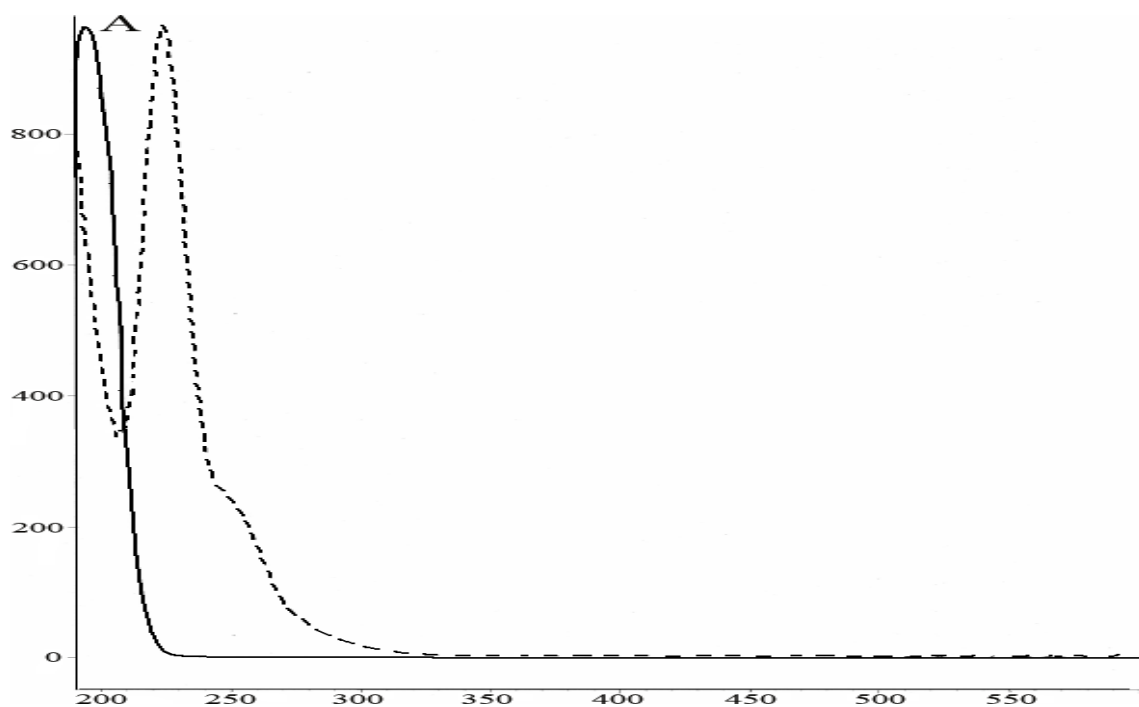


Рис. 5. УФ-спектр реакционной массы после фотохимического окисления 9-фенил-симм.-октагидроселеноксантина, полученная на приборе ВЭЖХ

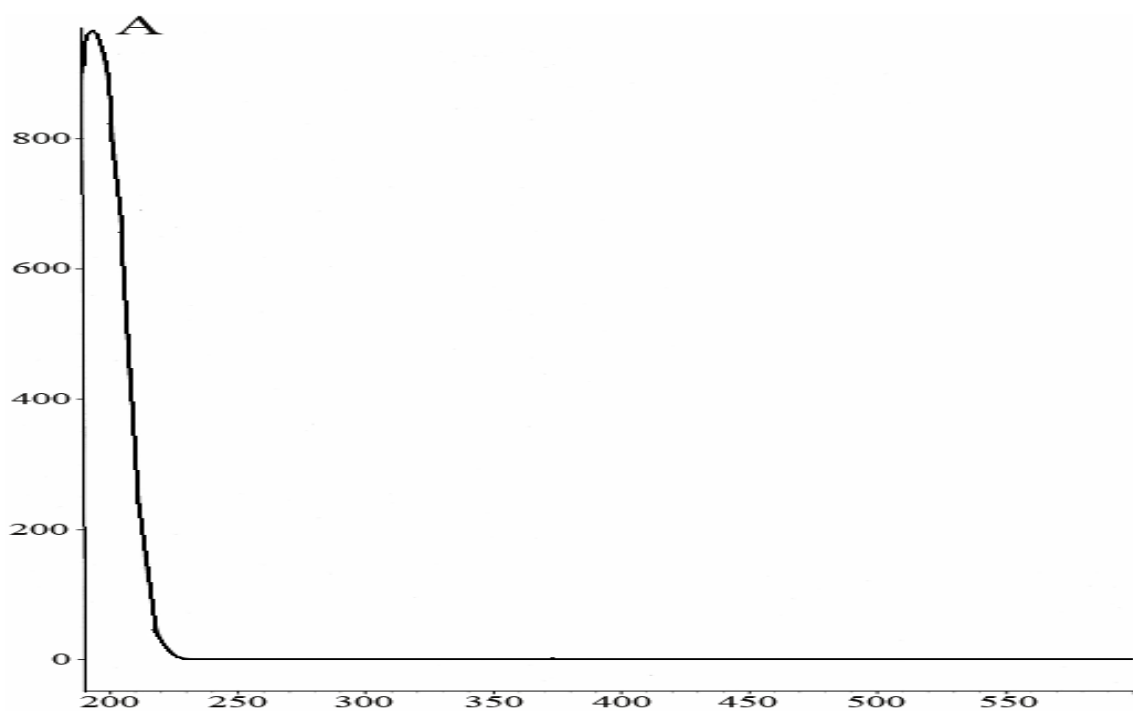


Рис. 6. УФ-спектр реакционной массы после фотохимического окисления 9-фенил-симм.-октагидроселеноксантина, полученная на приборе ВЭЖХ

