

I Всероссийская конференция
"ОРГАНИЧЕСКИЕ РАДИКАЛЫ:
ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ И
ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ"



СБОРНИК ТЕЗИСОВ

13 – 14 декабря 2021,
ИОХ РАН, г. Москва



НАУЧНЫЙ КОМИТЕТ

Алдошин С.М. академик РАН
Анаников В.П. академик РАН
Бучаченко А.Л. академик РАН
Егоров М.П. академик РАН
Еременко И.Л. академик РАН
Минкин В.И. академик РАН
Молин Ю.Н. академик РАН
Музафаров А.М. академик РАН
Овчаренко В.И. академик РАН
Сагдеев Р.З. академик РАН
Синяшин О.Г. академик РАН
Терентьев А.О. член-корр. РАН
Федюшкин И.Л. член-корр. РАН
Чарушин В.Н. академик РАН
Черкасов В.К. член-корр. РАН
Чупахин О.Н. академик РАН

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Сопредседатели:

Егоров М.П. академик РАН
Овчаренко В.И. академик РАН

Заместитель сопредседателей:

Третьяков Е.В. д.х.н.

Члены оргкомитета:

Виль В.А. к.х.н.
Крылов И.Б. к.х.н.
Мулина О.М. к.х.н.
Федюшин П.А. к.х.н.
Заякин И.А. асп.
Михайлова М.В. асп.
Серых А.А. лаб.

- **ИМПОРТНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТИВЫ**
- **ОСОБО ЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА**
- **РАСТВОРИТЕЛИ**
- **АНАЛИТИЧЕСКИЕ СТАНДАРТЫ**
- **РАСТВОРИТЕЛИ ДЛЯ ЯМР**
- **СО СКЛАДА В МОСКВЕ И ПОД ЗАКАЗ**

MERCK

Sigma-Aldrich®

Lab & Production Materials

TH.GEYER
SUPPORTING YOUR IDEAS



CARLO ERBA
REAGENTS

Supelco®
Analytical Products

SAFC®
Pharma & Biopharma Raw
Material Solutions

chemPUR
Ihr Partner für Chemie & Physik



Alfa Aesar

abcr

CHEM
IMPEX

Toronto Research Chemicals
products for innovative research



Все для Вашей лаборатории

ГАЛАХИМ

+7 (495) 151-01-50

andresyuk@gmail.com

www.galachem.ru



ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|-------------------------|----|
| ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ | 5 |
| КЛЮЧЕВЫЕ ДОКЛАДЫ | 10 |
| УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ | 20 |
| СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ | 37 |

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

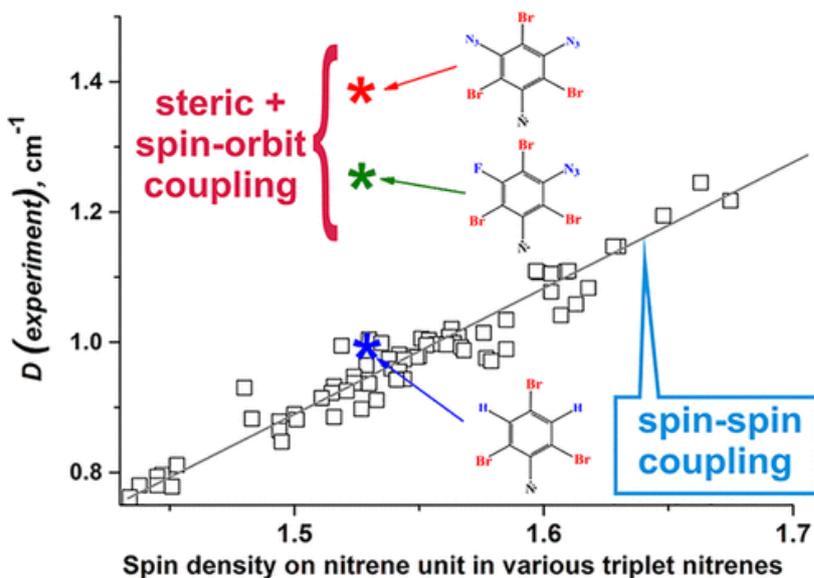
СПИН-ОРБИТАЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ВЫСОКОСПИНОВЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАДИКАЛАХ

А.В. Акимов, Д.В. Корчагин Е.Я. Мисочко

Институт Проблем Химической Физики, Черноголовка, Россия

E-mail: shura@icp.ac.ru

Рассмотрено влияние спин-орбитального взаимодействия на магнитные параметры высокоспиновых органических радикалов на примере нитренов и фосфиниденах.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№ 19-003-00644) в соответствии с программой ИПХФ РАН АААА-А19-119092390079-8

Список литературы:

1. *J. Phys. Chem. A* 2018, 122, 45, 8931–8937
2. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, 22, 27626-27631

ФОТОРЕДОКС-КАТАЛИЗ КАК МЕТОД ГЕНЕРАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ РАДИКАЛОВ

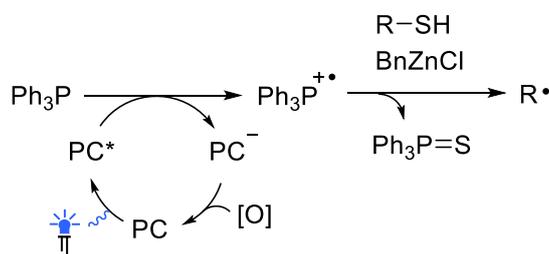
А.Д. Дильман, В.В. Левин, Л.И. Панферова, В.И. Супранович

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: dilman@ioc.ac.ru

Фоторедокс-катализ при воздействии видимого света является очень эффективным способом проведения гомолитических реакций. Доступность источников света в сочетании с простотой проведения эксперимента позволяет удобно проводить процессы, проходящие с участием свободных радикалов [1].

В нашей группе разработаны новые методы генерации радикальных интермедиатов в фотокаталитических условиях [2-5]. Например, предложен способ образования алкильных радикалов из тиолов. Реакция включает окисление трифелифосфина возбужденным фотокатализатором (PC) с образованием фосфинильного катион-радикала, который отрывает атом серы от тиола. Помимо разрыва связи углерод-гетероатом, фосфинильный катион радикал может присоединяться по двойной углерод-углеродной связи.



В докладе будут рассмотрены новые системы, которые выступают в качестве предшественников или перехватчиков радикальных частиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-13-00112.

Список литературы:

1. (a) L. Marzo, S. K. Pagire, O. Reiser and B. König, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 10034.
(b) C. K. Prier, D. A. Rankic and D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322.
2. V. I. Supranovich, V. V. Levin, V. A. Kokorekin and A. D. Dilman, *Adv. Synth. Cat.* **2021**, *363*, 2888.
3. A. L. Trifonov and A. D. Dilman, *Org. Lett.*, **2021**, *23*, 6977.
4. V. S. Kostromitin, A. A. Zemtsov, V. A. Kokorekin, V. V. Levin and A. D. Dilman, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 5219.
5. A. A. Zemtsov, S. S. Lunkov, V. V. Levin and A. D. Dilman, *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, 1007.

НОВЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ МАГНИТ

В. И. Овчаренко,^{1,2} А. Б. Шереметев,¹ К. В. Стриженко,¹ С. В. Фокин,² Г. В. Романенко,²
А. С. Богомяков,^{1,2} С. Е. Толстиков,^{1,2} В. А. Морозов,² М. А. Сыроешкин,¹ А. Я. Козменкова,¹
А. В. Лалов,¹ М. П. Егоров¹

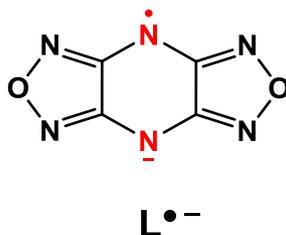
¹Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: ovcharenko@ioc.ac.ru

²Институт «Международный томографический центр» СО РАН

630090 Новосибирск, ул. Институтская 3а

Обсуждаются особенности методического подхода к синтезу парамагнитных органических солей $M(L^{\bullet-})(H_2O)_n$, где $L^{\bullet-}$ – анион-радикал дифуразанопиразина, а M – Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ или NH_4^+ . Проводится сравнительный анализ строения твёрдых фаз соединений. Отмечается, что при температуре ниже 4К для $Na(L^{\bullet-})(H_2O)_3$ воспроизводимо регистрируется объёмное магнитное упорядочение. Данная соль – первый пример органического магнита, обнаруженного среди энергетических материалов на основе фуразанов, конденсированных с пиразином. Необычный эффект выявило квантово-химическое исследование $M(L^{\bullet-})(H_2O)_n$: энергия обменного взаимодействия между соседними анион-радикалами чувствительна к перемещению в параллельных плоскостях одного $L^{\bullet-}$ относительно другого. “Ориентационно–энергетическая” карта обменных взаимодействий позволила объяснить разницу в магнитных свойствах $Na(L^{\bullet-})(H_2O)_3$ и других $M(L^{\bullet-})(H_2O)_n$ и понять, почему соли с другими щелочными металлами не обнаруживают объёмного магнитного упорядочения.



Работа выполнена в рамках соглашения 075-15-2020-803 между Минобрнауки России и ИОХ РАН.

**ОРГАНИЧЕСКИЕ O-, S- И C-ЦЕНТРИРОВАННЫЕ РАДИКАЛЫ:
НОВЫЕ СПОСОБЫ ГЕНЕРИРОВАНИЯ И НАПРАВЛЕНИЯ
ПРИМЕНЕНИЯ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ**

А. О. Терентьев, И. Б. Крылов, С. А. Павельев, О. В. Битюков, О. М. Мулина, В. А. Виль

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: terentev@ioc.ac.ru

В последние десятилетия наблюдается расцвет применения свободных радикалов в селективных процессах органического синтеза. Одной из причин возрастающего интереса к данной тематике является развитие новых удобных методов генерирования органических радикалов, позволяющих проводить реакции в мягких условиях без использования токсичных и дорогостоящих реагентов. Среди этих методов стоит особо упомянуть подходы, основанные на электрохимических процессах одноэлектронного переноса, а также фоторедокс-катализ при действии видимого света. Доклад посвящен разработке новых окислительных методов генерирования O-, S- и C-центрированных радикалов, а также их применению в процессах окислительного сочетания и селективной функционализации органических субстратов с активированными связями C-H и C=C. Разработанные методы позволяют в минимальное число стадий получать ценные продукты, труднодоступные для стандартных подходов органического синтеза.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 21-13-00205.

