

**NEWS**

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN  
**SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 414 (2015), 74 – 81

## **THE SYNTHESIS OF DISILOXANE ANIONIC RECEPTORS, CONTAINING GUANIDINIUM AND PYRIDINIUM MOIETIES**

**A. S. Tukibayeva<sup>1</sup>, Łęcka Bogusława<sup>2</sup>, Lukasz Tabisz<sup>2</sup>, A. Bayeshov<sup>3</sup>, D. Satybaldy<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>M. Auezov South Kazakhstan State University, Shymkent, Kazakhstan,

<sup>2</sup>Adam Mickiewicz University in Poznan, Poland,

<sup>3</sup>Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry of D. V. Sokolsky, Almaty, Kazakhstan,

<sup>4</sup>Academic Innovation University, Shymkent, Kazakhstan

**Key words:** organosilicon chemistry, disiloxanes, anionic receptors, guanidinium, pyridinium

**Abstract.** Different synthetic pathways were first investigated using the siloxane precursor. The highest possible yields and reducing side reactions were achieved. The experimental conditions providing the best results were adapted for modification of pre-functionalized silica gel. This strategy proved to be effective in producing materials with satisfactory surface group conversion on the first try. It was interesting to note that those modification rates cannot be easily correlated with the yields of corresponding organosilicon compounds; they tend to fall in the 40-60% range regardless of excess reagent or time used in comparison with the synthesis of compound. It was interesting to note that the reaction time during preparing Schiff bases I1-I3 was cut down from 80 min with regular to just 10 min with microwave-assisted synthesis. The Schiff bases were obtained in yields close to 100% and were of excellent purity.

## СИНТЕЗ ДИСИЛОКСАНОВЫХ АНИОННЫХ РЕЦЕПТОРОВ, СОДЕРЖАЩИЕ ГУАНИДИНОВЫЕ И ПИРИДИНИЕВЫЕ ФРАГМЕНТЫ

А. С. Тукибаева<sup>1</sup>, Богуслава<sup>2</sup>, Л. Табиш<sup>2</sup>, А. Баевов<sup>3</sup>, Д. Сатыбалдыкызы<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауезова, Шымкент, Казахстан,

<sup>2</sup>Университет Адама Мицкевича в Познани, Польша, Казахстан,

<sup>3</sup>ИТКЭ им. Д. В. Сокольского, Алматы, Казахстан,

<sup>4</sup>Академический инновационный университет, Шымкент, Казахстан

**Ключевые слова:** кремнийорганическая химия, дисилоксаны, анионные рецепторы, гуанидин, пиридин.

**Аннотация.** В работе приведены результаты исследования разных путей синтеза анионных рецепторов с помощью силоксанового предшественника. Возможные высокие выходы продуктов и уменьшение побочных реакций были достигнуты и экспериментальные условия обеспечили получение желаемых результатов и способствовали модификации предварительно функционализированного силикагеля. Этот процесс может быть эффективным в производстве материалов с достаточной поверхностью. Надо отметить, что эти показатели модификации не могут быть легко соотнесены с выходами соответствующих кремнийорганических соединений; они имеют тенденцию падать в интервале 40-60% независимо от избытка реагента или используемой продолжительности. Надо отметить, что продолжительность реакции при подготовке Шиффа I1-I3 была снижена с 80 мин до 10 мин при проведении реакции с помощью микроволнового синтеза. Основания Шиффа были получены с выходами, близкими к 100% и были высокой чистоты.

**Введение.** Супрамолекулярная химия – одна из наиболее популярных и стремительно развивающихся областей экспериментальной химии. За 25-30 лет своего существования она уже успела пройти ряд важных этапов, но в то же время основные идеи и понятия этой дисциплины еще не являются общезвестными и общепринятыми. Современная супрамолекулярная химия охватывает широкий круг проблем, однако ее основы лежат в области химии гость-хозяин [1-3].

Важнейшим направлением исследований последнего десятилетия стал синтез соединений, способных образовывать комплексы типа "гость-хозяин" с органическими молекулами. Это нужно для разделения и очистки органических веществ, их активации, для создания новых продуктов нового поколения и решения множества других научных и прикладных задач [4, 5].

Материалы, полученные на основе кремния, обычно используются в лаборатории и часто синтезированы с целью для разделения [6], экстракции [7], контролируемого выделения лекарственного средства [8], изготовления образца [9], зондирования [10], стабилизации порошкообразных эмульсий [11], гетерогенного катализа [12] и многие другие.

Описание силоксанов в основном встречается в полимерной науке. Полезность простых соединений, содержащих силоксановые мостики, остается достаточно неизученной, с некоторым исключением в супрамолекулярной химии комплексов металлов [13, 14].

В сочетании с жесткими, объемными заместителями можно получить новые силоксановые материалы жидкокристаллической структуры. Интересно, что они могут образовывать ферро- или антисегнетоэлектрические мезофазы [15, 16].

Анионные и катионные рецепторы, содержащие силоксановый мост, были синтезированы и изучены в работах [17-19]. Простые, короткие цепи силоксанов являются жизнеспособными предшественниками для специального назначения материалов. Они могут варьироваться от полимерных, газопроницаемых мембран к неорганическим, силикатным солям [20-22].

