

На правах рукописи

**Манаев Александр Владимирович**

**Изучение строения и реакционной  
способности борных комплексов  
ацилгидроксикумаринов**

02.00.03  
Органическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва – 2003 год

Работа выполнена в Российском химико-технологическом университете им. Д. И. Менделеева

Научный руководитель д.х.н., профессор Травень В.Ф.

Официальные оппоненты: д.х.н., профессор Юровская М.А.

д.х.н., профессор Дорохов В.А.

Ведущая организация: Научно-исследовательский фото-технический институт «Славич», г. Переславль-Залесский

Защита состоится 26 декабря 2003 г. в 10-00 на заседании диссертационного совета Д 212.204.04 в РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047 Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале.

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-информационном центре РХТУ имени Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан 26 ноября 2003 г.

Ученый секретарь

Диссертационного совета

Д 212.204.04



Чибисова Т.А.

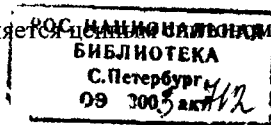
2003-А  
17782

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы Гидроксикумарины широко распространены в природе. Некоторые из них выделены из растений, на их основе синтезированы многие биологически активные препараты, обладающие противовоспалительными, противотуберкулезными и антикоагулирующими действиями. Ряд 3-замещенных 4-гидроксикумаринов находит применение в медицине и сельском хозяйстве как антикоагулянты и дератициды (дикумарол, синкумар, фенпрокумон, варфарин). В литературе обсуждается механизм антикоагулянтного действия 4-гидроксикумаринов. Полагают, что производное 4-гидроксикумарина, находясь в таутомерной форме 2,4-хромандиона, реагирует с эпоксид редуктазой витамина К, ингибируя таким образом цикл витамин К – эпоксид витамина К и предотвращая тем самым синтез протромбина, ответственного за повышенную свертываемость крови. Эта схема механизма остается гипотетической, поскольку таутомерные превращения в ряду 4-гидроксикумаринов систематически не изучались. Гидроксикумарины представляют интерес также в качестве органических люминофоров и оптических отбеливателей. Учитывая сказанное, актуальной является разработка новых методов синтеза в ряду гидроксикумаринов и изучение их строения.

Цель работы Синтез борных комплексов на основе ацилгидроксикумаринов, изучение их строения, реакционной способности и возможности их использования в качестве синтонов для синтеза новых 3-замещенных 4-гидроксикумаринов.

Научная новизна При выполнении работы были получены различные борные комплексы, производные ацилгидроксикумаринов.  $\beta$ -Дикетонаты бора – производные ацилгидроксикумаринов в литературе до нашей работы описаны не были. Изучено их пространственное и электронное строение. Показано, что борный комплекс 3-ацетил-4-гидроксикумарина является ценным синтоном для



синтеза новых 3-замещенных 4-гидроксикумарина. Конденсацией с ортомуравьиным эфиром получен ряд люминесцирующих полиметиновых красителей, взаимодействием с ДМФА получен гемицианиновый краситель, который использован в качестве промежуточного соединения, для синтеза несимметричных полиметиновых красителей. Аналогичные несимметричные полиметиновые красители получены при взаимодействии борных комплексов с альдегидом Фишера. Взаимодействием борного комплекса 3-ацетил-4-гидроксикумарина с различными ароматическими и гетероциклическими альдегидами получены соответствующие стироловые производные, которые глубоко окрашены и люминесцируют. Их гидролизом получены новые гетероциклические аналоги халконов, которые также люминесцируют. Показано, что полученные халконы, могут быть использованы как синтоны в синтезе новых 3-замещенных 4-гидроксикумарина. Так взаимодействие халкона с фенилгидразином приводит к дифенилпиразолинокумаринам. В ходе работы было синтезировано 49 новых соединений. Большинство из них интенсивно окрашены и люминесцируют как в растворе, так и в твердом виде.

**Практическая значимость работы** Практическая значимость работы состоит в получении ряда новых соединений кумаринового ряда и изучения их пространственного и электронного строения, а в некоторых случаях и реакционной способности. Показано, что борные комплексы ацилгидроксикумаринов являются ценными синтонами при синтезе, новых замещенных производных гидроксикумарина. Как халконы, так и пиразолины могут быть рекомендованы для испытаний на биологическую активность. В ходе работы было синтезировано 49 новых соединений. Большинство из них интенсивно окрашены и люминесцируют как в растворе, так и в твердом виде.

**Публикации и апробация** По теме диссертации опубликовано 3 статьи и 7 тезисов. Результаты диссертационной работы доложены на XXXVI Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс», Новосибирск 1998, на XII Международной

конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-98», Москва 1998, на XXXV Всероссийской научной конференции по проблемам физики, химии, математики, информатики и методики преподавания, Москва 1999, на XIV Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2000», Москва 2000, на Молодежной научной школе-конференции «Актуальные проблемы органической химии», Новосибирск 2001, XX International Conference on Photochemistry, Moscow 2001.

