

числе и в окислительных условиях. Заметная потеря массы наблюдалась лишь при нагревании выше 270 °С.

Соединения **2a**, **2b** представляют собой электрохимически активные мономеры для последующего синтеза электроактивных полии-

мидов, применяемых в запоминающих энерго-независимых устройствах памяти резистивного типа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Проект 18-03-00596-а).

Список литературы

1. Vasilieva N.V., Irtegovva I.G., Loskutov V.A., Shundrin L.A. // *Mendeleev Communications*, 2013. – V.23. – P.334.

ИССЛЕДОВАНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ МЕТИЛПРОИЗВОДНЫХ ГЛИКОЛУРИЛОВ ¹H И ¹³C ЯМР-СПЕКТРОСКОПИЕЙ

С.Ю. Паньшина¹, В.Р. Куцербаяева²

Научный руководитель – к.х.н., профессор А.Н. Пестряков¹; д.х.н. профессор А.А. Бакибаев²

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, janim_svetatusik@mail.ru

²Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, bakibaev@mail.ru

В настоящее время среди N-метилпроизводных гликолурилов в клинической практике используются препараты нейротропного действия (мебикар, альбикар) [1, 2]. Их структурные N-метильные гомологи не имеют собственную специфическую биологическую активность, но они могут выступать в качестве примесей и быть продуктами метаболизма вышеуказанных препаратов, что делает их привлекательными для структурного изучения и возможности идентификации.

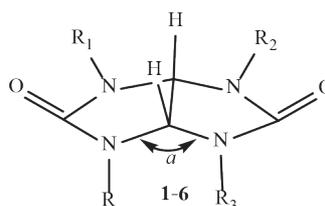
Спектроскопия ЯМР успешно применяется для установления структуры и определения состава метаболитов [3] и в качестве инструмента для идентификации и установления механизма действия биологически активных соединений [4].

В данной работе нами изучены спектральные характеристики методом ЯМР метилгликолурилов **2–6** (далее в тексте МеГУ) в сравнении с их родоначальником гликолурилом **1** (далее в тексте ГУ) (схема 1). ГУ **1** и вещества МеГУ **2–6** синтезированы методами, описанными в работе [5].

Экспериментальная часть. Спектры ЯМР для **1–6** записывали на спектрометре «Bruker AVANCE III HD» с рабочей частотой 400 и 100 МГц для ядер ¹H и ¹³C соответственно в растворе DMSO-d₆.

Обсуждение результатов. Методы ЯМР ¹H и ¹³C высоко информативны для идентификации МеГУ **2–6**. Так, мы установили, что, наличие СН₃-групп в МеГУ **2–6** в спектрах ЯМР ¹H приводит к экранированию СН-протонов и дезэкранированию NH-протонов относительно ГУ **1**. Аналогичный антибатный эффект обнаружен в химических сдвигах в спектрах ¹³C МеГУ **2–6**, где наблюдается общее дезэкранирование СН-углеродов и выраженный сильнополюсный сдвиг С=О групп сравнительно с соединением **1** (табл. 1).

В спектрах ЯМР наиболее чувствительны в МеГУ **2–6** к изменениям в структуре гликолурильного каркаса фрагменты СН–СН (табл. 1), где диапазон экранирования для сигналов ¹H составляет 0,18 м.д., а для сигналов ¹³C наблюдается диапазон экранирования 3,97 м.д. и дезэкранирования 12,07 м.д. Симметричные МеГУ **3**, **4** и **6** закономерно дают синглетные пики СН-про-