КЛЮЧЕВЫЕ ДОКЛАДЫ

2,3-НАФТАЛОЦИАНИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ – СТАБИЛЬНЫЕ π -РАДИКАЛЫ: СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Т. В. Дубинина,¹ М. М. Иванова,¹ А. А. Мазитов,² А. Д. Косов¹

¹МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет

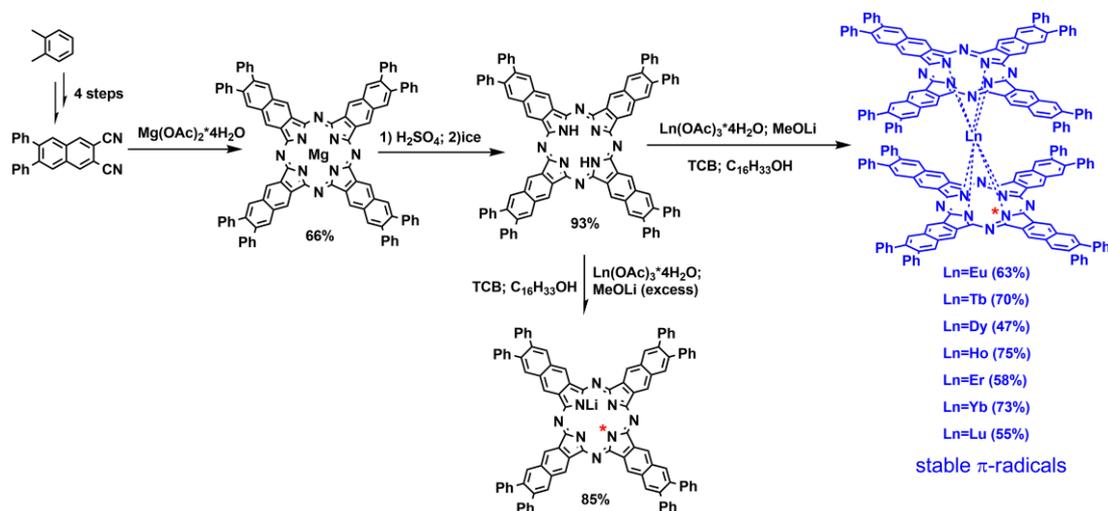
119991 Москва, Ленинские горы 1. E-mail: dubinina.t.vid@gmail.com

²ИПХФ РАН

142432, Московская обл., г. Черноголовка, проспект академика Семенова 1.

Координационные соединения фталоцианинов и их бензоаннелированных аналогов – 2,3-нафталоцианинов состава металл : лиганд 1:2 (сэндвичевый тип) представляют собой стабильные органические π -радикалы. Разработаны эффективные протоколы синтеза радикальной $[Pc^{2-}Ln^{3+}Pc^{*-}]$ и анионной $[Pc^{2-}Ln^{3+}Pc^{2-}]NOctyl_4^+$ формы фенил-замещенных 2,3-нафталоцианинов сэндвичевого типа. Показано, что в присутствии избытка основания на последней стадии синтеза образуется необычный радикальный нафталоцианин монолития.

Изучено влияние природы парамагнитного центрального лантанид-иона на оптические и магнитные свойства полученных соединений. С привлечением ЭПР спектроскопии в W диапазоне обнаружено взаимодействие между органическим π -радикалом и f -электронами парамагнитных лантанид-ионов.



Магнитные свойства полученных соединений исследовались с привлечением Superconducting Quantum Interference Device (SQUID) магнитометрии. По виду зависимостей мнимой и действительной части магнитной восприимчивости тербиевого комплекса при температурах ниже 2.15K в нем наблюдается медленная релаксация намагниченности в нулевом поле.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта МК-1056.2020.3.

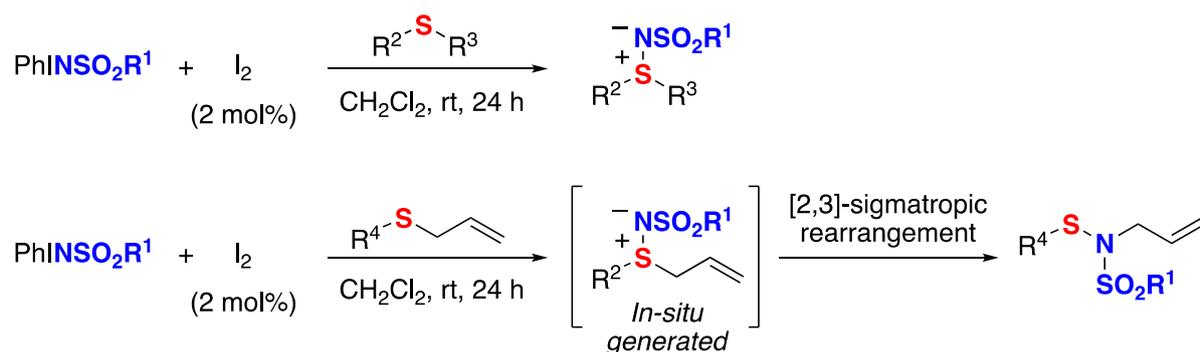
METAL-FREE TRANS IMINDATION REACTION USING IMINO- λ^3 -IODANE REAGENTS

Akira Yoshimura, Akio Saito, Pavel S. Postnikov and Mekhman S. Yusubov

Tomsk Polytechnic University

634050 Tomsk, Lenin avn. 30. E-mail: yoshimura@tpu.ru

Imino- λ^3 -iodanes are useful nitrene precursors and effective oxidants in the reactions with various organic substrates. Most of the known reactions using imino- λ^3 -iodanes have been carried out in the presence of transition metal catalysts, which require the generation of active metal-nitrenoid species in the reaction system. Recently, several research groups have carried out the aziridination of olefins, C-H amination of alkanes, and imidation of aldehydes using imino- λ^3 -iodanes under metal catalyst-free conditions. However, the reaction of imidation to sulfur with imino- λ^3 -iodanes under metal catalyst-free conditions is still unknown. Here, we report a new metal-free sulfonyl imino group transfer reaction to sulfides using iminoiodanes in the presence of catalytic amounts of iodine elements. This transfer reactions to various alkyl or aryl sulfides proceed at room temperature to afford the corresponding sulfonyl sulfilimines in low to high yields. The reaction of allyl sulfides under similar conditions leads to [2,3]-sigmatropic rearrangement to give the corresponding *N*-allylsulfenamides in moderate to good yields. For the study of the reaction mechanism, it is considered that the process of imidation from imino- λ^3 -iodane to sulfide under these conditions may include the radical steps within the reaction mechanism.



Supported by a research grant from Russian Science Foundation (RSF-21-73-20031).

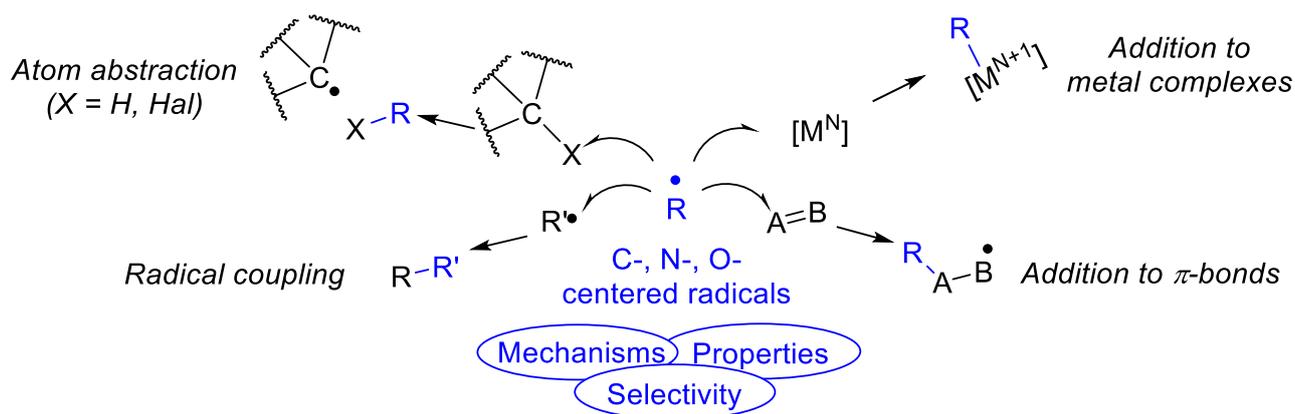
C-, N- и O-ЦЕНТРИРОВАННЫЕ РАДИКАЛЫ В СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДАХ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА: ЗАКОНОМЕРНОСТИ И ЗАГАДКИ

И.Б. Крылов, А.С. Будников, Е.Р. Лопатьева, С.А. Павельев, А.В. Ластовко, О.О. Сегидя, А.О. Терентьев

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: alsbudnikov@gmail.com

В последние годы в области органического синтеза наблюдается ярко выраженный рост числа работ, в которых в качестве ключевых интермедиатов выступают свободные радикалы. С одной стороны, развитие селективных свободнорадикальных реакций стимулируется тем, что они гармонично дополняют существующий арсенал методов на основе ионных механизмов, позволяя осуществлять как раз те превращения, которые представляются затруднительными без использования радикалов. С другой стороны, существенно расширились подходы к генерации свободных радикалов, такие как одноэлектронный перенос в электрохимической ячейке и фоторедокс-катализ, разработаны новые редокс-активные реагенты (предшественники свободных радикалов) и окислительно-восстановительные системы. Помимо C-радикалов, широкое применение в создании связей C-C и C-Гетероатом находят O- и N-центрированные радикалы. В докладе на примере работ коллектива и других авторов рассмотрены закономерности изменения селективности процессов с участием C-, O- и N-центрированных радикалов в зависимости от их структуры, доступные подходы и трудности в изучении свойств этих интермедиатов.



Работа ведется при финансовой поддержке гранта РФФ 21-13-00205.

ЭЛЕКТРО- И ФОТОХИМИЧЕСКАЯ ГЕНЕРАЦИЯ СУЛЬФОНИЛ РАДИКАЛОВ И РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО СОЧЕТАНИЯ С ИХ УЧАСТИЕМ

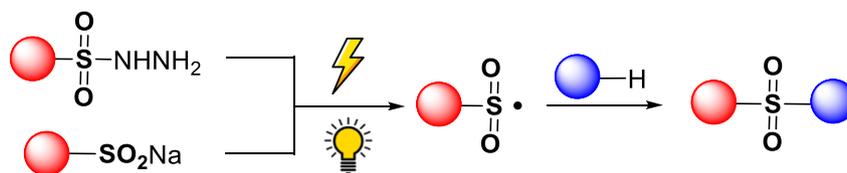
О.М. Мулина, М.М. Доронин, А.О. Терентьев

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: mulya@ioc.ac.ru

Сера-центрированные сульфонил радикалы были открыты в начале прошлого столетия, однако особенно интенсивно их химические свойства исследуются в последние годы [1]. Это обусловлено разработкой эффективных подходов к их генерации в окислительных условиях из доступных субстратов — солей сульфоновых кислот и сульфонилгидразидов — и высокой селективности процессов с их участием, не сопровождающихся рекомбинацией и фрагментацией этих радикалов [2].

В рамках настоящего исследования был разработан ряд методов окислительной функционализации различных классов органических соединений с образованием связей углерод-сера и сера-гетероатом с использованием сульфидов натрия и сульфонилгидразидов в качестве источников сульфонил радикалов. Образование радикалов осуществлялось под действием электрического тока [3], а также системы фотокатализатор/видимый свет [4].



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 21-13-00205).