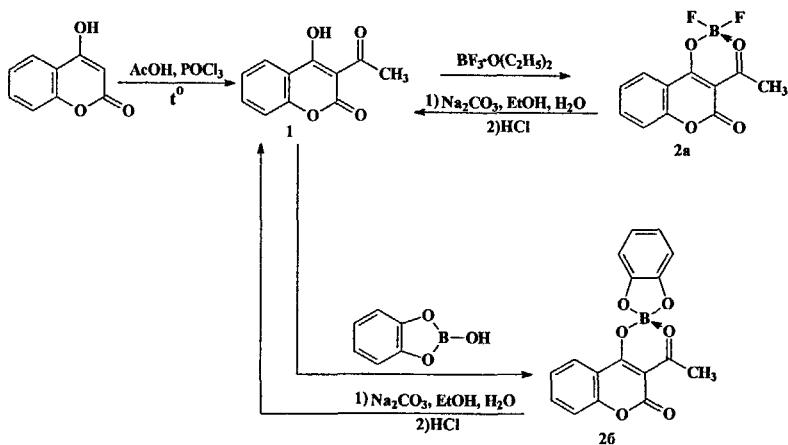
***Структура и объем работы*** Диссертационная работа изложена на 122 страницах машинописного текста и состоит из введения, трех глав (обзор литературы, обсуждение результатов, экспериментальная часть) и выводов, включает 18 таблиц и 20 рисунков. Список цитируемой литературы состоит из 139 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

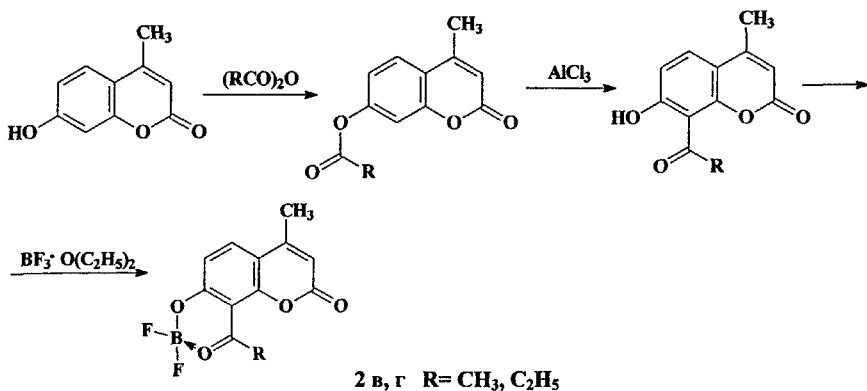
### **1. Синтез и строение борных комплексов 3-ацетил-4-гидрокси- и 8-ацил-7-гидроксикумаринов.**

Были получены борные комплексы 3-ацетил-4-гидроксикумарина с различными соединениями бора. В качестве борилирующих агентов были использованы эфират трехфтористого бора и 2-гидрокси-1,3,2-бензодиоксаборол. При кипячении в бензоле 3-ацетил-4-гидроксикумарина **1** с этим соединением бора были получены комплексы **2а-б**. Строение этих комплексов доказано различными физико-химическими методами: спектроскопией ЯМР на ядрах  $^{11}\text{B}$  и  $^1\text{H}$ , ИК-спектроскопией, масс-спектрометрией, а в случае комплекса **2а** и данными РСА. Из этих данных следует, что в соединениях **2а-б** атом бора находится в четырехкоординированном состоянии. Сигналы протонов метильной группы

смещены в слабое поле, что соответствует их повышенной кислотности.



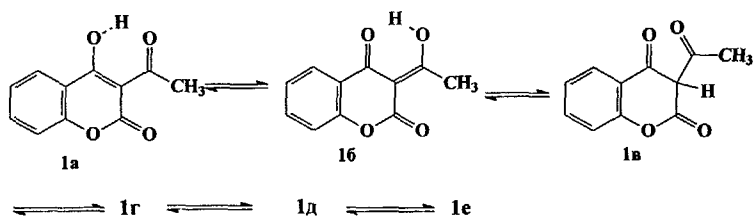
Борный комплекс **2a** оказался стабильным не только при длительном хранении, но и не подвергается гидролизу при кипячении в воде в нейтральной и кислой среде. Лишь в специально подобранных условиях удалось провести гидролиз этого борного комплекса, при этом почти с количественным выходом было выделено соединение **1**. Для сравнения устойчивости борных комплексов ацетилгидроксикумаринов к гидролизу были синтезированы также борные комплексы 8-ацетил- и 8-пропионил-7-гидрокси-4-метилкумаринов с эфиром трехфтористого бора **2в-г**.



Полученные соединения оказались неустойчивыми к гидролизу и при длительном хранении. В отличие от борных комплексов 3-ацетил-4-гидроксикумарина, комплексы 7-гидрокси-8-ацилкумаринов окрашены и люминесцируют как в растворе, так и в твердом виде.

Повышенная устойчивость борного комплекса 3-ацетил-4-гидроксикумарина с эфиратом трехфтористого бора **2a** к гидролизу, а также повышенная кислотность протонов метильной группы, позволили использовать указанный борный комплекс в различных реакциях конденсации и применить его в качестве синтона при синтезе новых производных 4-гидроксикумарина, замещенных в положении 3.

Работа с указанным комплексом была начата с изучения его пространственного и электронного строения. При изучении борного комплекса, сначала было подробно рассмотрено строение исходного 3-ацетил-4-гидроксикумарина. Теоретически это соединение может существовать в 6 таутомерных формах.