1. R=R₁=R₂=R₃=H;
2. R=Me, R₁=R₂=R₃=H;
3. R=R₂=Me, R₁R₃=H;
4. R=R₁=Me, R₂–R₃=H;
5. R=R₃=Me, R₁R₂=H;
6. R=R₁=R₂=R₃=Me.

Схема 1. Гликолурил **1** и его метилпроизводные **2–6**

Таблица 1. Спектральные характеристики гликолурилов 1–6

№	Химсдвиги ЯМР спектров ^1H , м.д.				Химсдвиги ЯМР спектров ^{13}C , м.д.			
	CH_3-	$\text{CH}-$	$\text{CH}-$	NH	CH_3-	$\text{CH}-$	$\text{CH}-$	$\text{C}=\text{O}$
1		5,24 (с, 2H)		7,16 (с, 4H)		64,60		160,30
5	2,78 (с, 6H)	5,15 (д, 1H)	5,18 (д, 1H)	7,39 (с, 2H)	29,68	60,63	75,63	160,19
3	2,60 (с, 6H)	5,10 (с, 2H)		7,57 (с, 2H)	27,42	67,39		159,66
4	2,64 (с, 6H)	5,12 (с, 2H)		7,54 (с, 2H)	28,21	76,67		158,22
2	2,60 (с, 3H)	5,14 (д, 1H)	5,19 (д, 1H)	7,20 (с, 1H) 7,30 (с, 2H)	27,56	62,54	69,89	159,75 161,79
6	2,81 (с, 12H)	5,06 (с, 2H)			30,44	71,92		159,05

тонов и аннелированных углеродов (табл. 1), а в несимметричных МеГУ 2 и 5, вследствие их неэквивалентности, протоны и углероды парно резонируют.

Изменения химсдвигов 2–6 (табл. 1) вызвано стерическим влиянием метильных групп на конформацию гликолурильного каркаса и на анизатропный эффект одинарной связи.

Нами установлено, что N-метилирование 1 приводит к некоторому экранированию $\text{C}=\text{O}$ группы (>2 м.д.) и дезэкранированию $\text{CH}-\text{Me}$ (>12 м.д.) в МеГУ 2–6 (табл. 1). Ранее замечено, что в N метилированных ациклических мо-

чевинах наблюдаются обратные электронные эффекты [6]. Этот аспект может объясняться тем, что стерическое и электронодонорное влияние CH_3 -групп в МеГУ 2–6, действуя в одном направлении, в сочетании со стерической компрессией диэдрального угла α (схема 1), вызывают усиление степени амидного спряжения в звене $\text{N}-\text{C}=\text{O}$, и это вызывает сильнополюсный сдвиг карбонильных групп и слабополюсный сдвиг метиновых атомов углерода, примыкающих к $\text{N}-\text{Me}$ группе. Высказанное предположение подтверждается квантово-химическими расчетами геометрических и электронных состояний.

Список литературы

1. Машковский М.Д. *Лекарственные средства*. – М.: Новая волна, 2005. – 86с.
2. Прокопов А.А., Костебелов Н.В., Берланд А.С. // *Хим.фарм. журнал*, 2002. – №3. – С.13.
3. Bock J.L. *Clinical Chemistry*, 1994. – V.40. – №7. – P.1215–1217.
4. Карташов В.С. // *Хим.фарм. журнал*, 1996. – Т.30. – №5. – С.59–62.
5. Бакибаев А.А., Мамаева Е.А., Яговкин А.Ю. *Препаративные методы синтеза азотсодержащих соединений на основе мочевины*. – Томск: Аграф-Пресс, 2007. – 164с.
6. O'Connor C.I., McLennon D.I., Calvert D.I., Mitha A.S. // *Austr. J. Chem.*, 1985. – V.40. – P.677–686.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ АМИНОКИСЛОТ L-ЦИСТЕИН, N-АЦЕТИЛ-L-ЦИСТЕИН И НИТРИТА СЕРЕБРА

Т.В. Перезова, С.Д. Хижняк
Научный руководитель – д.х.н. П.М. Пахомов

Тверской государственный университет
Россия, г. Тверь, пер. Садовый 35, tanya.perevozova05@yandex.ru

Супрамолекулярные гидрогели состоят из так называемых макромолекул, связи между которыми образованы за счет слабого связывания посредством водородных связей, сил Ван-дер-Ваальса и других межмолекулярных взаимодействий. Суть этого явления заключается в том, что беспорядочно движущиеся супрамолекулы растворенных веществ (концентрация

равна в среднем 1 миллимоль) способны самопроизвольно организовываться и выстраиваться в трехмерную сеть, называемую гелем. Супрамолекулярные гидрогели привлекают внимание исследователей, как объект для изучения самоорганизации молекул, и как перспективные вещества для биомедицинских применений.

Для эффективного использования уникаль-