Список литературы:

1. Freeman, F.; Keindl, M. C. *Sulfur Rep.* **2007**, *4*, 231.
2. Mulina, O. M.; Plovaisky, A. I.; Parshin, V. D.; Terent'ev, A. O.; *Adv. Synth. Catal.* **2020**, *362*, 4579
3. Mulina, O. M.; Zhironkina, N. V.; Paveliev, S. A.; Demchuk, D. V.; Terent'ev, A. O. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 1818
4. Mulina, O. M.; Plovaisky, A. I.; Opatz, T.; Terent'ev, A. O. *Tetrahedron Lett.* **2021**, *64*, 152737

ГЕТЕРОСПИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ Ni(II) И Fe(II) НА ОСНОВЕ РЕДОКС-АКТИВНЫХ ДИИМИНОВЫХ ЛИГАНДОВ

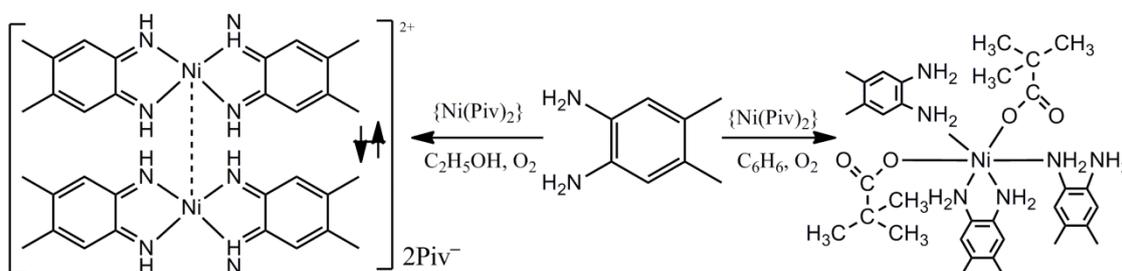
С. А. Николаевский, Д. С. Ямбулатов, А. А. Сидоров, М. А. Кискин, И. Л. Еременко

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 31. E-mail: sanikol@igic.ru

В докладе будут представлены результаты исследования реакционной способности 4,5-диметил-1,2-фенилендиамина (H_2L) по отношению к комплексу $[Ni(Piv)_2]_n$, а также 1,2-бис-[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтена (dpp-BIAN) по отношению к FeI_2 .

Показано, что взаимодействие H_2L с $[Ni(Piv)_2]_n$ в этаноле в присутствии кислорода воздуха приводит к трансформации лиганда в дииминосемихиноновую π -радикальную форму с последующим формированием диамагнитного соединения $[Ni(IVQ)_2]_2(Piv)_2$ (IVQ-дииминобензохинон) кластерного типа со слабым взаимодействием металл-металл ($Ni...Ni$ 2.81 Å). В то же время, замена растворителя с этанола на бензол приводит к образованию нейтрального аминокомплекса $[NiL_3(Piv)_2]$.



Реакция dpp-BIAN и иодида железа(II) в ацетонитриле привела к новому комплексу $[(dpp-BIAN)Fe^{II}I_2]$ [1]. Продуктом двухэлектронного восстановления комплекса $[(dpp-BIAN)Fe^{II}I_2]$ в растворе CH_2Cl_2 по данным комбинированного исследования методами ЭПР и ЦВА является парамагнитный гетероспиновый комплекс $[(dpp-BIAN)^{\cdot-}Fe^I]$.

В докладе будут представлены результаты по синтезу, исследованию строения, магнитных и редокс-свойств указанных выше и родственных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 19-13-00436.

Список литературы:

1. Yambulato, D. S.; Nikolaevskii, S. A.; Kiskin, M. A.; Kholin, K. V.; Khrižanforov, M. N.; Budnikova, Yu. G.; Babeshkin, K. A.; Efimov, N. N.; Goloveshkin, A. S.; Imshennik, V. K.; Maksimov, Yu. V.; Kadilenko, E. M.; Gritsan, N. P.; Eremenko, I. L. *Molecules*. **2021**, *26*, 2998.

ДЕТАЛЬНЫЙ МЕХАНИЗМ ИНГИБИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ В ГОМО- И ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССАХ ОКИСЛЕНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Е.М. Плисс

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова.

150003, Ярославль, ул. Советская, 14; pliss@uniyar.ac.ru

Антиоксидантная активность нитроксильных радикалов ($>NO^*$) при радикально-цепном окислении непредельных соединений включает в себя реакции, протекающие как в органической среде (липиды клеточной мембраны), так и в водной среде (цитоплазма), а также процессы перехода между фазами. Термодинамика и кинетика ингибирующего действия различных $>NO^*$ интенсивно изучается как на примере окисления углеводов и функциональных соединений, так и для производных полиненасыщенных жирных кислот (моделей липидов клеточных мембран), однако многие детали механизма до настоящего времени остаются дискуссионными [1–4]. В большинстве случаев пероксирадикалы углеводов (RO_2^*) проявляют себя только как окислители [1]. Двойственная реакционная способность (проявление окислительно-восстановительных свойств) свойственна *a priori* только RO_2^* , имеющим подвижный атом водорода: это HO_2^* , $>CH(OH)O_2^*$, $>CH-CH(OO^*)N<$ [1 - 3]. В последнее десятилетие при исследовании процессов ингибированного нитроксильными радикалами окисления ряда классов непредельных соединений обнаружилось, что эти принципы не являются универсальными [1 - 4]. Изучение данных процессов представляется актуальным, особенно с учетом роли гидропероксильных радикалов (HO_2^*) в процессах передачи и обрыва цепей окисления [4], в частности, взаимодействие HO_2^* и $>NO^*$ приводит к каталитическому обрыву [2,3].

В докладе обсуждаются новые результаты, полученные в этой области, и рассматриваются пути к созданию антиоксидантов нового поколения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (Грант № 20-13-00148).

1. Pliss E., Tikhonov I., Rusakov A. In: Kokorin A.I. (ed) Nitroxides – Theory, Experiment and Applications. Rijeka: InTech, 2012. Ch. 9, P. 263
2. Baschieri A., Valgimigli L., Gabbanini S., DiLabio G., Romero-Montalvo E., Amorati R. J. Am. Chem. Soc. 2018, 140, 10354.
3. Pliss E.M., Soloviev M.E., Sen' V.D., Pliss R.E., Sirik A.V., Tikhonov I.V. Reaction Kin. Mech. Cat. 2021, 132, 617.
4. E.M.Pliss., M.E.Soloviev., D.V.Loshadkin., S.V.Molodochkina., O.T.Kasaikina. Phys. Lipids. 2021. V. 237.

ПЛАЗМОН-ИНИЦИРУЕМЫЙ ГОМОЛИЗ ДЛЯ ГЕНЕРАЦИИ РАДИКАЛОВ

П.С. Постников¹, О.А. Гусельникова¹, Д.Е. Воткина¹, П.В. Петунин¹, Е.В. Третьяков², G. Audran³, S.R.A. Marque³.

¹Томский политехнический университет, 634050 Томск, пр. Ленина 30, E-mail: petuninpavel@tpu.ru

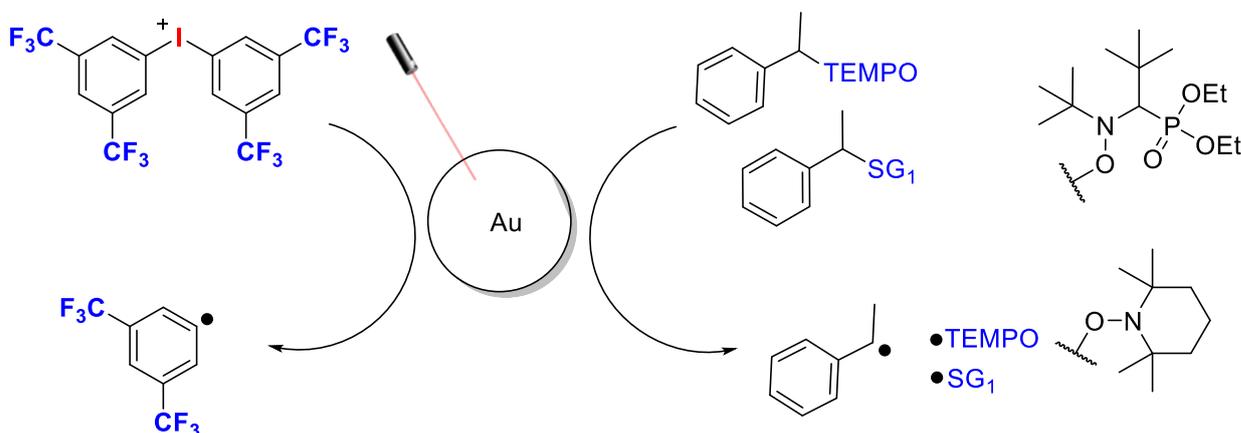
²Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, 119991 Москва, пр. Ленинский 47.

³Aix Marseille University, CNRS, UMR 7273, Case 551, Avenue Escadrille Normandie-Niemen, 13397 Marseille Cedex 20, France.

Одним из важнейших вопросов современной химической науки является поиск новых стимулов для инициирования трансформаций органических веществ. Одним из новых трендов в данном направлении стала плазменная активация органических молекул, где в роли инициатора органической реакции выступает возбуждающийся на поверхности наноматериалов плазмон. Тем не менее, установление механизма плазмон-катализируемых превращений представляет собой особенно важную задачу, решение которой, в перспективе, позволит разработать целый ряд «зеленых» процессов трансформации органических молекул.

Особую роль химии плазмона играют реакции гомолиза связей С-гетероатом, приводящие к образованию активных радикальных частиц. Данные реакции способны не только привести к созданию ряда полезных материалов, но и существенно продвинуться в понимании фундаментальных аспектов взаимодействия плазмона с органическими молекулами.

В рамках исследований нашей рабочей группы нами были разработаны методы генерации арильных радикалов из иодониевых солей, стабильных нитроксидов и алкильных радикалов из алкоксиаминов, а также предложены методы нитроксид-опосредованной контролируемой полимеризации на поверхности плазмон-активных материалов.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №20-73-00236.

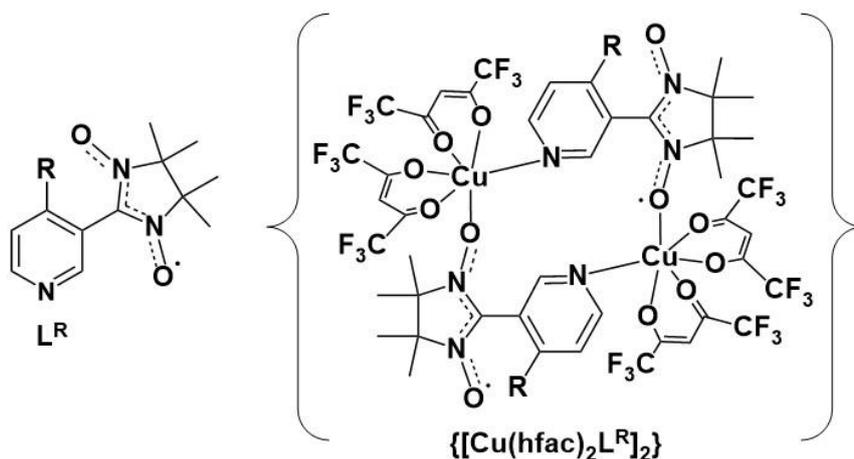
ПИРИДИЛ-ЗАМЕЩЕННЫЕ НИТРОКСИЛЫ В ДИЗАЙНЕ МАГНИТОАКТИВНЫХ СИСТЕМ

С. Е. Толстиков, А. Э. Колесников, К. А. Смирнова, А. С. Богомяков, Г. А. Летягин,
С. В. Туманов, Г. В. Романенко, С. Л. Вебер, М. В. Федин, В. И. Овчаренко
Международный томографический центр СО РАН, г. Новосибирск
630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3А. E-mail: tse@tomo.nsc.ru

Гетероспиновые соединения на основе комплексов $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с нитроксильными радикалами, проявляющие термически- и светоиндуцируемые спиновые переходы, привлекают значительное внимание в области молекулярного магнетизма.