В то время как гибридные, материалы на основе диоксида кремния могут быть эффективно использованы в твердофазной экстракции вредных соединений из раствора, кремнийорганические соединения применяются в межфазном катализе и из-за широкого спектра их совместимых растворителей являются перспективными и универсальными растворяющими средствами.

Два известных органических функциональных, интересных с точки зрения анионообмена, были включены в (а) диподальные лиганда с силоксановым мостиком, выступающим в качестве

центра молекулы и (б) боковые цепи функционализированных силикагелей: гуанидиновых и пиридиновых ионных групп. Первые широко известны благодаря дважды водородно-связанной системе и образуют с карбокислатными ионами (например, в пептидах), а также другими оксо-анионами (сульфат-, фосфат-) некоторые супрамолекулярные комплексы [23]. Последние требуют более твердой структуры на молекуле, которые могут быть в противном случае предварительно не организованными, поданд-типными рецепторами и могут образовывать различные нековалентные соединения с анионными частицами, в том числе  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействиями и даже слабыми водородными соединениями, которые предусматривают некоторые кислотные протоны в пара- и орто-положениях по отношению к  $N^+$  в кольце пиридина [24]. Полученные пять новых соединений дисилоксанов и силикагели были использованы в ионообменных экспериментах для установления влияния перехода от очень гибкой молекулы в твердый материал на селективность распознавания аниона.

Сравнительный анализ литературных данных требует проведения тщательного анализа супрамолекулярных сил относительно неподвижности рецептора на поверхности пористого твердого материала.

В последнее время ученые обратили внимание на различия между простыми органическими солями и аналогичными силикагелями, ионизированными компонентами, привитых на их поверхности. Мы пришли к выводу, что ионобменная селективность может быть хорошо определена даже для несложных лигандов, и те способности могут быть усилены с помощью предварительной организации таких лигандов на твердой матрице [25-27].

Теперь, принимая этот подход дальше, мы предположили, что один метод может привести к новым дисилоксановым соединениям с соответственно функциональным кремнистым материалам с потенциально взаимодополняющими свойствами. Исследовательская работа нацелена на определенный подход по отношению к изучению связывания с множественными гостевыми молекулами, испытываемыми на каждом из материалов. Дуалистическая концепция представленного исследования показана на рисунок 1.

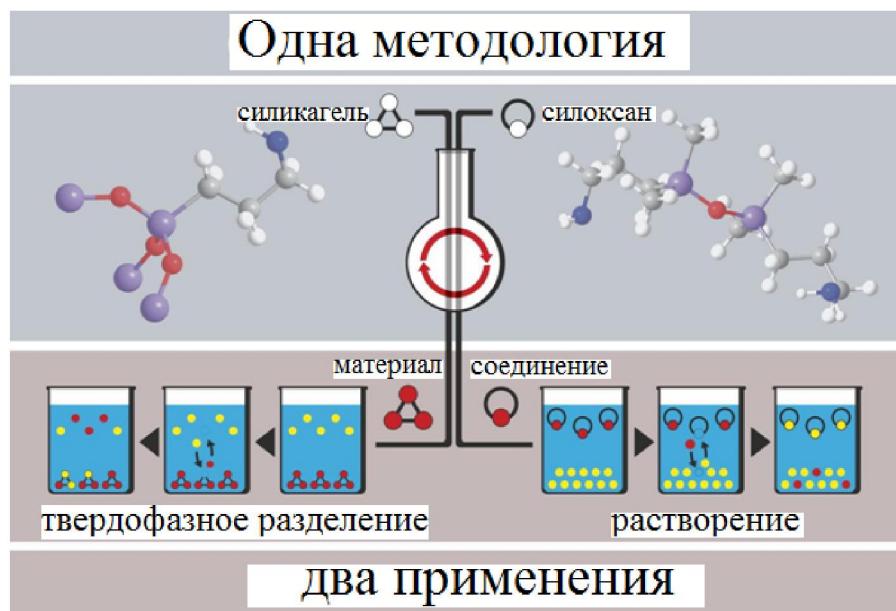


Рисунок 1 – Визуализация ключевых исследовательских идей

## **Методика исследования**

**Синтез.** 1,3-бис-(аминопропил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан (P1) получили из ABCR продуктов. Предшественник материала (пропиламин-функционализированный силикагель, P2) получали из SiliCycle Inc. Другие реагенты были получены из Sigma-Aldrich. Всякий раз, когда это

применимо, была выполнена очистка с помощью дистилляции под низким давлением. Растворители были получены из РОСН Corp. и они были аналитической чистоты или выше. Все они подвергались сушке с использованием молекулярных сит.

**Оборудование.** Весь микроволновый синтез проводили в микроволновом синтезаторе Discover® SP, снабженном автоматическим пробоотборником. Обратные холодильники всегда были соединены осушительной трубкой (безводный хлорид кальция). Реакционные смеси перемешивали с использованием магнитных мешалок; мелкие магнитные мешалки (больше оборотов в минуту) являются очень целесообразными при работе с гелями диоксида кремния.