Однако, согласно данным квантовохимических расчетов, реально могут наблюдаться только две или три из них (**1a**, **1б**, **1в**).

Совместно с Центром рентгеноструктурных исследований РАН было изучено строение 3-ацетил-4-гидроксикумарина в кристаллическом состоянии.

Согласно данным рентгеноструктурного исследования, это соединение находится в 4-гидрокси-форме (рис. 1), причем все атомы молекулы практически идеально лежат в одной плоскости.

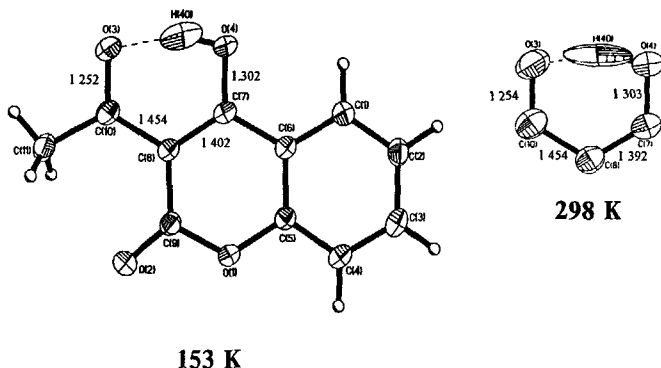


Рис. 1. Структура 3-ацетил-4-гидроксикумарина по данным РСА.

Значение длин связей в области шестичленного Н-связанного цикла при 153 К свидетельствуют о эффективном сопряжении в этом фрагменте. Наблюдаемое выравнивание связей в значительной степени обусловлено образованием внутримолекулярной водородной связи. Подобное выравнивание связей характерно для β-дикетонатов с сильной внутримолекулярной водородной связью. Увеличение температуры не приводит к значительным изменениям в длинах связей в молекуле.

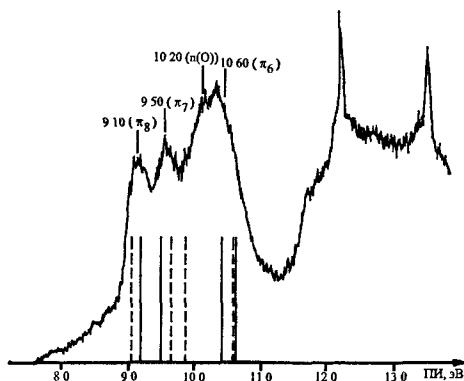


Рис. 2. Фотоэлектронный спектр 3-ацетил-4-гидроксикумарина (вертикальными линиями показаны рассчитанные методом AM1 значения потенциалов ионизации: сплошные линии отвечают таутомеру **1a**, пунктирные – таутомеру **1b**).



Этим данным не противоречат и данные метода ФЭС. Однако, метод ФЭС не позволил точно установить присутствует ли в газовой фазе еще один таутомер или соединение на 100% находится в форме 4-гидрокси-3-ацетилкумарина, т.к. потенциалы ионизации у обеих таутомерных форм очень близки (рис. 2). В растворе, по данным спектра ПМР наблюдается только одна форма. В тоже время, наличие таутомерного равновесия подтверждается методом электронной спектроскопии поглощения. Так при записи спектров поглощения в смесях растворителей с различной полярностью, при смене растворителя от 100% EtOH до 100% CCl<sub>4</sub>, наблюдаются две изобестические точки (рис. 3), что прямо указывает на таутомерные превращения данных соединений.

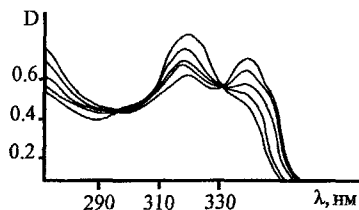


Рис. 3. Электронные спектры поглощения 3-ацетил-4-гидроксикумарина в смесях этанол-четырёххлористый углерод.

Совместно с Центром рентгеноструктурных исследований РАН было изучено строение борного комплекса 3-ацетил-4-гидроксикумарина с эфиром трехфтористого бора (рис. 4).

Согласно данным РСА атомы в молекуле не лежат в одной плоскости, однако, среднеквадратичное отклонение атомов цикла от средней плоскости не превышает 0.38 Å (при этом наибольшее отклонение наблюдается для атома бора). В целом, значения длин связей в области шестичленного гетероцикла с атомом бора свидетельствуют об эффективном сопряжении в этом фрагменте молекулы.