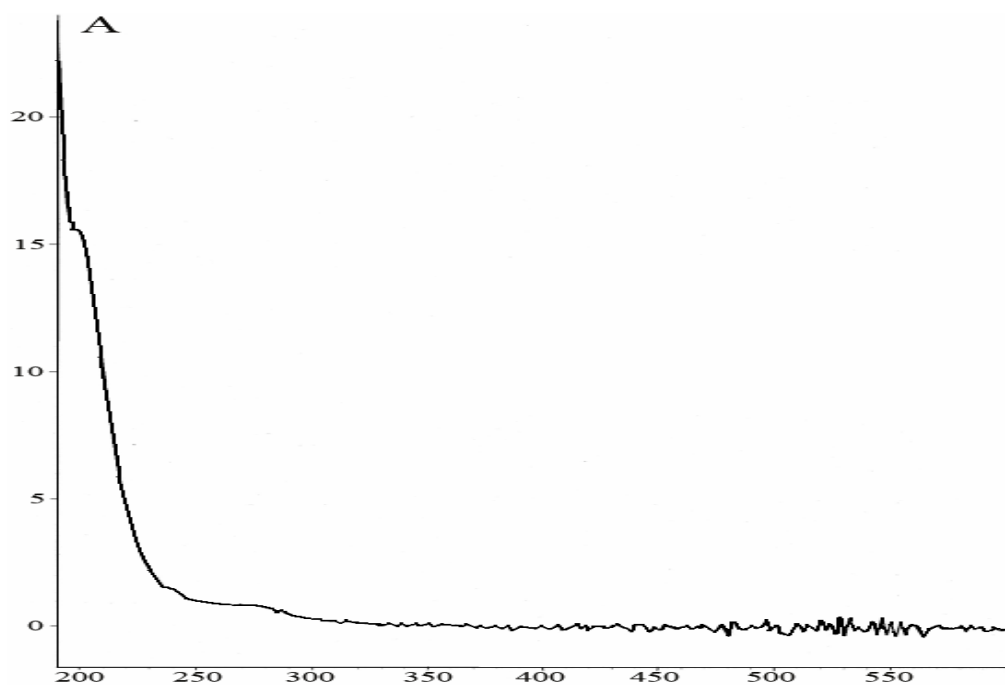


Рис. 7. УФ-спектр 9-фенил-симм.-октагидроселеноксантиена после фотохимического, полученный на приборе ВЭЖХ

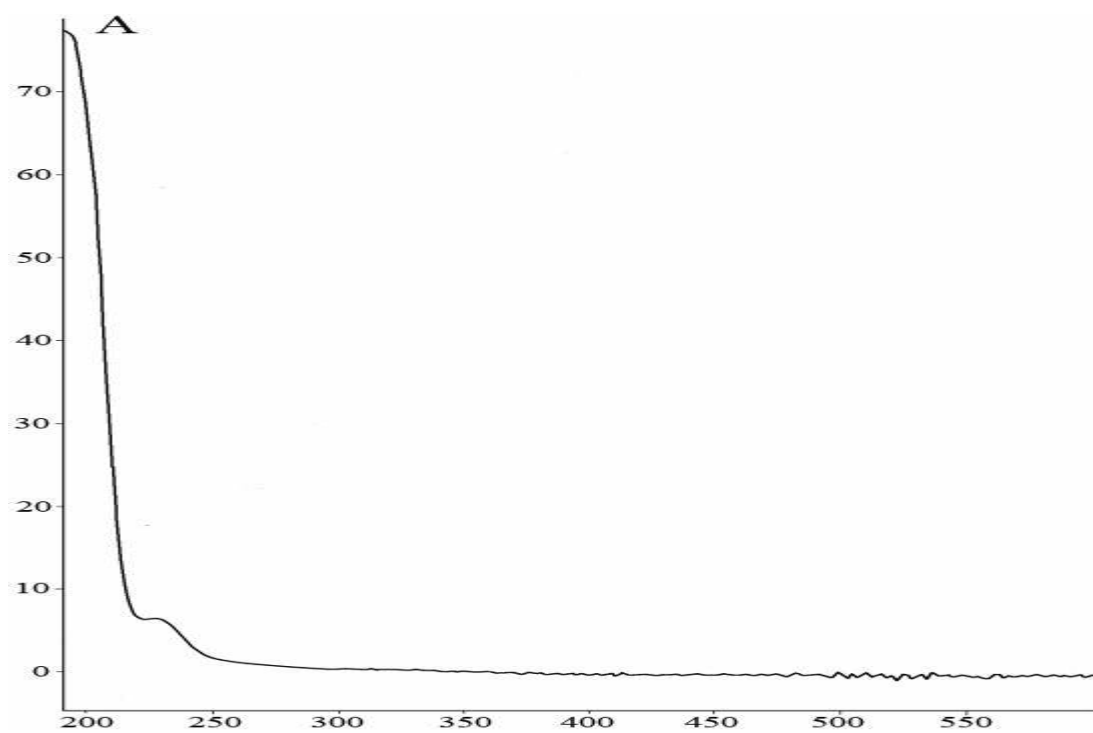


Рис. 8. УФ-спектр 9-фенил-симм.-октагидроселеноксантиена после фотохимического, полученный на приборе ВЭЖХ



Рис. 9. Хроматограмма исходного селеноксантина, полученная на приборе ВЭЖХ при $\lambda=254,4$ нм, $\lambda=224,4$ нм, $\lambda=210,4$ нм, $\lambda=300,4$ нм

