

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 67,4 ( $\text{CH}_2$ ); 117,3; 120,3; 129,4; 148,7 (12C Ph).

**N,N'-Бис(4-нитрофенил)метандиамин (3b).** Выход 2,19 г (95%), ярко-желтые кристаллы, т. пл. 232 °С (с разл.). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (J, Гц): 4,70 (2H, т, J=5,8,  $\text{NHCH}_2\text{NH}$ ); 6,79 (4H, д, J=8,0, H Ph); 7,98 (2H, т, J=5,8, 2NH); 8,03 (4H, д, J=8,0, H Ph). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 51,4 ( $\text{CH}_2$ ); 112,1 (4C Ph); 126,5 (4C Ph); 137,2 (2CNO<sub>2</sub>); 153,7 (2CNH Ph).

**Диэтил-4,4'-(метандиилдиимино)добензоат (3c).** Выход 2,68 г (98%), белые кристаллы, т. пл. 190–193 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (J, Гц): 1,27 (6H, т, J=7,1,  $\text{CH}_3$ ); 4,21 (4H, к, J=7,1,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 4,58 (2H, т, J=5,6,  $\text{NHCH}_2\text{NH}$ ); 6,74 (4H, д, J=8,9, H Ph); 7,27 (2H, т, J=5,8, 2NH); 7,71 (4H, д, J=8,9, H Ph). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 14,8 ( $\text{CH}_3$ ); 51,7 ( $\text{CH}_2$ ); 60,1 ( $\text{CH}_2$ ); 112,0 (4C Ph); 117,4 (2C–4 Ph); 131,3 (4C Ph); 152,0 (2CNH Ph); 166,3 (C=O).

### Список литературы:

1. Мацута Н.Д., Шварценруббер П., Бури М., Гейн П.А.С. Патент РФ RU 2444193 C1; опублик. 10.03.2012.
2. Qureshi Sh., Hodgkinson D. Method for the inactivation of enzymes. PCT WO 2006/032450 A1; Publication Date: 30.03.2006.
3. Barluenga J., Bayon A.M., Campos P.J., Canal G., Asensio G., Gonzalez-Nuñez E., Molina Y. // Chem. Ber., 1988.– 121(10).– P.1813–1816.
4. Giumanini A.G., Verardo G., Zangrando E., Lassiani L. // J. Prakt. Chem., 1987.– 326(6).– P.1087–1103.

## ПОЛУЧЕНИЕ ЦИКЛОБУТАН-1,1-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И 1,2-ДИАМИНОЦИКЛОГЕКСАНА В НЕАВТОКЛАВНЫХ УСЛОВИЯХ

А.И. Петров<sup>2</sup>, Е.Ю. Лекомцева<sup>1</sup>

Научный руководитель – к.х.н., доцент А.С. Кузнецова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

<sup>2</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН  
Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр СО РАН»  
660036, Россия, г. Красноярск, ул. Академгородок 50/24, eul7@tpu.ru

Циклобутан-1,1-дикарбоновая кислота (ЦБДК) и 1,2-диаминоциклогексан (ЦГДА) используются в качестве лигандов для синтеза *цис*-диамино(1,1-циклобутан-дикарбоксилато)платины(II) (карбоплатин) и *транс*-1,1,2-диаминоциклогексанплатина(II) оксалата (оксалиплатин). Вышеперечисленные комплексы широко используются в качестве противораковых препаратов в РФ. Несмотря на их простоту и коммерческую необходимость, в РФ отсутствует их промышленное производство.

В связи с этим целью данной работы является разработка технологии синтеза циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты и 1,2-диаминоциклогексана в неавтоклавных условиях.

Исходными веществами для синтеза ЦБДК являются 1-бром-3-хлорпропан или 1,3-дибромпропан и малоновый эфир, которые циклизуются в целевой продукт под действием этилата натрия или карбоната калия (Схема1).

1-Бром-3-хлорпропан был получен гидробромированием аллилхлорида в присутствии перекиси. Реакцию проводили с использованием пероксида бензоила, который перед реакцией растворяли в аллилхлориде, затем высушивали хлоридом кальция. Через полученный охлажденный раствор пропускали синтезированный бромоводород, условия получения которого мы оптимизировали, ввиду отсутствия реактива необходимой чистоты в РФ. Бромоводород был получен из бромиды натрия и серной кислоты в ледяной уксусной кислоте, очищен и высушен раствором фенола в тетрахлорметане, обезвоженным бромидом кальция и оксидом алюминия.