Особенности электронного строения комплекса были изучены методами фотоэлектронной спектроскопии и квантовой химии. Было проведено сравнение энергий орбиталей, полученных из

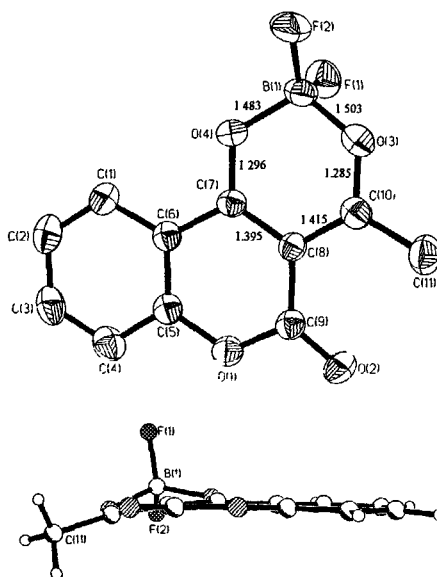


Рис. 4. Строение борного комплекса 3-ацетил-4-гидроксикумарина с  $\text{BF}_3$  по данным РСА. квантовохимических расчетов, с потенциалами ионизации, полученных методом фотоэлектронной спектроскопии для исходного 3-ацетил-4-гидроксикумарина 1 (рис. 2) и борного комплекса 2а (рис. 5)

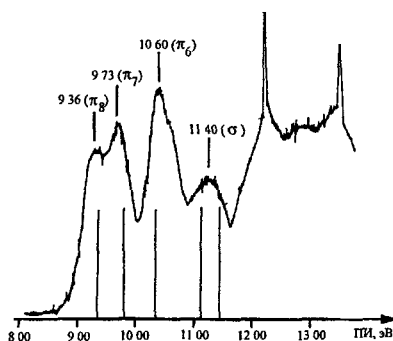


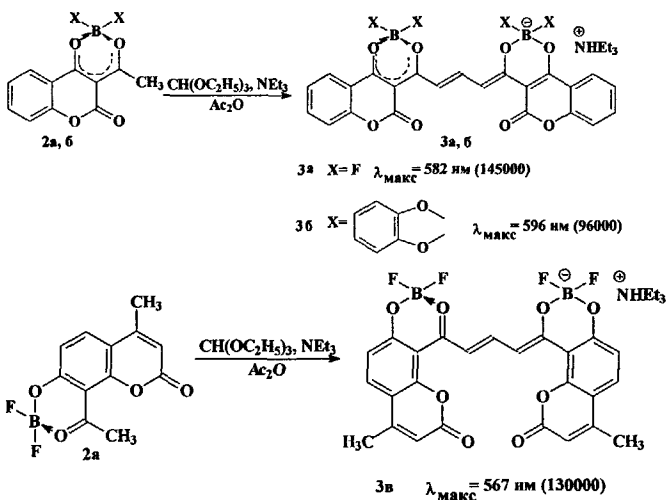
Рис. 5. Фотоэлектронный спектр борного комплекса 3-ацетил-4-гидрокси-кумарина с  $\text{BF}_3$  (вертикальными линиями показаны рассчитанные методом AM1 значения потенциалов ионизации).

Сопоставление данных ФЭС и квантовохимических расчетов показывает, что орбиталь, соответствующая неподеленной паре атома кислорода в соединении **1** в борном комплексе **2a**, не наблюдается. Это обусловлено тем, что данная пара электронов участвует в образовании связи бор-кислород. Такой вывод подтверждается и данными ФЭС: в фотоэлектронном спектре соединения **2a** вторая полоса ионизации по своей форме соответствует ионизации только одной орбитали.

## 2. Реакции борных комплексов.

### 2.1. Конденсация с орто-муравьиным эфиром.

Конденсацией борных комплексов **2a-в** с орто-муравьиным эфиром в уксусном ангидриде в присутствии триэтиламина получены полиметиновые красители **3a-в**.

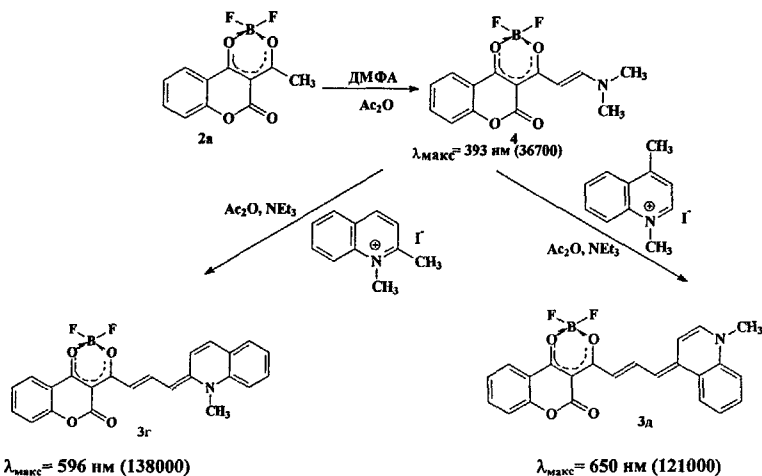


Полученные соединения обладают интенсивной окраской. В электронном спектре поглощения (ЭСП) в видимой части спектра наблюдается интенсивная полоса с разрешенной колебательной структурой с тремя максимумами. В

растворах соединения **3а-в** обладают заметной люминесценцией. В спектре люминесценции наблюдается сохранение колебательной структуры. Т.к. молекула соединения **3а** несет на себе отрицательный заряд (в отличие от большинства полиметиновых красителей, которые, как правило, несут на себе положительный заряд), то данным соединением было проведено крашение тканей, содержащих амидные группы (шерсть, шелк, капрон). В результате были получены ровно окрашенные образцы тканей. Люминесценция на волокне сохраняется.