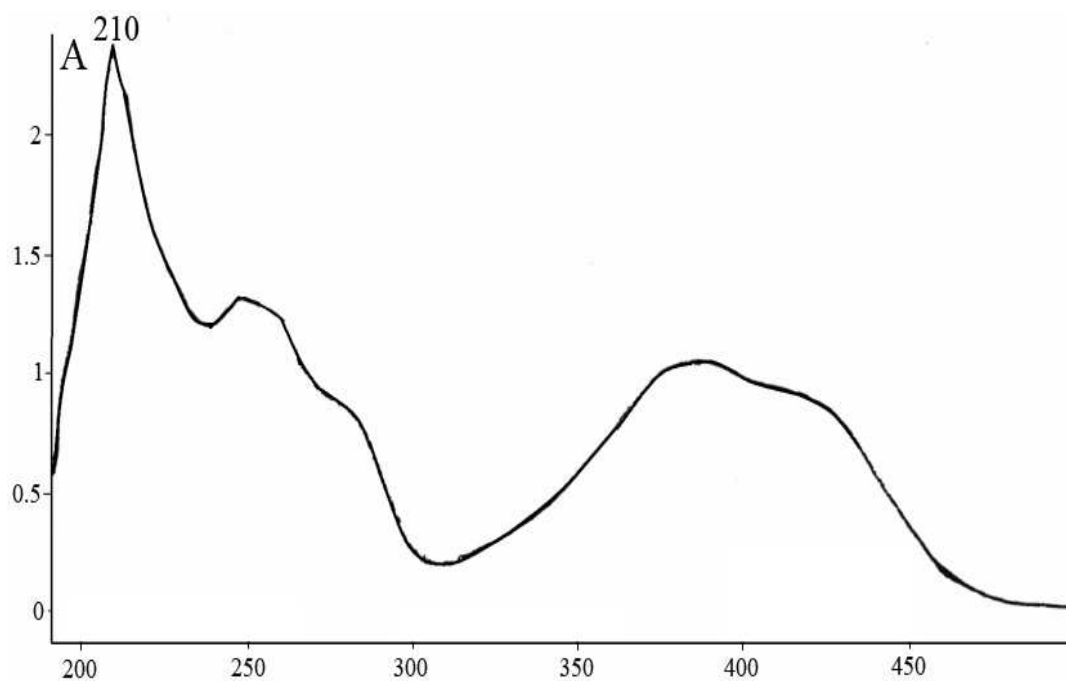


Рис. 10. УФ-спектр исходного селеноксантина

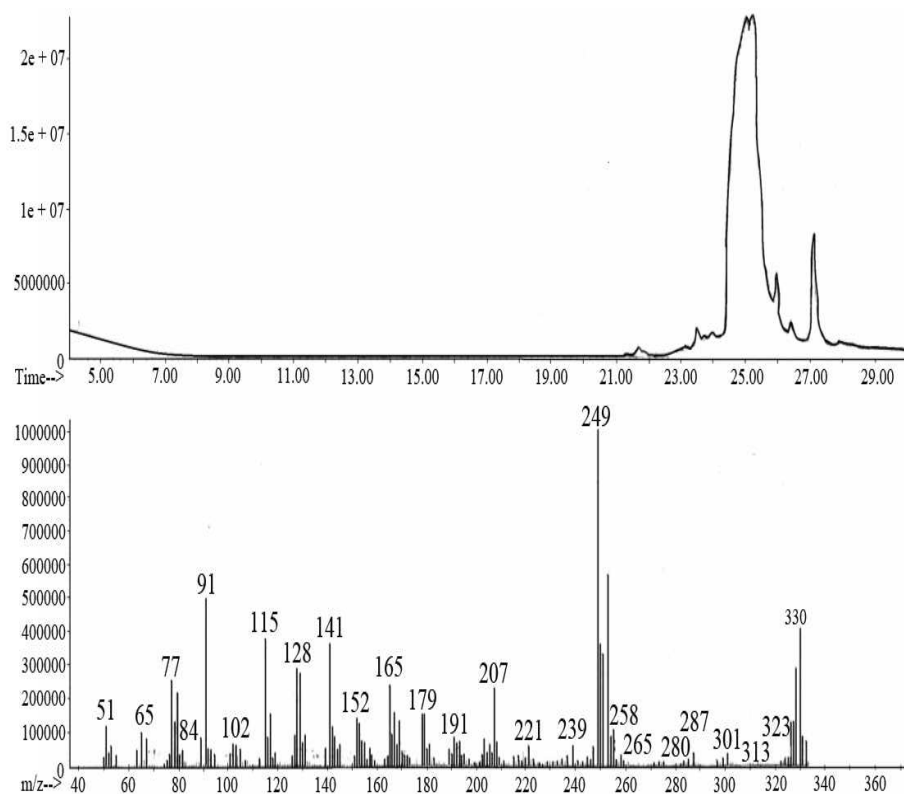


Рис. 11. Хроматограмма и масс-спектр 9-фенил-симм.-октагидроселеноксантина

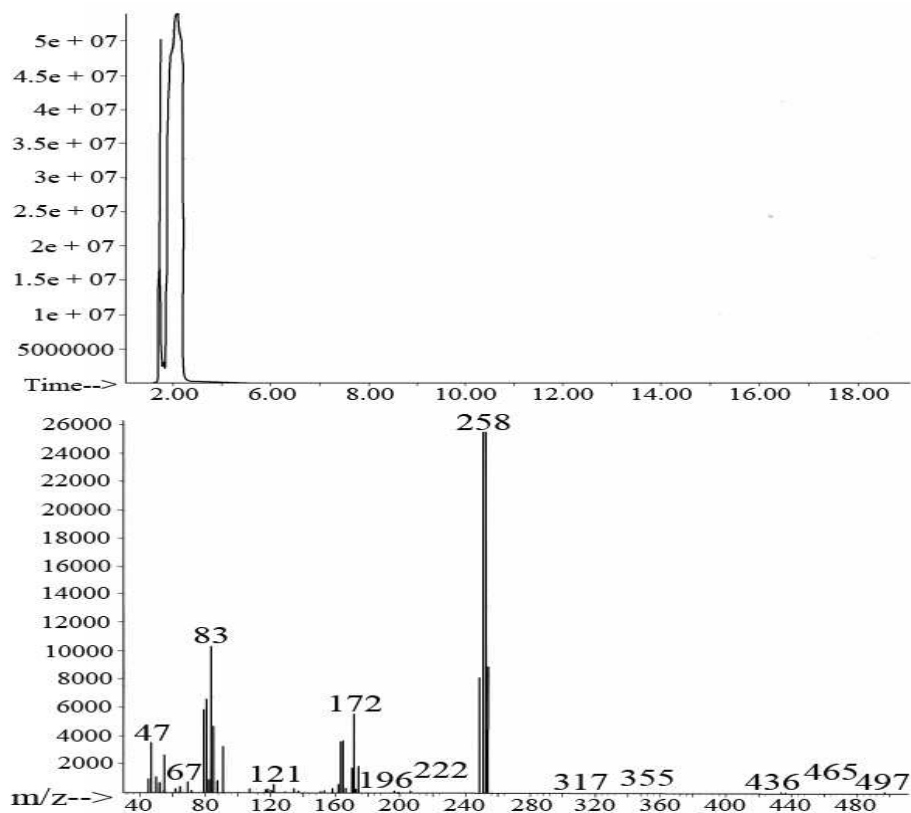


Рис. 12. Масс-спектр фрагмента $m/z = 253$ у.е., образованного при фрагментации 9-фенил-симм.-октагидроселеноксантина, полученный на ГХ с МСД