Нами было установлено, что в условиях межфазного катализа при взаимодействии 1-бром-3-хлорпропана с малоновым эфиром основным продуктом реакции является 3-хлорпропилмалоновый эфир. Поэтому для получения диэтилового эфира ЦБДК мы использовали

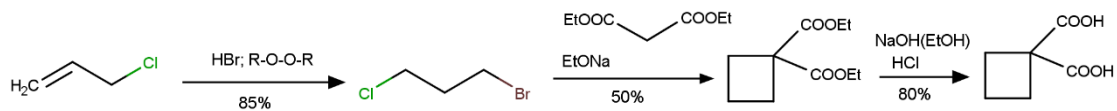


Схема 1. Синтез ЦБДК

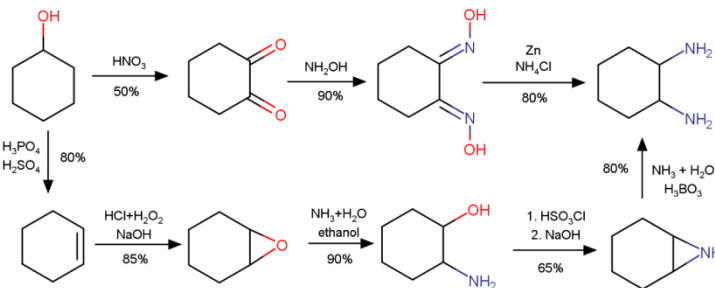


Схема 2. Неавтоклавные способы синтеза ЦГДА

классическую *one-pot* методику на основе этилата натрия [1]. Мы установили, что циклогексанкарбоную кислоту можно экстрагировать бензолом при гидролизе её диэтилового эфира. Суммарный выход ЦБДК после перекристаллизации из этилацетата составил 30%.

Обычно ЦГДА получают автоклавным синтезом с выделением необходимого стереомера с помощью L-винной кислоты [2]. Однако этот способ требует больших экономических вложений. Нами были предложены схемы неавтоклавного синтеза ЦГДА (Схема 1).

В качестве исходного соединения нами был выбран доступный циклогексанол. Для получения целевого продукта мы использовали два

способа. В первом случае циклогексанол окисляли концентрированной азотной кислотой до 1,2-циклогександиона. Далее мы получали 1,2-циклогександиоксим, который затем восстанавливали до целевого продукта смесью из Zn и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Суммарный выход ЦГДА составил 25% после выделения L-стереоизомера. Второй предложенный способ оказался менее удобным из-за использования малодоступной хлорсульфоновой кислоты при синтезе 7-азабицикло(4.1.0)гептана.

Таким образом, нами были предложены и оптимизированы неавтоклавные способы синтеза ЦГДА и ЦБДК из доступных реагентов.

### Список литературы

1. Mariella R.P., Raube R. // *Organic Syntheses, Coll.* – V.4. – P.288(1963). – V.33. – P.23(1953).
2. Larrow J.F., Jacobcen E.N. // *Organic Syntheses, Coll.* – V.10. – 96(2004). – V.75. – P.1(1998).

## ОБЛАСТЬ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ПРЕИМУЩЕСТВА ПРОМЕЖУТОЧНОГО ЗАДАННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ

М.Е. Пешехонцева, М.А. Маевский  
Научный руководитель – к.т.н., доцент А.В. Фролкова

Московский технологический университет  
Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова  
119571, Россия, г. Москва, пр. Вернадского 86, peshekhontseva-m@mail.ru

Ректификационное разделение многокомпонентных смесей всегда связано с поливариантностью структуры технологической схемы. В зависимости от выбора вида разделения (первое, второе или промежуточное заданное разделение), а также специального метода (экстрактивная, гетероазеотропная ректификация, сочетание ректификации и расслаивания и т.д.) можно

получить схемы, отличающиеся числом и типом аппаратов, последовательностью выделения компонентов. Каждая схема будет характеризоваться своими энергозатратами и сказать заранее, какой вариант будет более энергоэффективным, не всегда возможно.

Настоящая работа посвящена сравнительному анализу двух схем разделения смеси рас-