Мы синтезировали широкий ряд пиридин-3-ил-замещенных 2-имидазолин-1-оксидов с заместителями разного типа в четвертом положении пиридинового цикла и ввели их в реакцию с $\text{Cu}(\text{hfac})_2$. Это дало большое разнообразие молекулярных и полимерно-цепочечных гетероспиновых комплексов, обладающих аналогичным для всех соединений димерным циклическим фрагментом $\{[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}]_2\}$.

Обнаружено, что термически индуцированные структурные перестройки в $\{[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}]_2\}$ чувствительны к заместителю в четвертом положении пиридинового цикла, что предопределяет чрезвычайно разнообразное магнитное поведение гетероспиновых соединений.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект 18-13-00380).

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ С АЛКОКСИАМИНАМИ – МЕТОД УПРАВЛЕНИЯ КОНТРОЛИРУЕМОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ

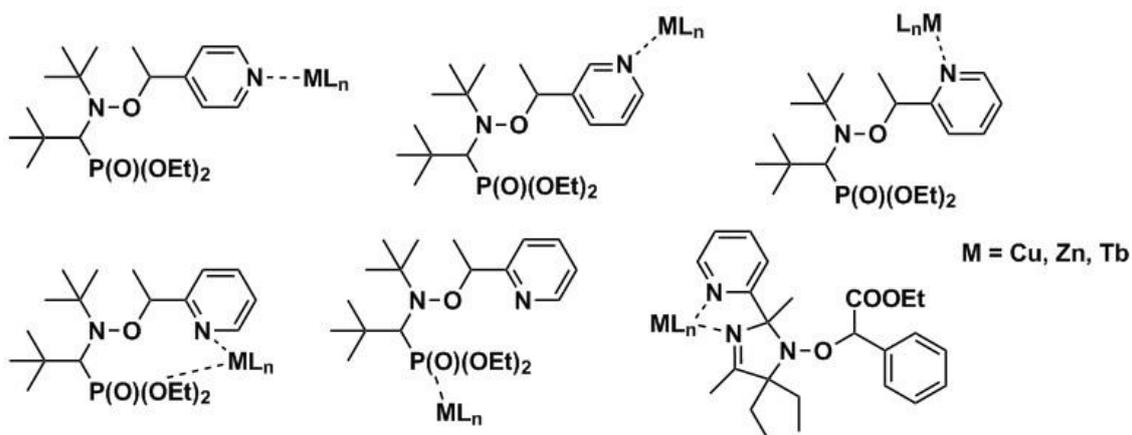
Е. В. Третьяков, S. R. A. Marque, G. Audran, E. Г. Багрянская, И. Ю. Багрянская,
М. В. Еделева, Д. Пархоменко, С. Живетьева

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

Aix Marseille Univ, Avenue Escadrille Normandie-Niemen, 13397 Marseille Cedex 20 France

Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН

Контролируемая радикальная полимеризация зарекомендовала себя эффективным методом синтеза полимеров разнообразного строения и состава с узким молекулярно-массовым распределением. Инициаторами и контролирующими агентами полимеризации данного типа могут служить алкоксиамины за счет способности подвергаться гомолитическому расщеплению по связи C–ON с образованием нитроксильного и C-центрированного радикала. В ходе настоящего исследования предложен подход, позволяющий в широких пределах изменять реакционную способность алкоксиаминов, заключающийся в комплексообразовании последних ионами переходных металлов.



Список литературы:

1. Audran, G.; Bagryanskaya, E.; Bagryanskaya, I.; Brémond, P.; Edeleva, M.; Marque, S. R. A.; Parkhomenko, D.; Tretyakov, E.; Zhivetyeva, S. *Inorg. Chem. Front.* **2016**, *3*, 1464.
2. Audran, G.; Bagryanskaya, E.; Bagryanskaya, I.; Edeleva, M.; Marque, S. R. A.; Parkhomenko, D.; Tretyakov, E.; Zhivetyeva, S. *ChemistrySelect* **2017**, *2*, 3584.
3. Audran, G.; Bagryanskaya, E. G.; Bagryanskaya, I. Yu.; Edeleva, M.; Kaletina, P.; Marque, S. R.A.; Parkhomenko, D.; Tretyakov, E. V.; Zhivetyeva, S. I. *Inorg. Chem. Commun.* **2018**, *91*, 5.
4. Audran, G.; Bagryanskaya, E.; Edeleva, M.; Marque, S. R. A.; Parkhomenko, D.; Tretyakov, E.; Zhivetyeva, S. *Aust. J. Chem.* **2018**, *71*, 334.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

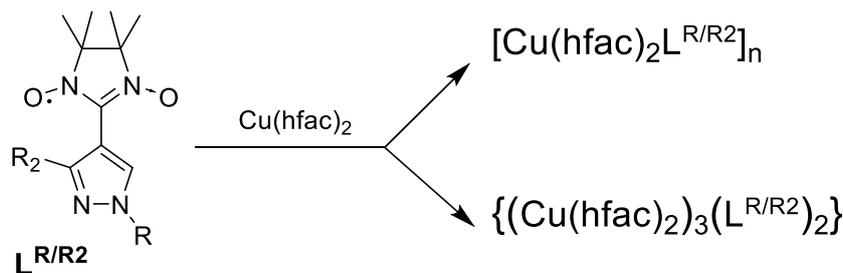
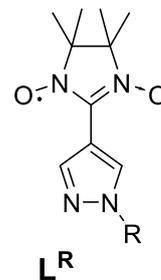
ДИАЛКИЛ-ЗАМЕЩЕННЫЕ ПИРАЗОЛИЛНИТРОКСИЛЫ В ДИЗАЙНЕ МАГНИТНОАКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

А. С. Богомяков, Э. Т. Чубакова, С.В. Фокин, Г.В. Романенко, В.И. Овчаренко

Институт "Международный Томографический центр" СО РАН

630090 Новосибирск, ул. Институтская. За. E-mail: bus@tomo.nsc.ru

Комплексы $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с пиразолил-замещенными нитронилнитроксильными радикалами L^{R} относятся к классу "дышащих кристаллов", для которых обнаружены магнитно-структурные переходы, индуцируемые внешним воздействием. Размер и положение алкильного заместителя R в пиразольном цикле L^{R} определяют температуру и характер магнитно-структурных переходов. В данной работе представлены результаты исследования комплексов $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с диалкил-замещенными пиразолилнитроксильными $\text{L}^{\text{R/R2}}$.



Проведенное исследование показало, что введение в пиразольный цикл второго заместителя R_2 приводит не только к получению новых соединений, проявляющих магнитно-структурные фазовые переходы, но и необычным эффектам, таким как обратимые твердофазные реакции полимеризации/деполимеризации, обнаруженные для 1D комплексов $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с $\text{L}^{\text{Me/Et}}$ и $\text{L}^{\text{Et/Me}}$ [1,2].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 17-13-01022.

Список литературы:

1. Ovcharenko, V.I. et al., *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 5853–5861.
2. Романенко Г.В. и др. *ЖСХ* **2022**, *63*, №1.

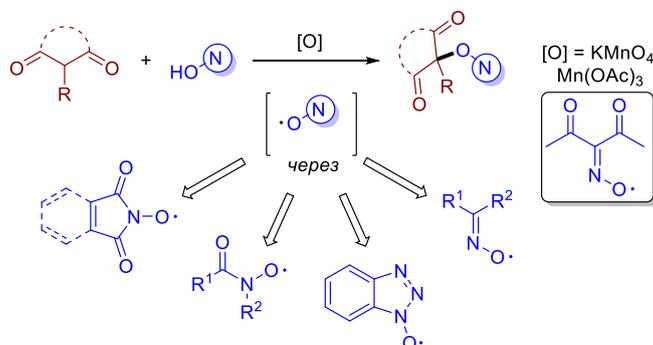
ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ β -ДИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ *N*-ОКСИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ

А.С. Будников, И.Б. Крылов, С.А. Павельев, А.В. Ластовко, О.О. Сегиди, А.О. Терентьев

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: alsbudnikov@gmail.com

Одной из новых тенденций в окислительной функционализации органических соединений является применение свободных радикалов [1]. Окислительное С–О сочетание с участием *N*-гидроксисоединений в качестве О-компоненты представляет собой одну из наиболее эффективных и универсальных стратегий введения в органические субстраты фрагмента гидроксилamina [2].



В настоящей работе впервые осуществлено окислительное С–О сочетание гетероциклических С–Н кислот, таких как барбитуровые кислоты и кислоты Мельдрума, с использованием *N*-оксильных радикалов различной природы. Продемонстрировано, что сочетание может также протекать в безметалльном варианте с использованием стабильного диацетилиминоксильного радикала, который выступает одновременно в роли окислителя и О-реагента [3]. Было обнаружено, что диацетилиминоксил может эффективно вступать в С–О сочетание с ациклическими β -дикарбонильными соединениями и дикетонатами металлов [4].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 21-13-00205.

Список литературы:

1. S. Z. Zard, *Org. Lett.*, **2017**, *19*, 1257–1269.
2. I. B. Krylov et al, *Beilstein J. Org. Chem.*, **2020**, *16*, 1234–1276.
3. I. B. Krylov, S. A. Paveliev, A. S. Budnikov, O.O. Segida, V.M. Merkulova, V.A. Vil', A.O. Terent'ev, *Synthesis*, **2021**, *53*, DOI: 10.1055/a-1643-7642.
4. A.S. Budnikov, I. B. Krylov, A.V. Lastovko, S.A. Paveliev, A.R. Romanenko, G.I. Nikishin, A.O. Terent'ev, *Org. Biomol. Chem.*, **2021**, *19*, 7581-7586.