**Соединение С1.** Раствор 1,3-бис (3-аминопропил) тетраметилдисилоксана (5 моль), 1Н-пиразол-1-карбоксамидин гидрохлорида (11 ммоль) и триэтиламина (11 ммоль) в безводном ацетонитриле (15 мл) получали в круглодонной колбе емкостью 50 мл и нагревали с обратным холодильником в течение 1,5 ч. Полученную двухфазную реакционную смесь медленно охлаждали и отделили в течение 1 ч. В целом, верхний слой был удален и заменен свежим ацетонитрилом (10 мл). Содержимое колбы вновь нагревали с обратным холодильником в течение 10 мин, после чего нижний слой стал более восковым и растворитель легко отделялся. Этот процесс был выполнен два раза и оставшийся смолистый продукт упаривали при пониженном давлении (настоятельно рекомендуется проводить лиофилизацию, чтобы ускорить удаление остаточного растворителя и уменьшить риск выделения высоковязких пузырьков смолы и засорение отверстия колбы).

**Соединение С2.** Раствор триэтиламина (6 ммоль), 1,3-бис-(3-аминопропил) тетраметилдисилоксана (6 ммоль) в безводном ацетонитриле (10 мл) нагревали с обратным холодильником в двухгорловой круглодонной колбе емкостью 50 мл. Аргинин метиловый эфир дигидрохлорида (6 ммоль) добавляли к смеси кипения небольшими порциями в течение 2,5 ч. Перемешивали в течение еще 30 мин. Двухфазную смесь оставляли для разделения и охлаждения, оставляли на ночь в морозильную камеру. Верхний слой отделялся, остатки дважды промывались ацетонитрилом (10 мл), затем растворяли в горячем абсолютном этаноле. Растворы выпаривали при пониженном давлении и лиофилизировали.

**Промежуточные соединения I1-I3.** К раствору 1,3-бис (3-аминопропил) тетраметилдисилоксана (1 ммоль) в безводном этиловом спирте (объемом 3 мл) в реакционном сосуде емкостью 10 мл с магнитной мешалкой добавили соответствующий изомер пиридинкарбоксальдегида (2 ммоль). Микроволновый синтез проводили с использованием двухэтапного процесса: сначала смесь нагревали и выдерживали при 50 °C в течение 60 сек (50 Вт), а затем поднимали до 100 °C и облучали в течение еще 10 мин (100 Вт). Затем смесь упаривали при пониженном давлении, охлаждали до 0°C и оставляли для отвердения при комнатной температуре в течение ночи.

**Соединения С3-С5.** К нагретому раствору метилиодида/бензилбромида (6 ммоль) в безводном ацетонитриле (5 мл) в двухгорловой круглодонной колбе емкостью 50 мл добавляли раствор I1-I3 (1 ммоль) в ацетонитриле (5 мл) небольшими порциями в течение 5 ч при непрерывном перемешивании. Оптимальный интервал между последующими добавлениями можно оценить в начале реакции путем наблюдения за временем необходимым для смеси, чтобы остановить изменение его цвета (в конце это может привести к превращению в практически черное вещество). Затем раствор охлаждали, упаривали трижды при пониженном давлении (с растворением неочищенного продукта в 1-2 мл раствора безводного этанола в период между испарениями) и лиофилизировали в 2-3 раза (наблюдая до кипения при пониженном давлении). Замороженные и измельченные продукты отправляли и хранили во флаконах, наполненных аргоном, внутри эксикатора над безводным хлористым кальцием.

**Материалы М1-М2.** В круглодонную колбу емкостью 50 мл наливали 1,5 г пропиламина – функционализированного силикагеля Р2 (равной к 2,6 ммоль пропиламиновой группы), триэтиламина (4 ммоль), либо 1Н-пиразол-1-карбоксамидин гидрохлорида (С1) или аргинин метилового эфира дигидрохлорида (С2) (5,2 ммоль каждой) и 10 мл безводного ацетонитрила. Смесь кипятили, снабжая обратным холодильником, в течение 1,5 ч и далее перемешивали более 6 часов при комнатной температуре. После этого вещество отфильтровывали, промывали метанолом, водой, метанолом, снова диэтиловым эфиром и сушили.

### Материалы М3-М5.

**1-я стадия.** Пропиламин-функционализированный силикагель Р2 (1,73 г, соответствующий к 3 ммоль аминогруппы), безводный этиловый спирт (3 мл) и соответствующий изомер пиридин карбоксальдегида (3 ммоль) смешивали в реакционном сосуде емкостью 10 мл магнитной мешалкой. Микроволновый синтез проводили с использованием двухэтапного процесса: сначала смесь нагревали и выдерживали при 50 °C в течение 60 сек. (50 Вт), а затем поднимали до 100 °C и облучали в течение еще 20 минут (100 Вт). Силикагель отфильтровывали, промывали метанолом и диэтиловым эфиром и сушили. Модифицированные материалы были немедленно использованы на второй стадии.

**2-я стадия.** К нагретому раствору метилиодида/бензилбромида (4,5 ммоль) в безводном ацетонитриле (5 мл) в двухгорловой круглодонной колбе емкостью 50 мл добавляли дисперсный материал (полученный на первой стадии) в ацетонитриле (5 мл) небольшими порциями в течение 2 ч при непрерывном перемешивании. Смесь оставляли для охлаждения, отфильтровывали, промывали метанолом и диэтиловым эфиром, высушивали.