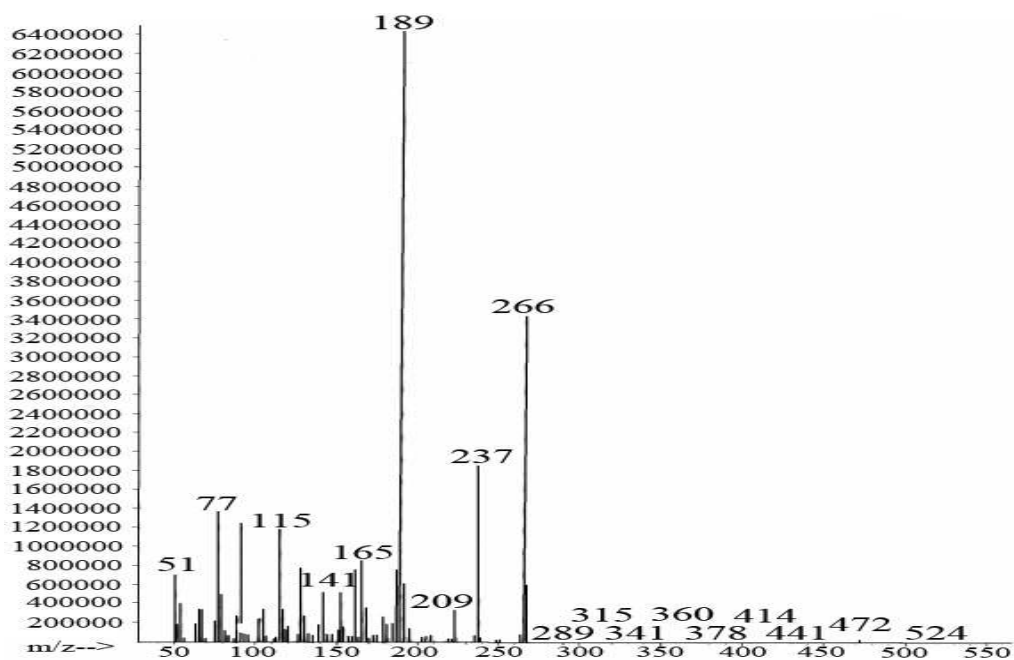


Рис. 13. Масс-спектр реакционной массы после фотохимического окисления 9-фенил-симм.-октагидроселеноксантиена, полученный на ГХ с МСД

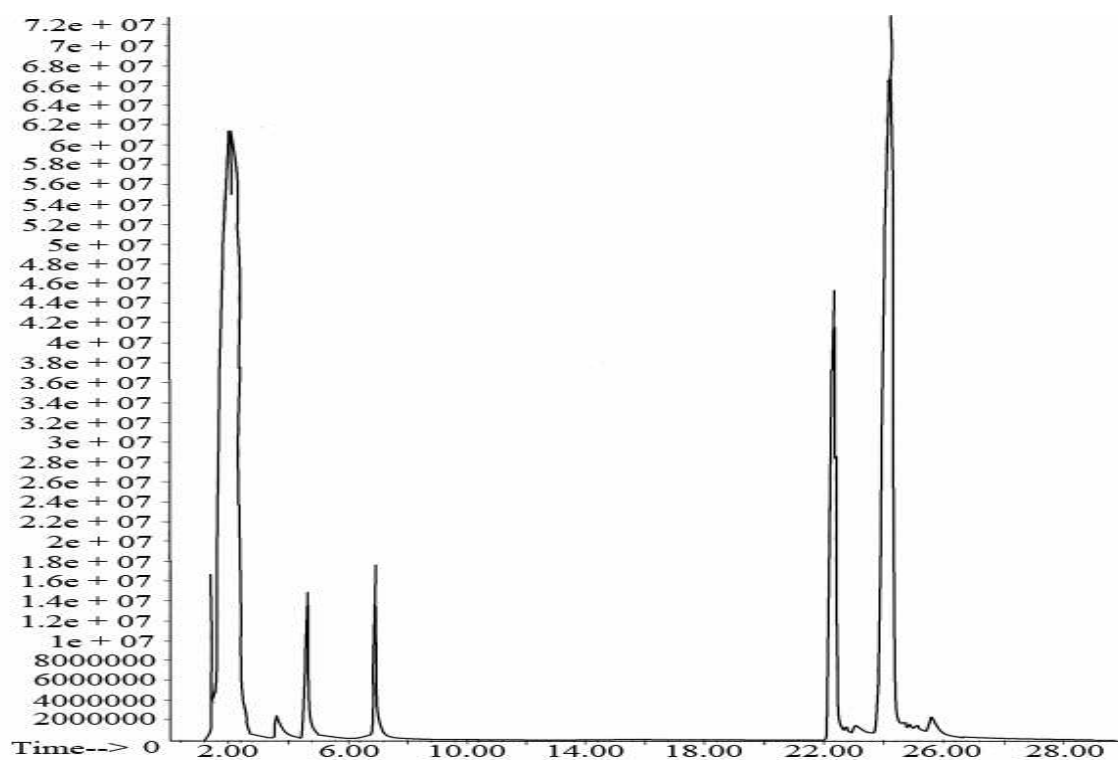


Рис. 14. Хроматограмма 9-фенил-симм.-октагидротииоксантиена после фотохимического окисления, полученная на ГХ с МСД