## 2.2. Конденсация комплекса **2а** с ДМФА и синтез несимметричных полиметиновых красителей.

Проведена конденсация борного комплекса **2а** с диметилформамидом. При этом было получено диметиламиновинильное производное **4**, которое можно рассматривать как гемицианиновый краситель. В электронном спектре поглощения наблюдается полоса при 393 нм.

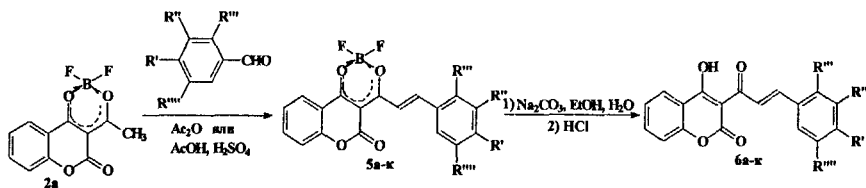


При взаимодействии соединения **4** с молекулой борного комплекса **2а** в уксусном ангидриде в присутствии триэтиламина был получен симметричный

полиметиновый краситель **3а**. При использовании 2- и 4-метил- 1-N-метилхинолиний иодидов в этой реакции были получены несимметричные полиметиновые красители **3г,д**.

### 2.3. Конденсация комплекса **2а** с альдегидами.

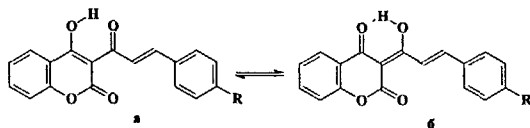
При конденсации борного комплекса **2а** с различными ароматическими альдегидами образуются с хорошим выходом соответствующие борные комплексы **5**, которые можно рассматривать как гетероциклические аналоги борных комплексов 2-гидроксиалкона. В качестве конденсирующего агента для данной реакции был применен уксусный ангидрид и смесь ледяной уксусной кислоты и серной кислоты. Все полученные соединения обладают интенсивной окраской и люминесцируют в растворах. Их можно рассматривать как аналоги стироловых красителей. При кипячении полученных борных комплексов **5** были получены соответствующие гетероциклические аналоги 2-гидроксиалкона **6**.



а R'<sup>1</sup>=N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, б R'<sup>1</sup>=OC<sub>3</sub>H<sub>11</sub>, в R'<sup>1</sup>=OCH<sub>3</sub>, г R'<sup>1</sup>=OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, д R'<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>, R'''<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>, е R'''<sup>1</sup>=OH, ж R'''<sup>1</sup>=OAc, з R'<sup>1</sup>=OCH<sub>3</sub>, R'''<sup>1</sup>=OCH<sub>3</sub>, и R'<sup>1</sup>=OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R'''<sup>1</sup>=OCH<sub>3</sub>, к R'<sup>1</sup>=OCH<sub>3</sub>, R'''<sup>1</sup>=OCH<sub>3</sub>, R'''<sup>1</sup>=OCH<sub>3</sub>.

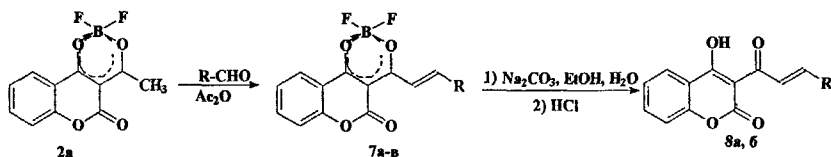
Борный комплекс **2** оказался удобным синтоном в синтезе новых 3-циннамоил производных 4-гидроксикумарина **6**. Полученные соединения **6** в ЭСП в видимой части спектра имеют интенсивную полосу поглощения. При переходе от борных комплексов **5** к продуктам их гидролиза **6** в ЭСП наблюдается сильный гипсохромный сдвиг от 40 до 80 нм. В растворах соединения **6** также люминесцируют.

Изучено строение полученных соединений. Так же как и 3-ацетил-4-гидроксикумарин, полученные аналоги халконов могут существовать в нескольких таутомерных формах.



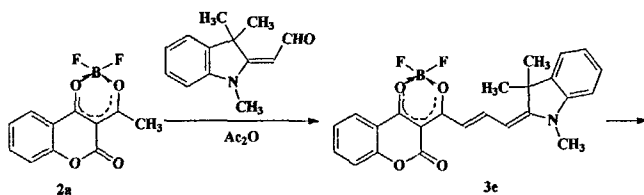
Однако, наиболее устойчивые из них – две формы с внутримолекулярной водородной связью. При этом в отличие от 3-ацетил-4-гидроксикумарина более устойчивой является 2,4-хромандионовая форма.

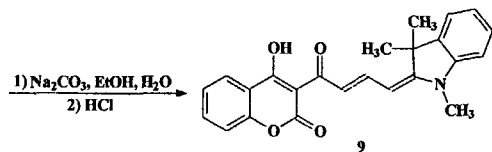
Борный комплекс **2a** вступает в реакцию конденсации и с гетероцическими альдегидами. При этом образуются люминесцирующие борные комплексы **7a-в**. Гидролиз которых приводит к соответствующим гетероцическим аналогам халконов **8a,б**.