### Результаты и их обсуждения

Пять новых ионных рецепторов были синтезированы с помощью микроволнового реактора (микроволновый синтез - MAS) и обычными традиционными методами [28].

Гуанидиневые рецепторы С1-С2 были синтезированы в ходе одностадийного процесса (рисунок 2).

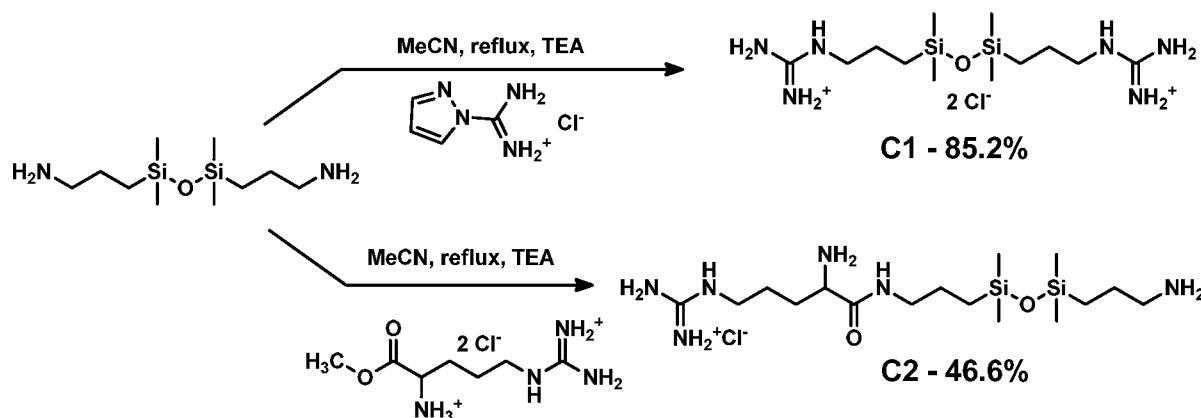


Рисунок 2 – Схема синтеза для С1–С2

Выход продукта С1 составил 85,21% в виде бледно-желтой смолы. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O): δ = 0.12 (12 H, s); 0.59 (4 H, m); 1.60 (4 H, m); 3.16 (4 H, t). MS (ESI): m/z = 333 [M+H]<sup>+</sup>; 369/371 [M+Cl]<sup>+</sup>; 403/405 [M+HCl+Cl]<sup>+</sup>.

Выход продукта С2 составил 46,56% в виде желтого воска. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O): δ = 0.11 (3 H, s); 0.12 (3 H, s); 0.13 (6 H, s); 0.53-0.65 (4 H, m); 1.48-1.71 (8 H, m); 2.90 (2 H, t); 3.10-3.29 (4 H, m); 3.35 (1 H, t); MS (ESI): m/z = 405 [M+H]<sup>+</sup>; 439/441 [M+Cl]<sup>+</sup>; 475/477 [M+HCl+Cl]<sup>+</sup>.

Промежуточные продукты I1-I3 были получены с близкими количественными выходами после 80-й минуты традиционными способами, но после 10 минутной обработки с помощью микроволнового синтеза в микроволновом реакторе (рисунок 3). При проведении синтеза с помощью микроволнового синтеза использование растворителя и энергии были также сильно снижены.

Выход промежуточного продукта I1 составил 99,43% в виде белого твердого вещества. M.p. 75-85°C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.06 (12H, s); 0.56 (4H, m); 1.73 (4H, m); 3.63 (4H, t); 7.58 (4H, d); 8.24 (2H, s); 8.69 (4H, d). Выход промежуточного продукта I2 составил 98.22% в виде светло-желтого твердого вещества. M.p. 44-46°C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.07 (12H, s); 0.55 (4H, m); 1.75 (4H, m); 3.62 (4H, t); 7.34 (2H, t); 8.11 (2H, d); 8.30 (2H, s); 8.64 (2H, d); 8.85 (2H, d). Выход промежуточного продукта I3 составил 96,83% в виде светло-коричневого твердого

вещества. М.п. 33–37°C.  $^1\text{H}$ NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.06 (12H, s); 0.56 (4H, t); 1.75 (4H, m); 3.66 (4H, t); 7.30 (2H, t); 7.73 (2H, t); 7.98 (2H, d); 8.37 (2H, s); 8.63 (2H, d). Подобные выходы были получены после 80 мин реакции с 10 мл ректификационного безводного этанола.