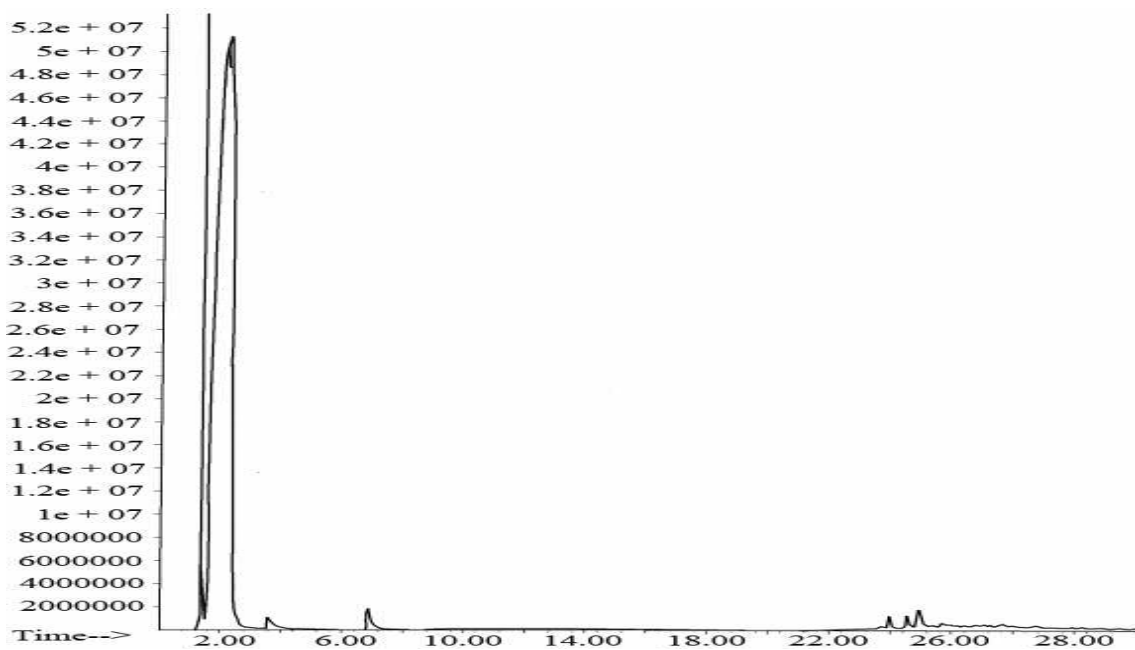


Рис. 15. Хроматограмма 9-фенил-симм.-октагидротиоксантина после фотохимического окисления, полученная на ГХ с МСД

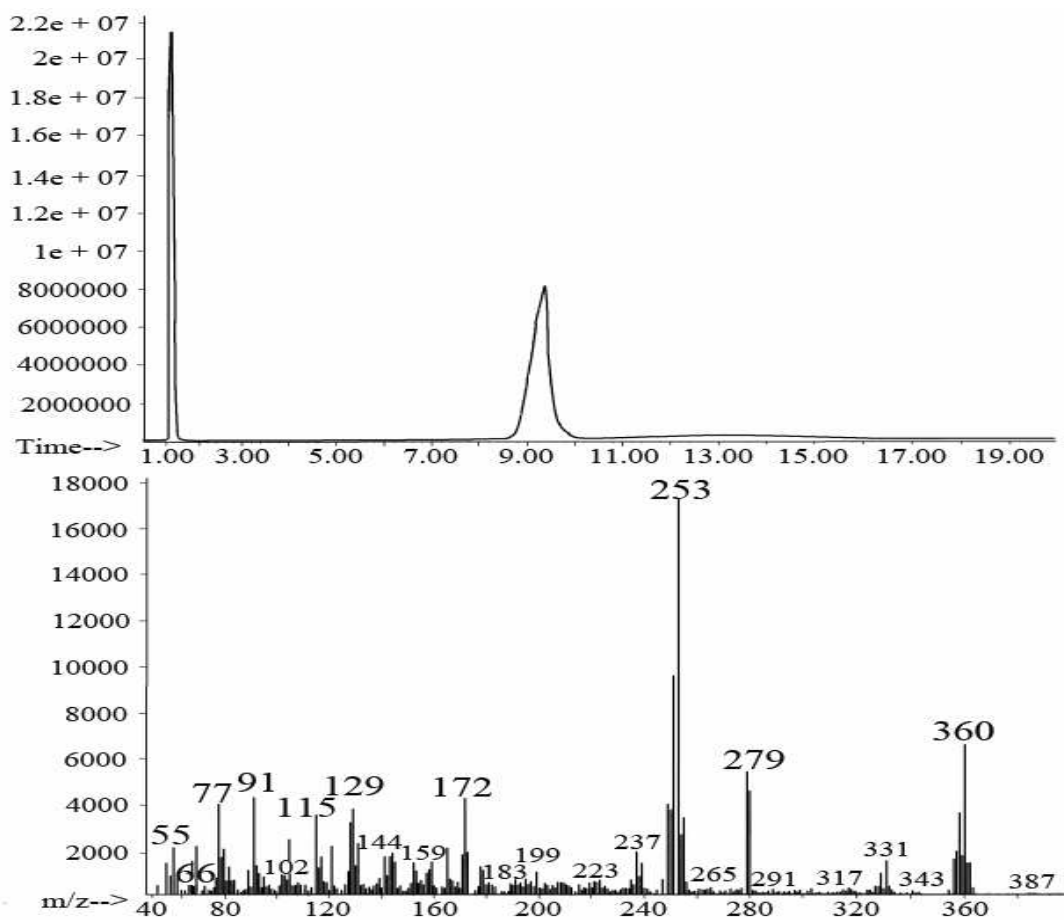
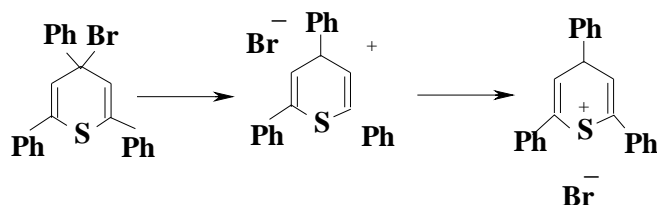
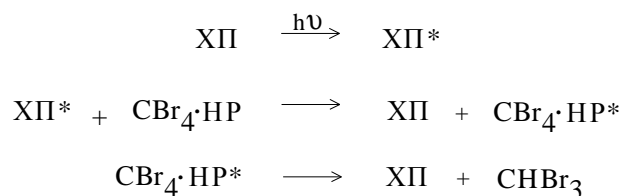