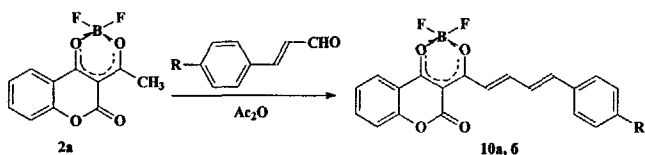
R		
<p><b>a</b></p>	<p><b>б</b></p>	<p><b>в</b></p>

При конденсации комплекса **2a** с альдегидом Фишера был получен несимметричный полиметиновый краситель **3e**. Гидролиз соединения **3e** приводит к соединению **9**.



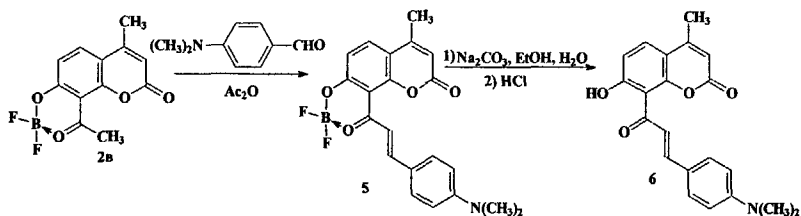


С целью получения более глубоко окрашенных производных стирильных красителей, была удлинена цепь сопряжения. Для этого при конденсации с комплексом **2a** использовались производные коричневого альдегида. При этом были получены комплексы **10**. Такое удлинение цепи сопряжения привело к батахромному сдвигу длинноволнового максимума поглощения на 50 нм.

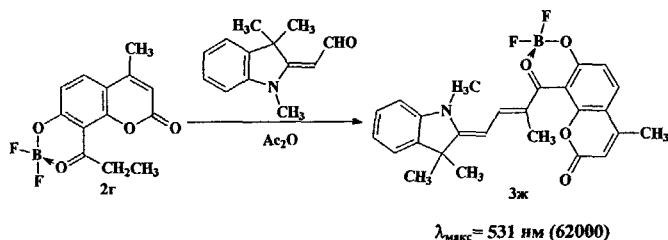


a  $\text{R}=\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , б  $\text{R}=\text{OCH}_3$

Аналогичные реакции возможны и в ряду 7-гидрокси-4-метилкумарина. Так при конденсации борного комплекса **2в** с диметиламинобензальдегидом был выделен соответствующий борный комплекс **5**, гидролиз которого привел к халкону **6**.

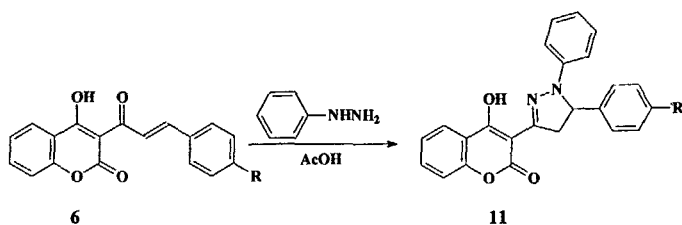


При конденсации комплекса **2г** с альдегидом Фишера получен несимметричный полиметиновый краситель **3ж**, который отличается интенсивной люминесценцией.

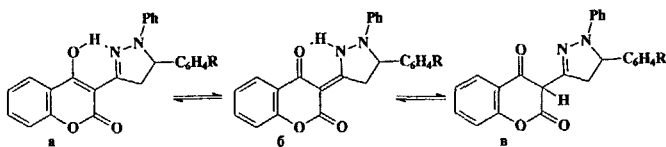


### 3. Реакции халконов.

Халконы, образующиеся в результате гидролиза ряда полученных борных комплексов, оказались ценными синтонами при получении различных 3-замещенных 4-гидроксикумаринов. Так, при взаимодействии замещенных 3-циннамоил-4-гидроксикумаринов с фенилгидразином были получены соответствующие дифенилпиразолинокумарины **11**.



Их строение так же было изучено различными методами. Т.к. для соединения **11** теоретически можно предположить наличие большого числа таутомерных форм, были проведены квантово-химические расчеты, которые позволили сделать вывод, что наиболее устойчивой формой, как и в случае 3-циннамоил-4-гидроксикумаринов, является 2,4-хромандионовая форма б.

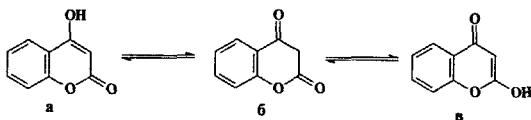


Эта форма находится в равновесии с енольной формой а. В электронном спектре поглощения наблюдается изобестическая точка. Для установления



структуры дифенилпиразолина **11** в газовой фазе успешно был применен метод фотоэлектронной спектроскопии. В спектре наблюдаются полосы, которые соответствуют только одной 2,4-хромандионовой форме.

Т.к. наличие этой формы физико-химическими методами регистрируется впервые, мы решили изучить по данной методике и исходный 4-гидроксикумарин, который теоретически может существовать в трех таутомерных формах.