БИС-МЕТАЛЛАТРАНЫ: НОВЫЙ КЛАСС 5С,6Е-СОЕДИНЕНИЙ С ВЫСОКОУСТОЙЧИВЫМИ КАТИОН-РАДИКАЛАМИ

Д. М. Вахрушева,^{1,2} Ю. Ван,³ В. Романов,⁴ И. В. Крылова,¹ Б. Н. Манкаев,² А. Я. Акыева,¹
Е. Н. Николаевская,¹ М. Е. Миняев,¹ М. А. Сыроешкин,¹ М. П. Егоров,¹ В. В. Жуйков³

¹ Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: syroeshkin@ioc.ac.ru

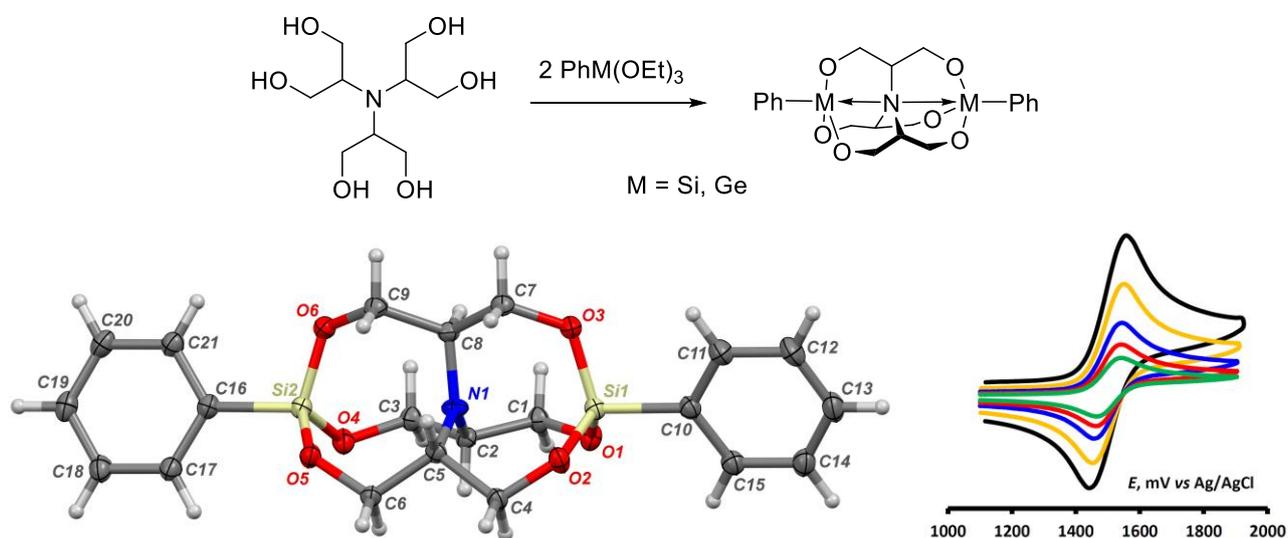
² Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,

Высший химический колледж РАН, Москва, Россия

³ University of Rennes, UMR CNRS 6226, ISCR, Rennes, France. E-mail: vjouikov@univ-rennes1.fr

⁴ Latvian Institute of Organic Synthesis, Aizkraukles 21, Riga, Latvia

Атраны – это класс трициклических металлоорганических соединений, содержащих внутримолекулярную донорно-акцепторную между азотом и гетероатомом. Наибольшее распространение получили производные элементов 14-й группы – соответствующие сила-, герма- и станнатраны. Много лет они привлекают внимание с точки зрения их биологической активности, и, в не меньшей мере, особенностей редокс-свойств, связанных со спецификой электронного строения осевой 3с,4е-связи.



В данном докладе будет представлено сообщение о впервые полученных бис-металлатранах – соединениях, в которых центральный атом азота вступает во взаимодействие с двумя атомами кремния или германия с образованием 5с,6е-связи С–М←N→М–С. Структурная характеристика показывает полностью линейный характер этой связи, а также то, что центральный атом азота имеет нетипичное для аминов планарное окружение. Нахождение азота в бис-атрановой «клетке» приводит к тому, что при их одноэлектронном окислении образуются исключительно устойчивые катион-радикалы.

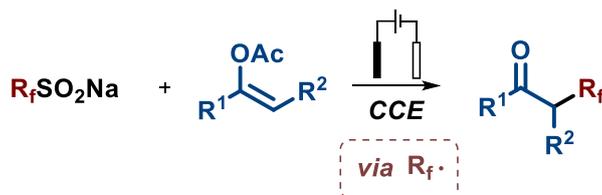
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ФТОРИРОВАННЫХ КЕТОНОВ

В.А. Виль, А.И. Иловайский, А.О. Терентьев

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: vil@ioc.ac.ru

В последнее десятилетие процессам радикального фторалкилирования уделяется все больше внимания в химии фторорганических соединений [1]. Основное преимущество радикальных реакций состоит в том, что они позволяют вводить фторированные группы в более широкий круг субстратов, для которых создание соответствующих карбоанионных или карбокатионных центров невозможно. Среди реагентов для радикального перфторалкилирования соли сульфоновых кислот, например, реагент Лангуа ($\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Na}$), представляются наиболее перспективными благодаря их стабильности, удобству экспериментальных процедур, коммерческой доступности и способности генерировать R_f радикал под действием различных окислителей.



Разработан электрохимический синтез фторированных кетонов из енолацетатов и $\text{R}_f\text{SO}_2\text{Na}$ в неразделенной электрохимической ячейке в гальваностатическом режиме [2]. Электросинтез протекает через образование перфторалкильного радикала из перфторалкилсульфината натрия с последующим присоединением к енолацетату и превращением образовавшегося С-радикала во фторированный кетон. Метод применим к широкому спектру енолацетатов и приводит к желаемым продуктам с выходами от 20 до 85%.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 21-13-00205).

Список литературы:

1. A. A. Studer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 8950–8958.
2. V. A. Vil', V. M. Merkulova, A. I. Plovaisky, S. A. Paveliev, G. I. Nikishin, A. O. Terent'ev, *Org. Lett.* **2021**, *23*, *13*, 5107–5112.

ТРАНСФОРМАЦИИ ГЕТЕРОСПИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ

И. В. Голомолзина, С.Е. Толстикова, Г.В. Романенко,

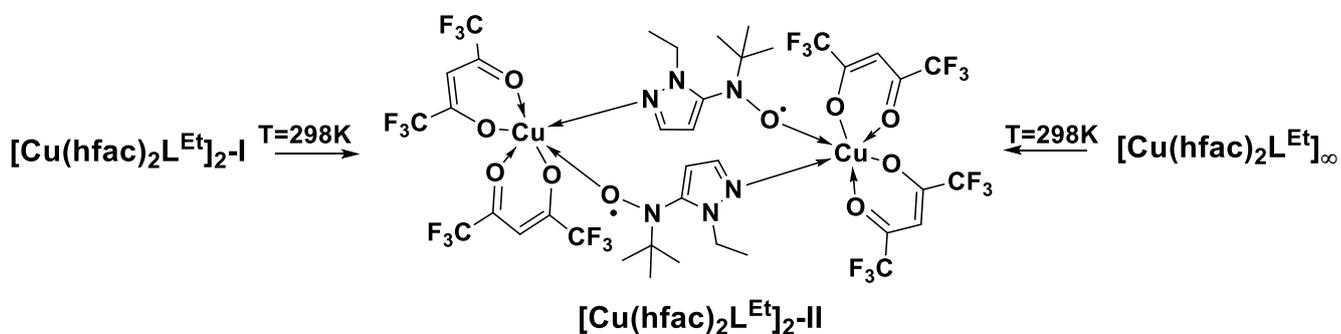
Г.А. Летагин, А.С. Богомяков, В.И. Овчаренко

Международный томографический центр СО РАН, г. Новосибирск

630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3А. E-mail: i.golomolzina@tomo.nsc.ru

Стереохимическая нежесткость гетероспиновых комплексов Cu(II) с нитроксильными радикалами обуславливает разнообразие магнитноструктурных корреляций, присущих их природе. Она проявилась при синтезе и исследовании комплексов Cu(hfac)₂ с 1-R-5-(N-трет-бутил-N-оксиамино)пиразолами (**L^R**) (R = Me, Et, nPr, iPr, nBu), выделенных в виде индивидуальных изомерных продуктов. Особое внимание привлекли комплексы с нитроксилами **L^{Et}** и **L^{nPr}**, продемонстрировавшие склонность к химической и механической трансформации. В зависимости от условий проведения реакций были получены цепочно-полимерные [Cu(hfac)₂L^R]_∞ и циклические димеры [Cu(hfac)₂L^R]₂-I и [Cu(hfac)₂L^R]₂-II.

[Cu(hfac)₂L^{Et}]_∞ и [Cu(hfac)₂L^{Et}]₂-I при комнатной температуре претерпевают самопроизвольное необратимое твердофазное превращение в [Cu(hfac)₂L^{Et}]₂-II. [Cu(hfac)₂L^{nPr}]₂-I при нагревании превращается в [Cu(hfac)₂L^{nPr}«O»], содержащий продукт его превращения - пиразолоновый диамагнитный лиганд **L^{nPr}«O»**.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект 18-13-00380).

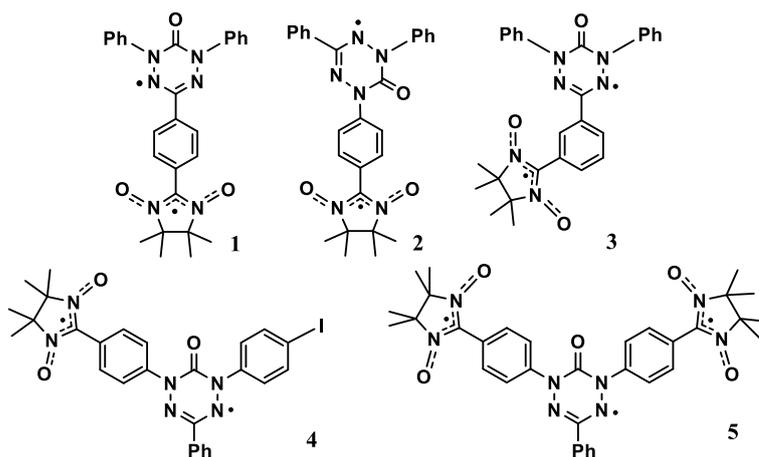
ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ СЕРИИ НОВЫХ СМЕШАННЫХ ВЕРДАЗИЛ-НИТРОНИЛ-НИТРОКСИЛЬНЫХ ДИ- И ТРИРАДИКАЛОВ

Д.Е. Горбунов^{*†}, Н.П. Грицан^{*}, Е.В. Третьяков[†]

^{*} *Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН
630090 Новосибирск, ул. Институтская, 3 E-mail: gorbunov@kinetics.nsc.ru*

[†] *Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН
119991 Москва, Ленинский просп. 47.*

Органические ди- и полирадикалы представляют большой интерес как строительные блоки молекулярных магнетиков, среди которых особенно интересны молекулярные ферромагнетики. Макроскопические магнитные свойства молекулярных магнитных материалов определяются обменными взаимодействиями отдельных магнитных центров. Для кристаллов ди- и трирадикалов – это внутримолекулярные (между радикальными фрагментами ди(три)радикалов) и межмолекулярные взаимодействия.