Рис. 16. Хроматограмма и масс-спектр 9-фенил-симм.-октагидротиоксантина



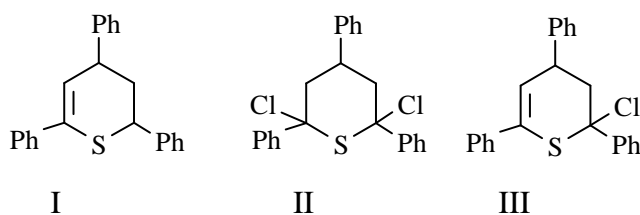
Существование последней структуры термодинамически наиболее выгодно.

Очевидно, соответствующая соль халькогенопирилия поглощает квант света в видимой области спектра, переходя при этом в возбужденное состояние, и передает энергию комплексу халькогенопирана (HP) с CBr_4 , который разлагается на бромид халькогенопирилия и бромформ.



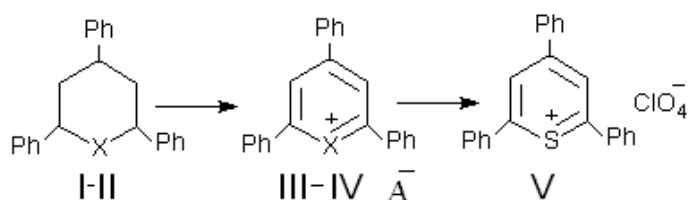
Вероятно, что в роли сенсбилизатора в этой реакции выступает соль селенопирилия, так как из всех образующихся солей только она имеет интенсивное поглощение в видимой области спектра.

Аналогичные результаты получались при проведении фотохимической реакции с 2,6-диметоксифенил-4-фенил-селенациклогексаном в среде четырех-хлористого углерода. При фотохимическом окислении 2,4,6-трифенилтиациклогексана в реакционной смеси при помощи хроматомасспектрометрии были обнаружены следующие продукты реакции:

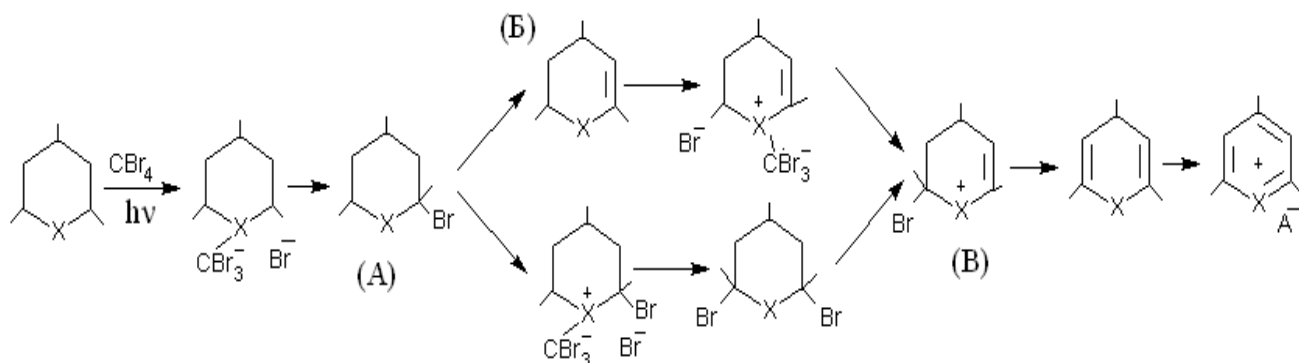


Соответствующий тиопиран не мог находиться долго в данных условиях, так как легко превращается в соль. В данном случае лимитирующей стадией реакции будет образование дихлор- и дигидропроизводных трифенилтиациклогексанов. В реакционной смеси основными компонентами являлись: 2,4,6-трифенил-2,3-дигидротиа-циклогексан (I) и 2,4,6-трифенил-2,3-дегидро-6-хлортиациклогексан (III). Последний мог возникнуть как в реакционной смеси, так и в результате реакции дегидрохлорирования на адсорбенте при хроматографическом анализе.

В результате из тиа(селена)циклогексанов I, II получена соответствующие соли тиа(селено)пирилия III, IV, идентифицированные в виде перхлоратов V:



Хроматомасс-спектрометрией зафиксированы промежуточные соединения А, Б и В, что можно представить как механизм реакций:



Таким образом, в данном исследовании были впервые получены тии(селено)пираны путем фотохимического окисления тиа(селена)циклогексанов, что представляет определенную практическую ценность; исследованы процессы фотохимических превращений 2,4,6-трифенилтиацicloгексана, 2,6-диметоксифенил-4-фенил-селенацicloгексана, 2,4,6-трифенил-селенацicloгексана; 2,6-дифенил-4-метоксифенилселенацicloгексана и 2,4,6-триметоксифенилселенацicloгексана в среде диизопропилового эфира и этилового спирта при иницировании четырехбромистым углеродом.