Все квантово-химические методы как полуэмпирические, так и неэмпирические, за исключением MNDO, показывают, что наиболее устойчивой является 2,4-хромандионовая форма. За ней идет 4-гидроксикумариновая форма и наименее устойчива форма 2-гидроксифлавона. В электронном спектре поглощения для 4-гидроксикумарина наблюдается изобестическая точка. Сильное различие в рассчитанных потенциалах ионизации между двумя наиболее устойчивыми таутомерными формами позволило, так же как и в случае с дифенилпиразолинокумарином, применить метод ФЭС для изучения строения 4-гидроксикумарина в газовой фазе. В результате в спектре были обнаружены наборы полос, которые соответствуют двум таутомерным формам. Для более надежного отнесения полос помимо квантово-химических расчетов потенциалов ионизации были синтезированы закрепленные таутомерные формы, в которых таутомерное превращение не возможно, а  $\pi$ -структура сохраняется прежней. Для молекулы 4-гидроксикумарина таким соединением является 4-этоксикумарин, а для 2,4-хромандиона – 3,3-диметил-2,4-хромандион. При сравнении спектров было проведено точное отнесение полос ионизации к таутомерным формам 4-гидроксикумарина. Следует отметить, что зарегистрировать 2,4-

хромандионовую форму 4-гидроксикумарина физико-химическим методом удалось впервые.

## ВЫВОДЫ

1. Синтезированы ранее неизвестные борные комплексы ацилгидроксикумаринов.
2. Различными физико-химическими методами и квантово-химическими расчетами изучено пространственное и электронное строение 3-ацетил-4-гидроксикумарина и его борных комплексов.
  - а. Установлено, что в растворе 3-ацетил-4-гидроксикумарин находится в таутомерном равновесии с 2,4-хромандионовой таутомерной формой 3-( $\alpha$ -гидроксиэтилидено)-2,4-хромандиона. В твердой фазе это соединение находится в форме 3-ацетил-4-гидроксикумарина.
  - б. Бориновый цикл в составе 2,2-дифтор-4-метил-5,6-[2Н-бензопирано(3,4-е)-2-он]-1,3,2-диоксаборина является квазиароматическим.
3. Конденсацией борных комплексов с ортомуравьиным эфиром получен ряд люминесцирующих полиметиновых красителей. Показана возможность их применения для окрашивания шерсти, шелка и капрона.
4. Взаимодействием борного комплекса 3-ацетил-4-гидроксикумарина с  $\text{BF}_3$  с ДМФА получен гемицианиновый краситель, на основе которого синтезированы несимметричные полиметиновые красители. Аналогичные несимметричные полиметиновые красители получены при взаимодействии борных комплексов с альдегидом Фишера.
5. Взаимодействием борного комплекса 3-ацетил-4-гидроксикумарина с различными ароматическими и гетероциклическими альдегидами получены соответствующие стироловые производные, которые глубоко окрашены и

люминесцируют. Их гидролизом получены новые гетероциклические аналоги халконов, также обладающие люминесценцией.

6. Взаимодействием 4-гидрокси-3-*R*-циннамоилкумаринов с фенилгидразином получены дифенилпиразолинокумарины, изучена их таутомерия.
7. При исследовании строения 4-гидроксикумарина методом ФЭС установлено, что в газовой фазе данное соединение наблюдается в виде равновесия двух таутомеров 4-гидроксикумарина и 2,4-хромандиона.

#### Список научных публикаций.

1. В.Ф. Травень, А.В. Манаев, О.Б. Сафронова, Т.А. Чибисова, К.А. Лысенко, М.Ю. Антипин. Электронная структура  $\pi$ -систем. XVIII. Фотоэлектронный спектр и кристаллическая структура 3-ацетил-4-гидроксикумарина. // ЖОХ. – 2000. – Т. 70, вып. 5. – С. 853-864.
2. V.F. Traven, A.V. Manaev, O.B. Safronova, T.A. Chibisova. HeI photoelectron spectra and structure of 4-hydroxycoumarin. // J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 2002. – V. 122. – P. 47-55.
3. V.F. Traven, A.V. Manaev, T.A. Chibisova. Polymethine dyes derived from boron complexes of acetylhydroxycoumarins. // Dyes and Pigments. – 2003. – V. 58. – P. 41-46.
4. А.В. Манаев, В.Ф. Травень, Т.А. Чибисова, О.Б. Сафронова. Изучение кето-енольной таутомерии 3-замещенных 4-гидроксикумарина. // Материалы XXXVI Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс». Химия. Тез. Докл. Новосиб. ун-т, - Новосибирск, 1998. – С. 7.
5. А.В. Манаев, В.Ф. Травень, Т.А. Чибисова, О.Б. Сафронова. Синтез и изучение кето-енольной таутомерии 4-гидрокси-3-формилкумарина. // XII Международная конференция молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-98». Тез. Докл.- Москва, РХТУ, 1998. – С. 37.