Извлечение информации об обменных взаимодействиях из экспериментальной температурной зависимости магнитной восприимчивости, $\chi(T)$, опосредовано магнитной моделью. Выбрать правильную магнитную модель можно на основе квантовохимических расчетов параметров обменных взаимодействий. Для серии недавно синтезированных ди- и трирадикалов (**1** – **5**) параметры внутри- и межмолекулярных обменных взаимодействий рассчитаны высокоуровневыми методами (CASSCF/NEVPT2). Полученные данные были использованы для аппроксимации $\chi(T) \times T$ зависимостей с помощью специально разработанной программы. Впервые удалось предсказать теоретически и подтвердить экспериментально для **2** и **3** магнитный мотив в виде ферромагнитно-связанных цепочек триплетных дирадикалов. В случае трирадикала **5** магнитный мотив очень сложен, поэтому аппроксимация экспериментальных данных проведена в рамках модели среднего поля.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №21-73-20079

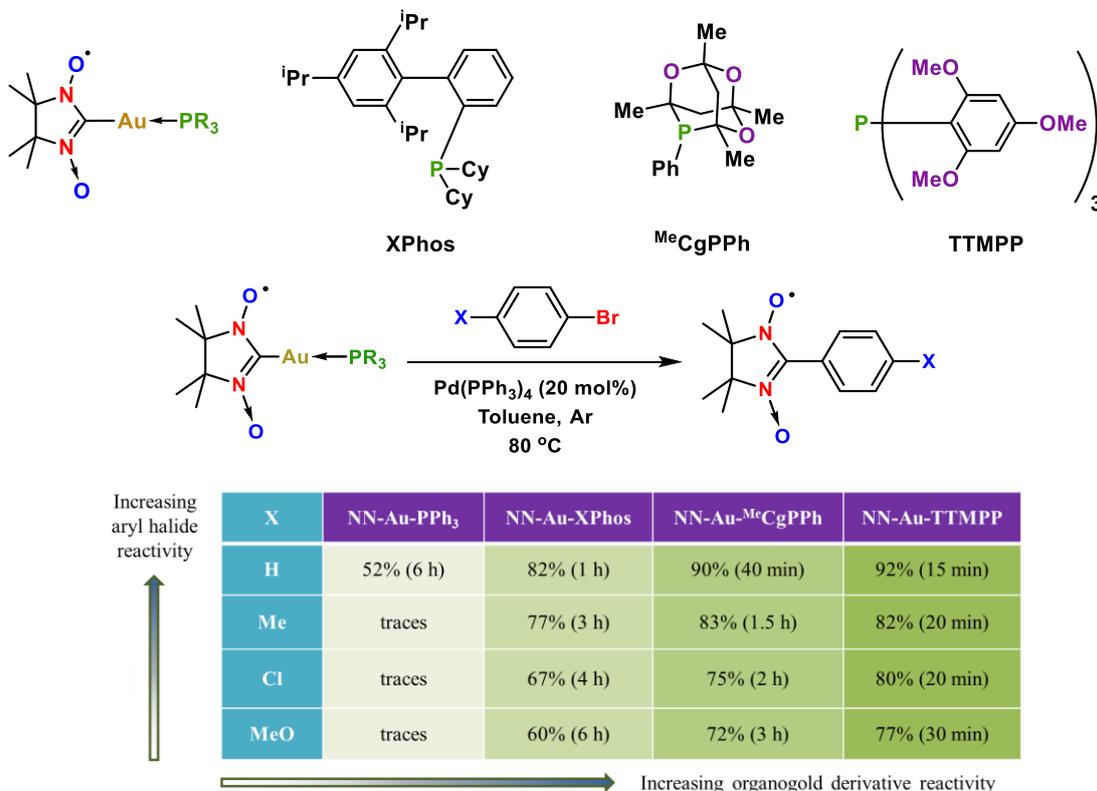
ЗОЛОТООРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ НИТРОНИЛНИТРОКСИЛА – КЛЮЧЕВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НИТРОНИЛНИТРОКСИЛОВ ИЗ АРИЛБРОМИДОВ

И. А. Заякин, Е. В. Третьяков

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: zavnc3@gmail.com

Золотоорганические производные нитронилнитроксила (NN-Au-PR₃) – уникальные стабильные парамагнитные соединения, ключевой особенностью которых служит способность вступать в Pd(0)-катализируемые реакции кросс-сочетания с образованием арил(гетарил)замещенных нитронилнитроксилов. Однако, все известные к настоящему моменту комплексы обладали низкой активностью в реакциях с арил(гетарил)бромидами [1, 2]. В ходе систематического поиска нами были синтезированы и охарактеризованы новые производные NN-Au-PR₃ (PR₃ = XPhos, MeCgPPh, TTMPP), проявляющие высокую реакционную способность в отношении арилбромидов, что впервые открывает путь к ранее недоступным функционально-замещенным нитронилнитроксилам.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ (проект № 21-73-20079).

Список литературы:

1. Tanimoto R., Suzuki S., Kozaki M., Okada K. *Chem. Lett.*, **2014**, 43, 678.
2. Zayakin I., Bagryanskaya I., Stass D., Kazantsev M., Tretyakov E. *Crystals*, **2020**, 10, 770.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ 2,4,6,8-ТЕТРА-ТРЕТ-БУТИЛФЕНОКСАЗИН-1-ОНА И ПАРАМАГНИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ОЛОВА(IV) НА ЕГО ОСНОВЕ

О.С. Лизякина¹, К.В. Арсеньева², М.Г. Чегерев³, Л.Б. Ваганова¹,
А.В. Пискунов², Д.Ф. Гришин¹

¹ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603950 Нижний Новгород, просп. Гагарина, 23/5. E-mail: oksana.94.02@mail.ru

² Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева,
603950 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49.

³ Институт физической и органической химии ЮФУ,
344090 Ростов-на-Дону, просп. Стачки, 194/2.

o-Иминосемихинолятные комплексы олова(IV) и *N*-арил-*o*-бензохинонимины позволяют проводить полимеризацию ряда виниловых мономеров в режиме обратимого ингибирования [1-2].

Целью работы явилось изучение влияния феноксазинона **1** и комплексов **2-3** на процесс полимеризации стирола (СТ), инициируемый динитрилом азоизомасляной кислоты (ДАК) при 70-110°C.

Установлено, что **1** в эквимольном соотношении с ДАК способствует снижению и общей скорости процесса, и предельной степени превращения СТ (до 60-70%). Зависимости среднечисленной молекулярной массы (M_n) полиСТ от конверсии имеют линейный вид, однако коэффициенты полидисперсности (\bar{D}) довольно высокие 2.0-2.2.

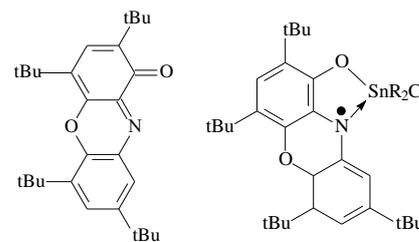
Введение **2** или **3** в аналогичных условиях также приводит к снижению скорости полимеризации СТ, инициируемой ДАК, и автополимеризации СТ. При этом наблюдается линейный рост M_n полиСТ с увеличением конверсии во всем исследуемом интервале температур. \bar{D} образцов имеют значения 1.2-1.3 и 1.5-1.7 в присутствии **2** и **3**, соответственно.

Образцы полиСТ, полученные в присутствии **1-3**, способны к реиницированию полимеризации СТ. При использовании **2** \bar{D} пост-полимеров не превышает значение 1.2.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №20-03-00150).

Список литературы:

1. Гришин Д.Ф. и др.; Доклады АН, **2012**, 447, 634.
2. Ваганова Л.Б. и др.; Высокомолекулярные соединения, **2017**, 59Б, 326.



НОВЫЕ ФЛУОРЕСЦИРУЮЩИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ОЛОВА С РЕДОКС-АКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ

М. О. Маркова,^{1,2} И. В. Крылова,¹ А. Я. Акыева,¹ Л. Д. Лабудская,^{1,3}

М. Е. Миняев,¹ М. П. Егоров,¹ М. А. Сыроешкин¹

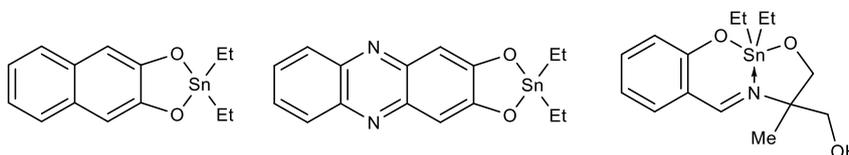
¹ *Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН*

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: syroeshkin@ioc.ac.ru

² *Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева*

³ *Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова*

Известно, что координационные производные олова с редокс-активными лигандами могут быть использованы в светоизлучающих устройства [1], солнечных батареях [2], для биовизуализации раковых клеток [3] и пр.



В данном выступлении будет сообщено о синтезе новых соединений олова, их электрохимическом поведении в апротонных средах, которое будет сопоставлено с данными электронной спектроскопии, а также о флуоресценции этих соединений. Кроме того, будет рассмотрено термическое поведение производных в сопоставлении с исходными лигандами по данным термогравиметрии и дифференциального термического анализа.

Список литературы:

1. Endo, A. et al. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4802.
2. Cantón-Díaz, A. M. et. al. *New J. Chem.* **2018**, *42*, 14586.
3. Jiménez-Pérez, V. M. et. al. *J. Mater. Chem. B* **2015**, *3*, 5731.

МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ И КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Re(I) С НИТРОКСИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ

К. Ю. Марюнина,¹ П. А. Чернавин,^{1,2} С. В. Туманов,^{1,2} С. Л. Вебер,^{1,2} М. В. Федин,^{1,2}
М. А. Сыроешкин,³ Е. А. Саверина,³ М. П. Егоров,³ Г. А. Летягин,^{1,2} Г. В. Романенко,¹
А. С. Богомяков,^{1,2,3} В. А. Морозов,^{1,2} В. И. Овчаренко^{1,3}

¹Международный томографический центр СО РАН

630090, Новосибирск, ул. Институтская 3а. E-mail: mks@tomo.nsc.ru

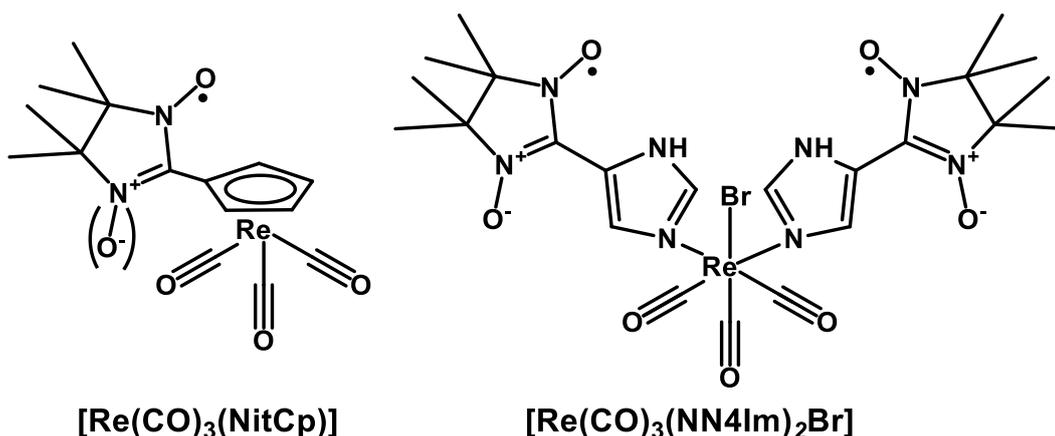
²Новосибирский Государственный Университет

630090, Новосибирск, ул. Пирогова 1

³Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47

Поиск синтетических подходов к получению соединений Re(I) с парамагнитными лигандами открывает новые перспективы в дизайне медицинских препаратов для тераностики, где терапия агентами на основе Re(I) сочетается с диагностикой методом МР-томографии за счёт контрастных свойств органических радикалов. Нами разработан синтез стабильных металлоорганических и координационных соединений Re(I) с полифункциональными нитроксильными радикалами ([Re(CO)₃(NitCp)] [1] и [Re(CO)₃(NN4Im)₂Br]), исследованы их структура и магнитные свойства.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ (No. 17-13-01022).