Выводы

Таким образом, в ходе проведенных исследований нами был предложен наиболее вероятный механизм протекания процессов фотохимического окисления 9-фенил-симметрических октагидрохалькогеноксантенов на основе анализа продуктов исследуемых превращений современными физико-химическими методами анализа.

Экспериментальным путем было показано, что возможно протекание процессов фотохимического окисления халькогенопирановых структур по гетероатому. Впервые получены галогенированные по атому халькогена 9-фенил-симметрические октагидрохалькогеноксантеновые структуры, которые удалось идентифицировать с использованием методов УФ - спектроскопии, ВЖЭХ и ГХ с МСД. Установлено, что

галогенированные по гетероатому халькогеноксантеновые структуры могут спонтанно превращаться в соответствующие гетероароматические катионы.

Обнаружено, что халькогенациклогексаны способны подвергаться фотохимическому окислению в присутствии CCl_4 и CBr_4 с образованием гетероароматических катионов. Показано, что халькогенациклогексаны могут служить в качестве сенсibilизаторов при фотохимическом окислении. Установлено образование промежуточных продуктов фотохимического окисления халькогенацикло-гексанов методом газовой хроматографии с масс-селективным детектором, и на основании полученных экспериментальных данных предложен механизм изучаемых реакций. Обнаружено, что при окислении 4Н-селенопиранов термодинамически наиболее стабильными продуктами реакции являются соответствующие производные ароилселенофенов. Установлено, что реакции фотохимического окисления селенопиранов могут протекать как по положению C_4 гетероцикла, так и по гетероатому. Найдена новая модификация перегруппировки Пуммерера, которая сопровождается элиминированием реагента с образованием соответствующего непредельного соединения. Процессы фотохимического окисления селена(тия)-циклогексанов являются новым способом синтеза селено(тио)пиранов и солей селено(тио)пирилия.

Полученные нами в процессе фотохимического синтеза наноструктурированные материалы могут оказать наилучших наилучший пролонгированный эффект в плане изучения их медико-биологических свойств как ранее зарегистрированные препараты [33–35].

Список литературы

1. Акимов И. А. Сенсibilизированный фотоэффект / И. А. Акимов, Ю. А. Черкесов, М. Н. Черкашин. – М.: Наука, 1980. – 245 с.
2. Алмаева А. Ф. Синтез и изучение окислительно-восстановительных реакций солей селенопирилия, селенопиранов и селенациклогексанов: Автореф. ... канд. хим. наук: 02.00.03/ Алмаева Анна Фяридовна. – Саратов, 2009. – 20 с.
3. Беккер Г. О. Введение в фотохимию органических соединений / Г. О. Беккер, Х. Бетхер и др. Л.: Химия, 1976. – 379 с.
4. Берберова Н. Т. Окислительно-восстановительные свойства октагидрохалькогеноксантилиевых ионов / Н. Т. Берберова, А. Ф. Блинохватов, А. С. Арчегова, Е. С. Климов, А. Ф. Шпаков, О. Ю. Охлобыстин // ХГС. – 1991. – № 1. – С. 47–50.

5. Буров А. М. Электронные спектры поглощения солей пирилия и бензогдрохроменилия / А. М. Буров, Н. В. Пчелинцева, О. В. Федотова // ХГС. – 2008. – № 8 (494). – С. 1152–1160.
6. Блинохватов А. Ф., Берберова Н. Т., Арчегова А. С., Климов Е. С., Шпаков А. В., Охлобыстин О. Ю. Окислительно-восстановительный разрыв связи С-С в процессах гетероароматизации 9R-сим-нонагидро-10-окса(халькогена)антрацена // ХГС. – 1991. – № 7. – С. 900–904.
7. Голиков А. Г. Синтез, стереохимия, реакции кросс-сопряженных диенонов, дикарбонильных соединений алициклического ряда и карбо-, гетероциклов на их основе: Автореф. ... д-ра хим. наук: 02.00.03/ Голиков Алексей Геннадьевич. – Саратов, 2008. – 46 с.
8. Древко Б. И., Смушкин М. И., Харченко В. Г. Окисление 4Н-халькоге-нопиранов тетраацетатом свинца // Журн. орган. химии. – 1995. – Т. 31. – Вып. 9. – С. 1437–1438.
9. Древко Я. Б. Синтез и свойства бензодигидроселенохроменов и солей бензодигидроселенохромилия: Автореф. ... канд. хим. наук: 02.00.03/ Древко Ярослав Борисович. – Саратов, 2009. – 25 с.
10. Древко Б. И. Халькогенсодержащие гетероциклические соединения на основе 1,5-дикетонов. Синтез, свойства и некоторые закономерности реакций: Дис. ... д-ра хим. наук. – Саратов, 1997, – 362 с.
11. Древко Б. И., Смушкин М. И., Харченко В. Г. Реакция окисления 4Н-халькогенопиранов // ХГС. – 1996. – № 7. – С. 913–916.
12. Древко Б. И., Смушкин М. И., Фоменко Л. А., Харченко В. Г. Исследование реакций окисления 4Н-селенопиранов // ХГС. – 1995. – № 1. – С. 24–26.
13. Дмитриенко Т. Г. Изучение процессов фотохимического окисления 2,4,6-трифенилтиациклогексана и 2,6-диметоксифенил-4-фенилселенациклогексана / Т. Г. Дмитриенко, В. Н. Платонов, Б. И. Древко, С. С. Попова, О. Л. Соболева // Деп. ВИНТИ 24.05.06. № 700 – В 2006 // Депонированные научные работы. – 2006. – № 7. – б.о. 50.
14. Дмитриенко Т. Г. Фотопроводящие наноматериалы биомедицинского назначения на основе селенсодержащих гетероциклов / Т. Г. Дмитриенко, И. С. Чудин, А. И. Горшков // Материалы Всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых по тематическому направлению деятельности национальной нанотехнологической сети «Наноинженерия», 24–26 октября 2011 г., г. Казань.
15. Дмитриенко Т. Г. Изучение процессов фотохимического окисления 2,4,6-трифенилтиациклогексана и 2,6-диметоксифенил-4-фенилселенациклогексана / Т. Г. Дмитриенко, В. Н. Платонов, Б. И. Древко, С. С. Попова, О. Л. Соболева // Деп. ВИНТИ 24.05.06. № 700 – В 2006 // Депонированные научные работы. – 2006. – № 7. – б.о. 50.