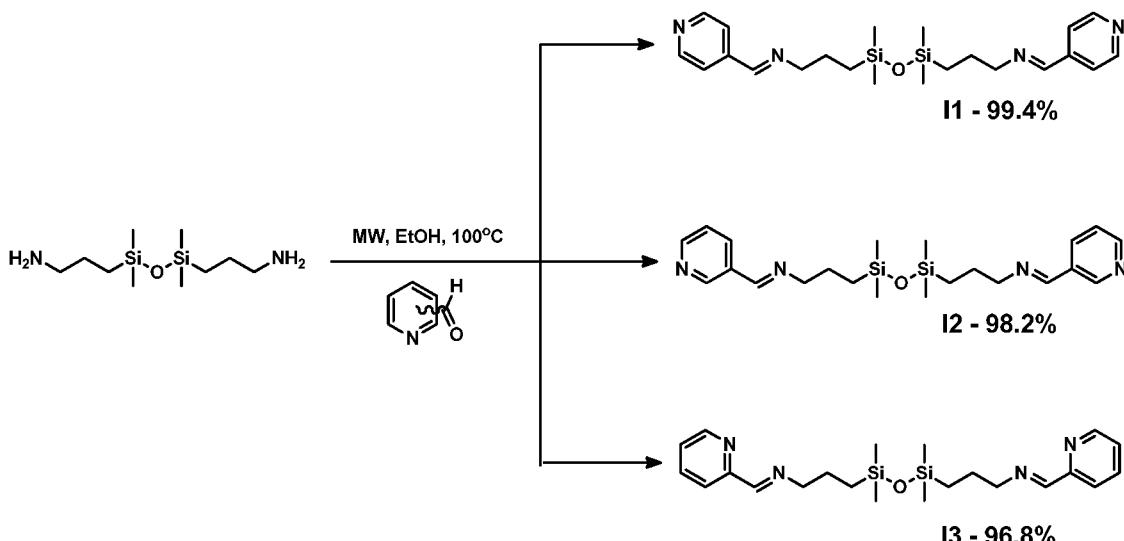


Рисунок 3 – Схема синтеза для I1–I3

На следующем этапе силоксановые основания Шиффа были кватернированы для получения диподальных пиридиниевых ионообменников C3–C5 (рисунок 4).

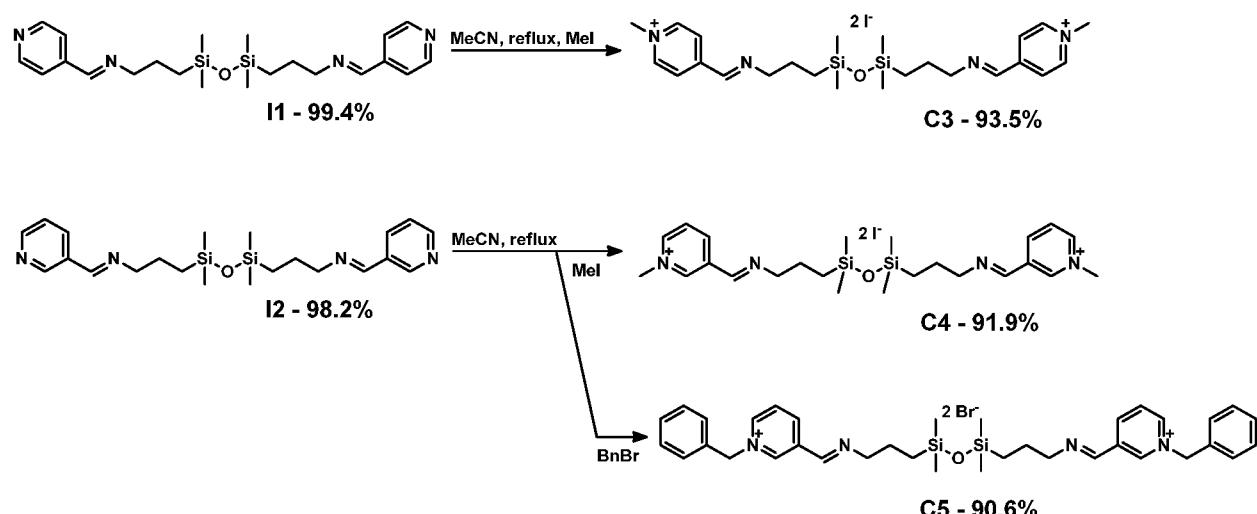


Рисунок 4 – Схема синтеза для C3–C5

Итак, выход продукта C3 составил 93,51% в виде коричневато-красного, смолистого вещества.  $^1\text{H}$ NMR(400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  = 0.14 (12H, s); 0.61 (4H, m); 1.81 (4H, m); 3.66 (4H, t); 4.43 (6H, s); 8.26 (2H, d); 8.59 (4H, s); 8.90 (4H, d). MS (ESI):  $m/z$  = 228.1 [ $\text{M}^{2+}]^{2+}$ ; 583.0 [ $\text{M}^{2+}+\text{I}^-$ ]; 836.8 [ $\text{M}^{2+}+3\text{I}^-$ ]. Выход продукта C4 составил 91,94% в виде темно-желтого масла (укрепляется в желтое, восково-твердое вещество при отстоев).  $^1\text{H}$ NMR(400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 0.07 (12H, s); 0.57 (4H, t); 1.95 (4H, m); 3.68 (4H, t); 4.37 (6H, s); 8.07 (2H, t); 8.45 (2H, t); 8.72 (2H, s); 8.74 (2H, d); 9.10 (2H, s). MS (ESI):  $m/z$  = 228.1 [ $\text{M}^{2+}]^{2+}$ ; 583.0 [ $\text{M}^{2+}+\text{I}^-$ ]; 836.8 [ $\text{M}^{2+}+3\text{I}^-$ ]. Выход продукта C5 составил 90.58% в виде темно-красного, восково-твердого вещества.  $^1\text{H}$ NMR(400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.05 (12H, s); 0.51 (4H, t); 1.68 (4H, m); 3.62 (4H, t); 6.35 (4H, s); 7.37 (6H, m); 7.77 (4H, m); 8.08 (2H, t); 8.59 (2H, s); 8.87 (2H, d); 9.68 (2H, d); 10.14 (2H, s). MS (ESI):  $m/z$  = 304 [ $\text{M}^{2+}]^{2+}$ ; 687/689 [ $\text{M}^{2+}+\text{Br}^-$ ]; 847/849/851 [ $\text{M}^{2+}+3\text{Br}^-$ ].