Список литературы:

1. Maryunina K.; Letyagin G.; Bogomyakov A.; Morozov V.; Tumanov S.; Veber S.; Fedin M.; Syroeshkin M.; Saverina E.; Egorov M.; Romanenko G.; Ovcharenko V. *RSC Advances*, **2021**, *11*, 19902.

ОЦЕНКА АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТИОН – РАДИКАЛА АВТС^{•+}

А.А. Митина, К.А. Братишко, О.А. Голубина

ФГБОУ ВО Сибирский государственный медицинский университет Минздрава
634050, Томск, Московский тракт, 2, E-mail: kr-1295@mail.ru

Окислительный стресс считается одним из механизмов запуска патологических процессов в организме. С ним связывают развитие заболеваний сердечно-сосудистой системы, сахарного диабета и др. Поэтому, поиск новых препаратов с антиоксидантной активностью (АОА) является актуальной задачей фармации. Перспективной группой таких веществ являются гуминовые кислоты (ГК) торфа, поскольку в их структурах содержится большое количество фенольных гидроксиллов и хиноидных фрагментов.

ГК выделены из торфов, отобранных с 2-х пунктов эвтрофного торфяного месторождения Томского района. Пункт 1 (1-12 образцы) расположен в генетическом центре торфяного месторождения, подстилаящая порода - сапропель. Пункт 2 (13-24 образцы) расположен на окраине месторождения, подстилаящая порода – заиленный песок. Торфа относятся к древесно-травяной группе, являются среднезольными (А=9,41–26,96%), высокоразложившимися (R=35-45%). Образцы ГК были выделены 0,1 М раствором NaOH по запатентованной технологии (Патент РФ № 2610446 от 13.02.2017 г.).

Взаимодействие ГК со стабильным свободным катион-радикалом АВТС^{•+} (диаммониевая соль 2,2'- азино-ди-(3-этилбензтиазолинсульфоновой кислоты) оценивали по снижению его содержания в реакционной среде в присутствии различных концентраций ГК (Bentayeb K., Rubio C., Nerín C. *Analyst*. 2012, 137, 459–470). АОА оценивали по показателю IC₅₀ – концентрации ГК, при которой концентрация катион-радикала АВТС^{•+} в данной модельной системе снижалась в 2 раза. Положительный контроль - препарат «Тролокс».

Наибольшую активность в снижении концентрации катион-радикала АВТС^{•+} в модельной системе проявили образцы пункта 1 (среднее значение IC₅₀=8,73±0,67 мкг/мл), выделенные из нативных торфов. Результаты сопоставимы с препаратом сравнения (IC₅₀=3,5±0,1 мкг/мл). Образцы пункта 2 (среднее значение IC₅₀=13,79±0,32 мкг/мл) проявили значимо (p<0,05) более низкую активность в сравнении с образцами пункта 1. Это, возможно, связано большей степенью разложения торфов в пункте 1. Образцы пункта 1 являются перспективными для дальнейшего изучения АОА.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Томской области в рамках научного проекта № 18-43-700014 п_а.

МЕДЬ(II) - КАТАЛИЗИРУЕМЫЙ ТЕРМОЛИЗ МЕТИЛ 2-АЗИДОБЕНЗОАТА

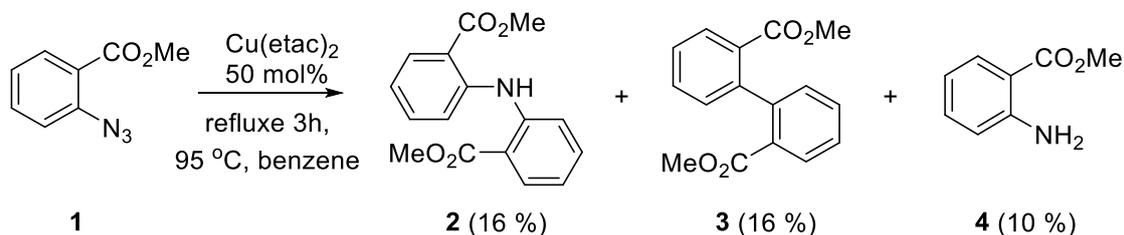
А. С. Наумова, А. В. Бударев

Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского

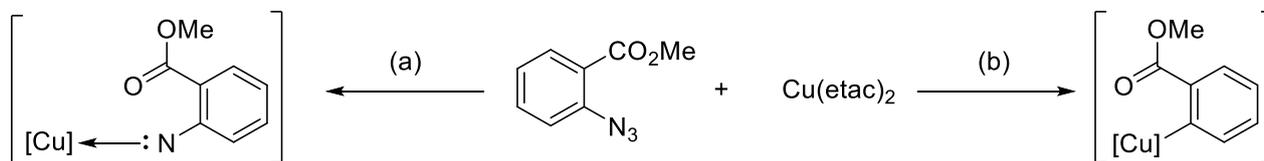
603022 Нижний Новгород, просп. Гагарина 23. E-mail: ananas-naumova@yandex.ru

Азотсодержащие соединения используются в качестве комплексообразователей, красителей, а во многих случаях, и как лекарственные препараты. В связи с этим представляет интерес разработка новых методов образования связей C-N, позволяющих реализовать различные структурные мотивы, характерные для азотсодержащих соединений.

Целью данной работы является проверка возможности использования арилазидов в качестве доноров арильных и/или ариламиновых фрагментов в катализируемых солями меди(II) реакциях сочетания. В качестве объекта исследования выбран метил-2-азидобензоат (**1**). Термолиз этого азидов в присутствии этилацетоацетата меди(II) ($\text{Cu}(\text{etac})_2$) приводил к образованию метиловых эфиров 2,2'-иминодибензойной (**2**), дифеновой (**3**) и антраниловой (**4**) кислот. Структура продуктов определена методами масс- и ЯМР-спектроскопии. Нагрев в отсутствие катализатора не приводил к распаду азидов.



Исходя из структуры продуктов гомосочетания арилазида **1** сделано предположение о двух одновременно реализующихся путях реакции: (а) «нитренном» идущем с образованием медь(II)-центрированного арилнитрена и (b) «медьорганическим» идущим с образованием медьорганического интермедиата.



По-видимому, образование диметил 2,2'-иминодибензоата **2** связано с реакцией медь-координированного нитрена с азидом **1**, образование метил антранилата **4**, с отрывом этим интермедиатом водорода от этилацетоацетата, а образование диметил дифената **2** с присоединением азидов к медьорганическому интермедиату с последующим отщеплением азидов меди и образованием арил-арильной углеродной связи.

ФТАЛИМИД-*N*-ОКСИЛЬНЫЙ РАДИКАЛ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ОКИСЛИТЕЛЬНОМ С-О СОЧЕТАНИИ

С. А. Павельев, О. О. Сегида, У. В. Федорова, А. Дворецкий, М. М. Дзюнов, А. О. Терентьев

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: spaveljev@yandex.ru

В настоящее время электроорганический синтез является одним из наиболее активно развивающихся направлений современной органической химии. Большое внимание уделяется электрохимической С-Н функционализации, окислительному сочетанию и дифункционализации алкенов. Такие процессы часто сопровождаются образованием активных С-, О-, N- и S-центрированных радикалов.¹

Препаративная электрохимия O-центрированных N-оксильных радикалов остается малоизученной и сложной темой. Имид-N-оксильные радикалы широко распространены во многих процессах С-О сочетания и дифункционализации алкенов, но в электроорганическом синтезе они ограниченно используются в качестве медиаторов С-Н функционализации и окисления спиртов (Схема 1, а).

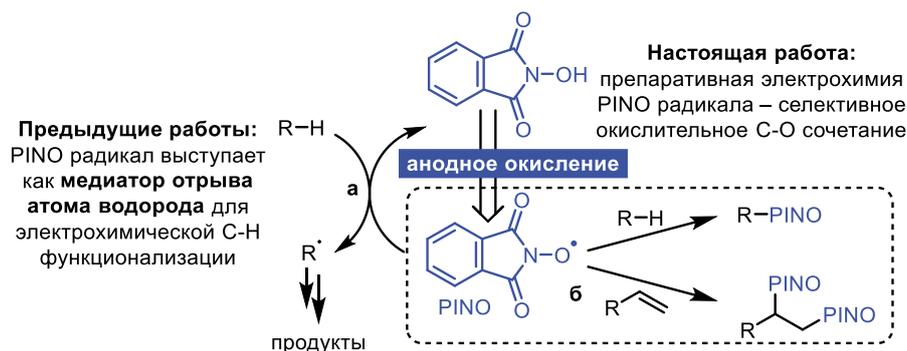


Схема 1 – Настоящая работа в контексте электрохимической применимости фталимид-*N*-оксильного радикала

В настоящей работе фталимид-*N*-оксильные (PINO) радикалы, генерируемые на аноде из *N*-гидроксифталимида, используются для радикального окислительного С-О сочетания – в новых реакциях С-Н функционализации и дифункционализации алкенов (Схема 1, б).²

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 21-13-00205.