16. Дмитриенко Т. Г. Реакция фотохимического окисления 2,4,6-трифенилтиа(селена)циклогексанов в присутствии $СВг_4$ / Т. Г. Дмитриенко, Е. В. Сучкова, Ю. В. Егерев, Т. Г. Дмитриенко, В. Н. Платонов, Б. И. Древо // Тезисы докладов IV Всероссийской конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии», 23–25 июня 2003 г., Саратов, СГУ. – С. 46–47.
17. Дмитриенко Т. Г. Фотохимическое окисление 9-фенил- симм.-октагидроселено-ксантенов / Т. Г. Дмитриенко, Б. И. Древо // Актуальные проблемы электрохимической технологии. Сборник статей молодых ученых. – Саратов, СГТУ. – 2008. – С. 389–393.
18. Дмитриенко Т. Г., Лясникова А. В. Селенсодержащие материалы: особенности синтеза, медико-биологические свойства, перспективы применения. – Вестник СГТУ. – № 1 (53), Вып. 2. – С. 138–149.
19. Дмитриенко Т. Г. Фотохимическое получение 4Н- селено-(тио)пиранов и их солей / Т. Г. Дмитриенко, Б. И. Древо // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81. – Вып. 7. – С. 1124–1129.
20. Дмитриенко Т. Г. Фотохимическое окисление 2,4,6-триарилселена(тиа)-циклогексанов / Т. Г. Дмитриенко // Вестник Саратовского государственного технического университета. – 2007. – № 2 (25). – С. 91–97.
21. Дмитриенко Т. Г. Фотохимическое окисление халькогеносодержащих гетеро-циклов / Т. Г. Дмитриенко, А. И. Горшков // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2009. – Т. 52. – Вып. 8. – С. 88–94.
22. Дмитриенко Т. Г. Халькогенсодержащие органические полупроводники для преобразователей энергии и информации. Выбор вида, физико-химические свойства, способы и технология их получения / Т. Г. Дмитриенко. – Саратов: ИЦ «Наука», 2012. – 330 с.
23. Нанотехнологии. Наноматериалы. Наносистемная техника. Мировые достижения / под редакцией д-ра техн. наук, проф. Мальцева. – Москва: Техносфера, 2008. – С. 181–182.
24. Пчелинцева Н. В. Галогензамещенные пентен-, пентандионы, их конденсированные аналоги в синтезе N, O, S-содержащих гетероциклических соединений: Автореф. ... д-ра хим. наук: 02.00.03/ Пчелинцева Нина Васильевна. – Саратов, 2008. – 49 с.
25. Лясников В. Н. Материалы и покрытия в медицинской практике / В. Н. Лясников, А. В. Лясникова, Т. Г. Дмитриенко. – Саратов: ООО «Издательство Научная книга», 2011. – 300 с.
26. Лясникова А. В. Биосовместимые материалы и покрытия нового поколения: особенности получения, наноструктурирование, исследование свойств, перспективы клинического применения / А. В. Лясникова, Т. Г. Дмитриенко. – Саратов: ООО «Издательство Научная книга», 2011. – 220 с.

27. Харченко В. Г., Чалая С. Н., Коновалова Т. М. Тиопираны // ХГС. – 1974. – № 9. – С. 1155–1170.
28. Панов В. Б. Цепной свободнорадикальный механизм дегидроароматизации 4Н-пиранов четыреххлористым углеродом / В. Б. Панов, М. В. Нехорошев, О. Ю. Охлобыстин // ДАН СССР. – 1979. – Т. 249. – № 3. – С. 622–624.
29. Pat. 63.185.682(1988), Japan. Optical recording medium containing organic dye / Sato Tsutomu, Sacaida Tatsuya, Ichinose Keico./ Chem.Abst. – 1989. – Vol. 110. – 105179h.
30. Pat. 63.135.943(1988), Japan. Photosensitive composition containing methine dyes / Kato Iskii, Iskii Kasuo / Chem.Abst. – 1989. – Vol. 110. – 125299a.
31. Pat. 62.163.050(1987), Japan. Optical recording on diacetylene derivative containing media/ Kimura Toshiaki, Egushi Takeshi, Fomita Yoshinori, Matsuda Hiroshi, Nakagiri Takashi, Nishimura Yukio/ Chem. Abst. – 1988. – Vol.108. – 177300x.
32. Martens, J. Photochemistry of organic Selenium and Tellurium compounds/ J. Martens, K. Praefke // J.Organometall.Chem. – 1980. – Vol. 198. – № 3. – P. 321–351.
33. Pat. 62.132.690 (1987), Japan. Optical information recording medium / Oquchi Yoshihiro, Takasu Yoshio / Chem.Abst. – 1988. –Vol.108. – 29515 f.
34. Smushkin M. I., Zhukov O. I., Drevko B. I. Tendencis of 4Н-(thio) selenopyrans oxidation reactions // Тез. докл. Междунар. конф. мол. ученых «Органический синтез: история развития и современные тенденции». – СПб. – 1994. – Ч. 2. – С. 157–158.
35. Pat. 002238 (1978), EP. Electrophotographieelements forming a photo-conductive layr on a conducting/ Perlstien S.H., Reynolds G.A., Van Allan James A., Clarc Suz.// Chem.Abst. –1980. – 92. – 102297h.

Рецензенты:

Родионов И. В., д.т.н., профессор кафедры ТМС СГТУ им. Гагарина Ю. А., г.Саратов.

Соловьева Н. Д., д.т.н., профессор, зав. кафедрой ТЭП ЭТИ СГТУ, г.Саратов.