Итак, впервые исследованы разные пути синтеза анионных рецепторов с помощью силоксанового предшественника. Самые возможные высокие выходы продуктов и уменьшение по-

бочных реакций было нашей основной целью. Экспериментальные условия, обеспечивающие лучшие результаты, способствовали модификации предварительно функционализированного силикагеля. Этот процесс может быть эффективным в производстве материалов с достаточной поверхностью.

*Авторы благодарят Комитет науки Министерства образования и науки Республики Казахстан за финансовую поддержку в рамках Грантового финансирования № 68-35 от 12.02.2015 в 2015-2017 годы.*

## **ЛИТЕРАТУРА**

- [1] Зоркий П.М., Лубнина И.Е. Супрамолекулярная химия: возникновение, развитие, перспективы // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2, Химия. -1999. -T.40, №5. -С.300-307.
- [2] Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. - Новосибирск: Наука, Сибирское предприятие РАН, 1998. - 333 с.
- [3] Стид Д.В., Этвуд Д.Л. Супрамолекулярная химия. – М.:Академкнига, 2007. - 480 с.
- [4] Пожарский А.Ф. Супрамолекулярная химия. Часть 2. Самоорганизующиеся молекулы // Соросовский образовательный журнал. -1997, Т.9. - С. 40-47
- [5] Дядин Ю.А. Супрамолекулярная химия: контактная стабилизация молекул // Соросовский образовательный журнал. -2000, Т.6, №5. –С.31-38
- [6] Pu Q, Sun Q. Application of 2-mercaptopbenzothiazole-modified silica gel to on-line preconcentration and separation of silver for its atomic absorption spectrometric determination. Analyst. 1998; 123: 239-243
- [7] Wang N, Liang X, Li Q, Liao Y, Shao S. Nitro-substituted 3,3'-bis(indolyl)methane-modified silica gel as a sorbent for solid-phase extraction of flavonoids. RSC Adv, 2015; 5: 15500-15506
- [8] Kittappa S, Cui M, Ramalingam M, Ibrahim S, Khim J, Yoon Y, et al. Synthesis Mechanism and Thermal Optimization of an Economical Mesoporous Material Using Silica: Implications for the Effective Removal or Delivery of Ibuprofen. PLoS ONE. 2015; 10(7): e0130253. doi:10.1371/journal.pone.0130253
- [9] Yongbeom S, Kyoungsoo K, Younjae J, Ryong R. Synthesis of mesoporous carbons using silica templates impregnated with mineral acids, Microporous Mesoporous Mater. 2015; 207: 156-162
- [10] Kubota LT, Gouvea F, Andrade AN, Milagres BG, Neto GDO. Electrochemical sensor for NADH based on Meldola's Blue immobilized on silica gel modified with titanium phosphate. Electrochim acta. 1996;. 41(9): 1465-1469
- [11] Ikem V.O., Menner A., Bismarck A. High internal phase emulsions stabilized solely by functionalized silica particles. Angew Chem Int Ed. 2008; 47(43): 8277-8279
- [12] Shu X.Z., Nguyen S.C., He Y., Oba F., Zhang Q., Canlas C, et al., Silica-Supported Cationic Gold (I) Complexes as Heterogeneous Catalysts for Regio-and Enantioselective Lactonization Reactions. J Am Chem Soc. 2015; 137(22): 7083-7086
- [13] Mirela-Fernanda Z., Alexandru M., Cazacu M., Shova S., Novitchi G., Train C., et al. Tetranuclear Copper (II) Complexes with Macrocyclic and Open-Chain Disiloxane Ligands as Catalyst Precursors for Hydrocarboxylation and Oxidation of Alkanes and 1-Phenylethanol// Eur. J. Inorg. Chem. -2014. -№29. -P.4946-4956.
- [14] Vlad A., Turta C., Cazacu M., Rusu E., Shova S. A bis(pyrrole) Schiff base containing a flexible siloxane bridge and its Ni(II) complex// Eur. J. Inorg. Chem. 2012, 31. -P. 5078 – 5084.
- [15] Pivnenko M.N., Lehmann P., Komitov L., Coles H.J. Optical and electro-optical properties of bimesogenic organosiloxane antiferroelectric liquid crystals with molecular tilt approaching 45 degrees// Liquid Crystals. -2005. -Vol.32(2). -P.173-181.
- [16] Komitova L., Olsson N., Helgee B. Necessary conditions for display and fast switching of high contrast images by antiferroelectric liquid crystal displays// Applied Physics Letters. -2006. -Vol. 89 (12). -P.12-19.
- [17] Olssona N., Helgee B., Andersson G., Komitov L. A new series of siloxane liquid crystalline dimers exhibiting the antiferroelectric phase// Liquid Crystals. -2005. -Vol. 32 (9). -P.1139-1150
- [18] Сесслер Джонатан Л., Гейл Филипп А., Хо Вон-Сеоб. Химия анионных рецепторов: Пер. с англ. – М.:УРСС, КРАСАНД, 2011. -456 с.
- [19] Jung H.J., Lee M.E., Lim C.Y., Paeng K. The Potentiometric Studies on the Effects of Various Functional Groups in Disiloxane as an Anion-Selective Ionophore// Bulletin of the Korean Chemical Society. -2005. -Vol. 26(1). -P.57-62.
- [20] Soroceanu A., Cazacu M., Shova S., Turta C., Kozisek J., Gall M., Breza M., etc. Copper (II) Complexes with Schiff Bases Containing aDisiloxane Unit: Synthesis, Structure, Bonding Features and Catalytic Activity for Aerobic Oxidation of Benzyl Alcohol// European Journal of Inorganic Chemistry. -2013. -Vol.9. -P.1458-1474.
- [21] Nguyen Q.T., Langevin D., Bahadori B., Callebert F., Schaetzel P.. Sorption and diffusion of volatile organic components in a membrane made by deposition of tetramethyl disiloxane in cold remote-plasma// Journal of Membrane Science. - 2007. -Vol. 299 (1–2). -P.73-82
- [22] Däschlein C., Bauer J.O., Strohmann C.. From the Selective Cleavage of the Si-O-Si Bond in Disiloxanes to Zwitterionic, Water-Stable Zinc Silanlates//Angewandte Chemie International Edition. -2009. -Vol. 48(43). -P.8074-8077.
- [23] Houk R.J.T., Tobey S.L., Anslyn E. V. Abiotic Guanidinium receptors for anion molecular recognition and sensing// Top Curr. Chem. -2005. -No 255. -P.199-229.
- [24] Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. –Изд-во СО РАН.: Новосибирск, 2002. - 414 с.
- [25] Tabisz L, Pankiewicz R, Łęska B. Novel anion receptors: hybrid materials based on quaternary ammonium salts for selective extraction of dichromate ions// Tetrahedron Lett. -2014. -Vol. 55(47). -P.6416-6419
- [26] Tabisz L, Pankiewicz R, Rozwadowski Z, Łęska B. Hybrid materials comprising trimethylglycinamide groups: immobilization consequences for anion binding affinities. Tetrahedron. -2015. -Vol.71(15). -P.2267-2272