6. А.В. Манаев, Т.А. Чибисова, В.Ф. Травень. Синтез и реакции борных комплексов 3-ацетил-4-гидроксикумарина.// XXXV Всероссийская научная конференция по проблемам физики, химии, математики, информатики и методики преподавания. Тез. Докл.- Москва, РУДН, 1999. – С. 50.
7. А.В. Манаев, Т.А. Чибисова, В.Ф. Травень. 2,2-Дифтор-1,3,2-диоксабороинокумарин, как синтон в синтезе R-циннамоилгидроксикумаринов.// МКХТ, - Москва, 2000, вып. XIV, ч. 6, - С. 72.
8. А.В. Манаев, Т.А. Чибисова, В.Ф. Травень. Синтез, строение и реакционная способность 2,2-дифтор-4-метил-5,6-[2Н-бензопирано(3,4-е)-2-он]-1,3,2-диоксаборина.// Молодежная научная школа-конференция «Актуальные проблемы органической химии». Тез. Докл.- Екатеринбург, УрО РАН, 2001. – С. 175.
9. А.В. Манаев, Т.А. Чибисова, В.Ф. Травень. Применение метода HeI фотоэлектронной спектроскопии для изучения строения и таутомерии гетаренокумаринов.// Молодежная научная школа-конференция «Актуальные проблемы органической химии». Тез. Докл. – Екатеринбург, УрО РАН, 2001. – С. 176.
10. V.F. Traven, A.V. Manaev. New luminescent dyestuffs – 4-hydroxycoumarin derivatives.// Abstracts of Plenaty and Invited Lectures, Oral Communications and Posters presented on XX International Conference on Photochemistry. Moscow, Russia, 2001. – P. 368-369.

Заказ № 164

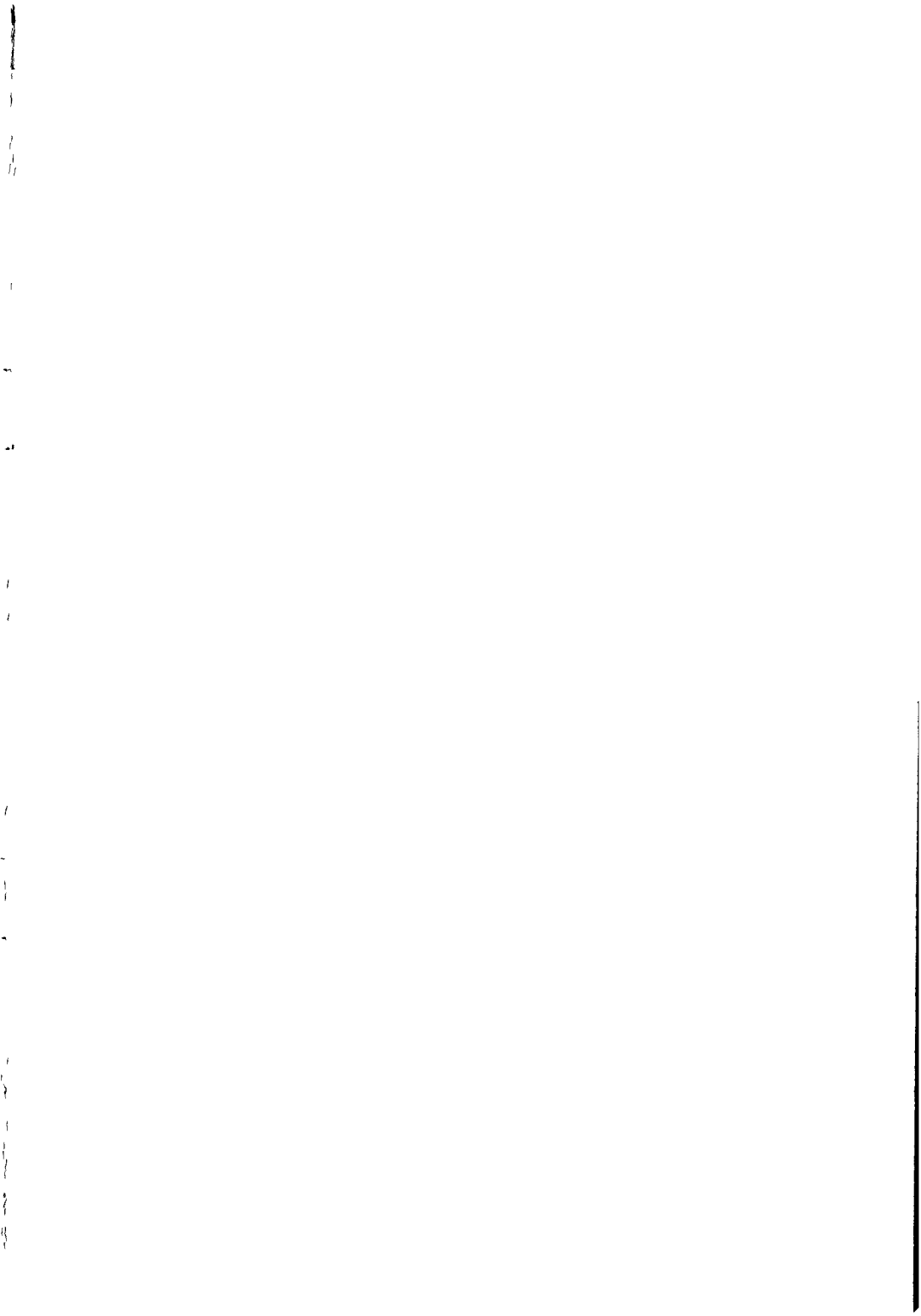
Объем 1,25 п.л.

Тираж 100 экз.

---

Издательский центр РХТУ им. Д. И. Менделеева





2003-A

17782

#17782