[27] Тукибаева А.С., Леска Б., Табиш Л. Сравнение реакции нуклеофильного замещения между 3-хлоралкилсиликсанов и аминов в различных условиях классического метода и с помощью MAS (микроволн синтез)// Известия НАН РК. Серия химии и технологии. –Алматы, 2015, 5 (413). -C.29-37

[28] Tukibayeva Ainur, Boguslawa Leska, Lukasz Tabisz, Radoslaw Pankiewicz, Marta Dobiebska, Izabela Nowak. The synthesis of new type of disiloxane anionic receptors comprising guanidinium and pyridinium moieties and theirs hybrid analogues// В сб трудов «ICITE-2015». – Шымкент, 2015. -C.142-146

#### REFERENCES

- [1] Zorky P.M., Lubnina I.E., *Vestnik Moskovskogo univ., Seria 2*, **1999**, 40, 5, 300-307 (in Rus.).
- [2] Len Zh - M. Supramolekulyarnaya chimia. Koncepcii I perspektivy. *Novosibirsk*, **1998**, 333 p. (in Rus.).
- [3] Stid D.V., Etvid D.L. Supramolekulyarnaya chimia, *Moskwa*, **2007**, 480 p. (in Rus.).
- [4] Pozharsky A.F., *Sorovsky obrazovatel'ny zhurnal*, **1997**, 9, 40-47(in Rus.).
- [5] Diadin Yi.A., *Sorovsky obrazovatel'ny zhurnal*, **2000**, 6, 5, 31-38(in Rus.).
- [6] Pu Q, Sun Q. *Analyst*. **1998**, 123, 239-243 (in Eng.).
- [7] Wang N, Liang X, Li Q, Liao Y, Shao S. *RSC Adv*, **2015**, 5, 15500-15506 (in Eng.).
- [8] Kittappa S, Cui M, Ramalingam M, Ibrahim S, Khim J, Yoon Y, et al., *PLoS ONE*, **2015**, 10(7): e0130253. doi:10.1371/journal.pone.0130253 (in Eng.).
- [9] Yongbeom S, Kyoungsoo K, Younjae J, Ryong R., *Microporous Mesoporous Mater.*, **2015**, 207, 156-162 (in Eng.).
- [10] Kubota LT, Gouvea F, Andrade AN, Milagres BG, Neto GDO., *Electrochim acta*, **1996**, 41(9), 1465-1469 (in Eng.).
- [11] Ikem V.O., Menner A., Bismarck A., *Angew Chem Int Ed*. **2008**, 47(43), 8277-8279 (in Eng.).
- [12] Shu X.Z., Nguyen S.C., He Y., Oba F., Zhang Q., Canlas C, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137(22), 7083-7086 (in Eng.).
- [13] Mirela-Fernanda Z., Alexandru M., Cazacu M., Shova S., Novitchi G., Train C., et al., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, 29, 4946-4956 (in Eng.).
- [14] Vlad A., Turta C., Cazacu M., Rusu E., Shova S., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 31, 5078 – 5084 (in Eng.).
- [15] Pivnenko M.N., Lehmann P., Komitov L., Coles H.J., *Liquid Crystals*, **2005**, 32(2), 173-181 (in Eng.).
- [16] Komitova L., Olsson N., Helgee B., *Applied Physics Letters*, **2006**, 89 (12), 12-19 (in Eng.).
- [17] Olssona N., Helgee B., Andersson G., Komitov L., *Liquid Crystals*, **2005**, 32 (9), 1139-1150 (in Eng.).
- [18] Sessler J.L., Geil Philip A., Chimia anionnykh receptorov, *Moskwa*, **2011**, 456 p. (in Rus.).
- [19] Jung H.J., Lee M.E., Lim C.Y., Paeng K., *Bulletin of the Korean Chemical Society*, **2005**, 26(1), 57-62 (in Eng.).
- [20] Soroceanu A., Cazacu M., Shova S., Turta C., Kozisek J., Gall M., Breza M., etc., *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2013**, 9, 1458-1474 (in Eng.).
- [21] Nguyen Q.T., Langevin D., Bahadori B., Callebert F., Schaetzel P., *Journal of Membrane Science*, **2007**, 299 (1–2), 73-82 (in Eng.).
- [22] Däschlein C., Bauer J.O., Strohmann C., *Angewandte Chemie International Edition*, **2009**, 48(43), 8074-8077 (in Eng.).
- [23] Houk R.J.T., Tobey S.L., Anslyn E.V. *Top Curr. Chem.*, **2005**, 255, 199-229 (in Eng.).
- [24] Fenelonov V.B. Vvedenie v fizicheskyu khimiui formirovaniu supramolekulyarnoi struktury adsorbentov i katalizatorov, *Novosibirsk*, **2002**, 414 p. (in Rus.).
- [25] Tabisz L., Pankiewicz R., Łęska B. *Tetrahedron Lett.*, **2014**, 55(47), 6416-6419 (in Eng.).
- [26] Tabisz L., Pankiewicz R., Rozwadowski Z., Łęska B., *Tetrahedron*, **2015**, 71(15), 2267-2272 (in Eng.).
- [27] Tukibayeva A., Leska B., Tabish L. *Izvestia NAN RK. Серия химии и технологий*, **2015**, 5 (413), 29-37 (in Rus.).
- [28] Tukibayeva A., Leska B., Tabisz L., Pankiewicz P., Dobiebska M., Nowak I., In book of conference «ICITE-2015», **2015**, 142-146 (in Eng.).

#### ҚУРАМЫНДА ГУАНИДИН ЖӘНЕ ПИРИДИН ФРАГМЕНТТЕРИ БАР ДИСИЛОКСАНДЫ АНИОНДЫ РЕЦЕПТОРЛАРДЫ СИНТЕЗДЕУ

**А. С. Тукибаева<sup>1</sup>, Л. Богуслава<sup>2</sup>, Л. Табиш<sup>2</sup>, А. Баевов<sup>3</sup>, Д. Сатыбалдықызы<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, Шымкент, Қазақстан,

<sup>2</sup>Познаньдағы Адама Мицкевич университеті, Польша, Қазақстан,

<sup>3</sup>Д. В. Сокольский атындағы ЖКЭИ, Алматы, Қазақстан,

<sup>4</sup>Академиялық инновациялық университет, Шымкент, Қазақстан

**Тірек сөздер:** кремнийорганикалық химия, дисилоксандар, анионды рецепторлар, гуанидин, пиридин.

**Аннотация.** Жұмыста силоксанды құруши қомегімен анионды рецепторлар алудың әртүрлі жолдары зерттелген. Өнімдердің мүмкін болған жоғары шығымдары мен қосымша реакцилардың жүруін тәмендетуғе қол жеткізілген және зерттеу жағдайлары қажетті нәтижелер алуда мүмкіндік жасап, алдын ала функционализацияланған силикагельді модификациялауға жағдай жасады. Бұл процесс беттік қабаты үлкен материалдар өндірісінде тиімді болмақ. Айттын жайт, бұл модификация көреткіштеріне сәйкес келетін кремнийорганикалық қосылыстардың шығымдарымен салыстыруға оңай болмайды; олар реагенттің артық мөлшеріне немесе қолданылған реакция ұзактығына қарамастан 40-60% аралығында тәмендейді. Соңдай-ақ, тағы да, Шифф негіздерін I1-I3 даярлау кезінде реакция ұзактығы 80 минуттан 10 минутқа микротолқынды синтез қомегімен реакция жүргізгенде тәменdedі. Шифф негіздері 100%-ға жуық шығыммен және жоғары тазалықпен алынды.

Поступила 03.12.2015г.