Список литературы:

1. Wiebe, A.; Gieshoff, T.; Möhle, S. et al., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, 57, 5594-5619.
2. Paveliev, S. A.; Churakov, A. I.; Alimkhanova, L. S. et al. *Adv. Synth. Catal.*, **2020**, 362, 3864-3871

ПРОГРЕСС ХИМИИ ВЕРДАЗИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

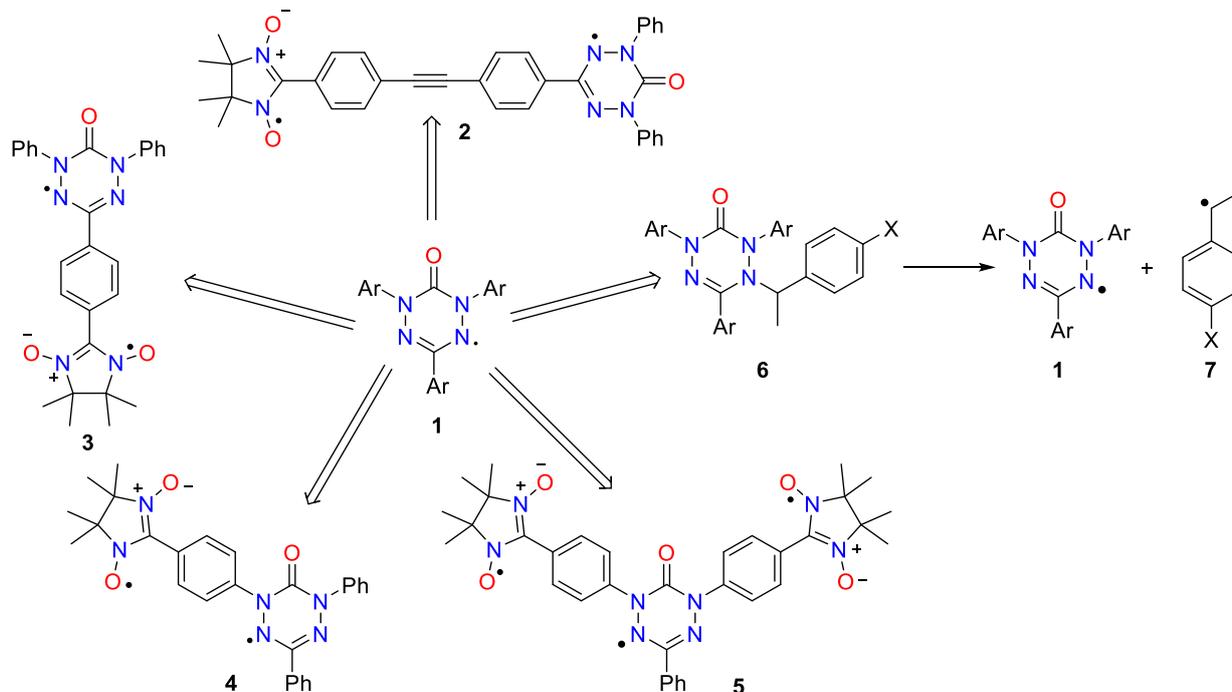
П.В. Петунин¹, Д.Е. Воткина¹, П.С. Постников¹, М.Е. Трусова¹, Е.В. Плотников¹,
Е.В. Третьяков², S.R.A. Marque³.

¹Томский политехнический университет, 634050 Томск, пр. Ленина 30, E-mail:
petuninpavel@tpu.ru

²Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, 119991 Москва, пр. Ленинский 47.

³Aix Marseille University, CNRS, UMR 7273, Case 551, Avenue Escadrille Normandie-Niemen,
13397 Marseille Cedex 20, France.

Среди всего многообразия органических молекул стабильные радикалы занимают свое особое место, что объясняется необычностью их физических и химических свойств. В наших исследованиях мы сфокусировались на вопросах трансформаций 6-оксовердазильных радикалов **1**, приводящих к получению новых полезных и интересных молекул.



Нам удалось получить несколько серий дирадикалов, показывающих как слабый (дирадикал **2**), так и достаточно сильный (соединения **3** и **4**) внутримолекулярный спин-спиновой обмен. На основе вердазилов также возможно построение и многоспиновых молекул как, например, трирадикал **5**.

Помимо реакций, не затрагивающих радикальный центр, в область наших интересов входит получение таких производных как алкилированные вердазильные радикалы **6**, которые под действием света и тепла высвобождают исходный радикал **1** и активный радикал **7**, который может применяться для уничтожения нежелательных клеток в организме.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №20-73-00236.

ХЛОРАНГИДРИДЫ СУЛЬФОКИСЛОТ КАК СПЕЦИФИЧЕСКИЕ ГЕНЕРАТОРЫ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

А. А. Селезнев, С. И. Голубова

ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет»

400005, г. Волгоград, пр. им. В.И. Ленина 28

aas1504@yandex.ru

Хлорангидриды сульфокислот находят применение в органическом и препаративном синтезе, модификации высокомолекулярных соединений, а также в качестве инициатора катионной полимеризации 2-оксазолинов [1]. В большинстве изучаемых реакций, превращения хлорангидридов сульфокислот проходят по механизму нуклеофильного замещения хлора в сульфохлоридной группе. Однако, известно, что термическое воздействие приводит к разложению сульфохлоридной группы, которое гипотетически проходит с гомолитическим разрывом связи S–Cl [2, 3] или с гетеролизом связи C–S [4] с обязательным выделением диоксида серы. То есть, при оценке механизма термолиза сульфохлоридов возникает серьезное противоречие.

На основании вышеизложенного цель работы состоит в исследовании механизма термической деградации хлорангидридов сульфокислот.

В рамках исследования изучали продукты термической деградации хлорсульфированного полиэтилена (ХСПЭ) методами ИК-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии, кинетику сульфохлоридной деградации изучали по остаточному содержанию серы методом элементного анализа. Влияние условий термолиза на сульфохлоридную деградацию оценивали по составу и содержанию газообразных продуктов методом кондуктометрии. Исследовали физико-механические характеристики тройных термопластичных эластомеров на основе полиэтилена высокого давления (ПЭВД), этилен-пропиленового каучука и ХСПЭ.

Впервые показано, что хлорангидриды сульфокислот обладают двойственной реакционной способностью. В присутствии электрофильных агентов они вступают в реакции нуклеофильного замещения атома хлора в сульфохлоридной группе, а при нагревании являются генераторами свободных радикалов, обеспечивающих сшивание ХСПЭ с ПЭВД.

Литература

1. Алкилсульфонилгалогениды как инициаторы катионной полимеризации оксазолинов / А. Н. Блохин [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2018. – Т. 60, № 4. – С. 269-274.
2. Geiseler, G. Kinetik und Mechanismus des thermischen Zerfalls der AlkansulfoClogenide. II. Der Mechanismus des thermischen Zerfalls der Alkansulfogalogenide / G. Geiseler, R. Z. Kuschmiers // Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge. – 1961. – V. 28, № 33. – P. 33-50.

3. Geiseler, G. Kinetik und Mechanismus des thermischen Zerfalls der Alkansulfochloride, 5. Mitt.: Der thermische Zerfall des Athansulfochlorids bei hohen Temperaturen / G. Geiseler, P. Herrmann // Monatshefte für Chemie. – 1970. – V. 101. – P. 736-752.

4. Ho Huu, T. Sulfonyl Radicals. 7. Kinetics and Mechanism of the Thermal Decomposition of α -Phenylalkanesulfonyl Chlorides Proceeding via Ionic Intermediates / T. Ho Huu, M. Iino, M. Matsuda // Journal of Organic Chemistry. – 1980. – V. 45, № 18. – P. 3626-3630.

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

ИССЛЕДОВАНИЕ АРОМАТИЧНОСТИ АНИОН-РАДИКАЛА ДИФУРАЗАНПИРАЗИНА

Р. Р. Айсин¹, А. В. Лалов², М. П. Егоров², В.И. Овчаренко^{2,3}

¹ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
119991 Москва, ул. Вавилова, 28.

² Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН
119991 Москва, Ленинский просп. 47.

³ Международный Томографический Центр.
630090, Новосибирск, ул. Институтская, 3а, E-mail: Victor.Ovcharenko@tomo.nsc.ru

Интенсивно-окрашенные растворы анион-радикала дифуразанпиразина обладают высокой кинетической стабильностью, что возможно связано наличием π -ароматичности [1]. Для проверки этого предположения были использованы современные критерии ароматичности GIMIC и EDDB на уровне PBE0/aug-cc-pVTZ [2, 3].

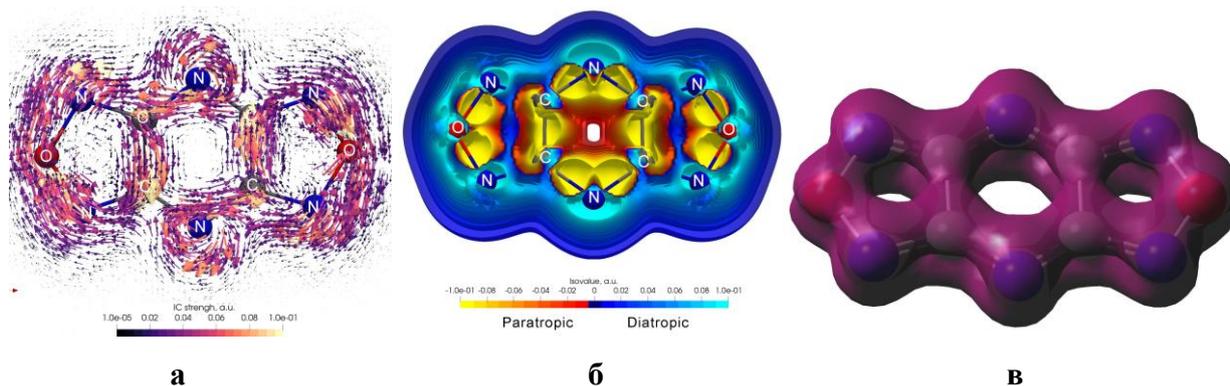


Рисунок 1. Векторная карта магнитно наведенных токов (а), изоповерхность модуля наведенных токов (б), полученные методом GIMIC, и изоповерхность ($0.02 \bar{e}$) π -EDDB(в).

Распределение магнитно-наведенных токов (Рис. 1 а,б) и распределение π -компоненты функции EDDB(\mathbf{r}) (Рис. 1в) показывают, что сильное циклическое π -сопряжение равномерно и охватывает всю молекулу, что подтверждает наличие ароматичности. Эффективная степень делокализации в этой 16е ароматической системе, согласно критерию EDDB, составила $9.85 \bar{e}$ (62 %).

Работа выполнена в рамках соглашения 075-15-2020-803 между Минобрнауки России и ИОХ РАН.

Список литературы:

1. Victor I. Ovcharenko et al, *Mendeleev Commun.* **2021**, 31, 784.
2. Р. Р. Айсин, дис. доктора химических наук: 1.4.4. Физическая химия, Москва, **2021**.
3. Aromaticity. Modern Computational Methods and Applications, I.Fernandez (Ed.), **2021**, Elsevier, Amsterdam, DOI:10.1016/C2019-0-04193-3.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ

АНИОН-РАДИКАЛА ДИФУРАЗАНПИРАЗИНА

А. В. Лалов¹, Р. Р. Айсин², М. П. Егоров¹, В.И. Овчаренко^{1,3}

¹ *Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН*

119991 Москва, Ленинский просп. 47.

² *Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН*

119991 Москва, ул. Вавилова, 28.

³ *Международный Томографический Центр.*

630090, Новосибирск, ул. Институтская, 3а, E-mail: Victor.Ovcharenko@tomo.nsc.ru

При исследовании электронной структуры анион-радикала дифуразанпирозина зарегистрирован нетривиальный УФ-вид. спектр поглощения в ДМФА (Рис. 1а). В коротковолновой и длинноволновой областях наблюдаются две группы полос. Квантово-химическое моделирование (Рис. 1б) показало, что сложный контур полос вызван колебательным расщеплением (Рис. 1в), в котором активны полносимметричные колебания с частотами 451 и 995 cm^{-1} .

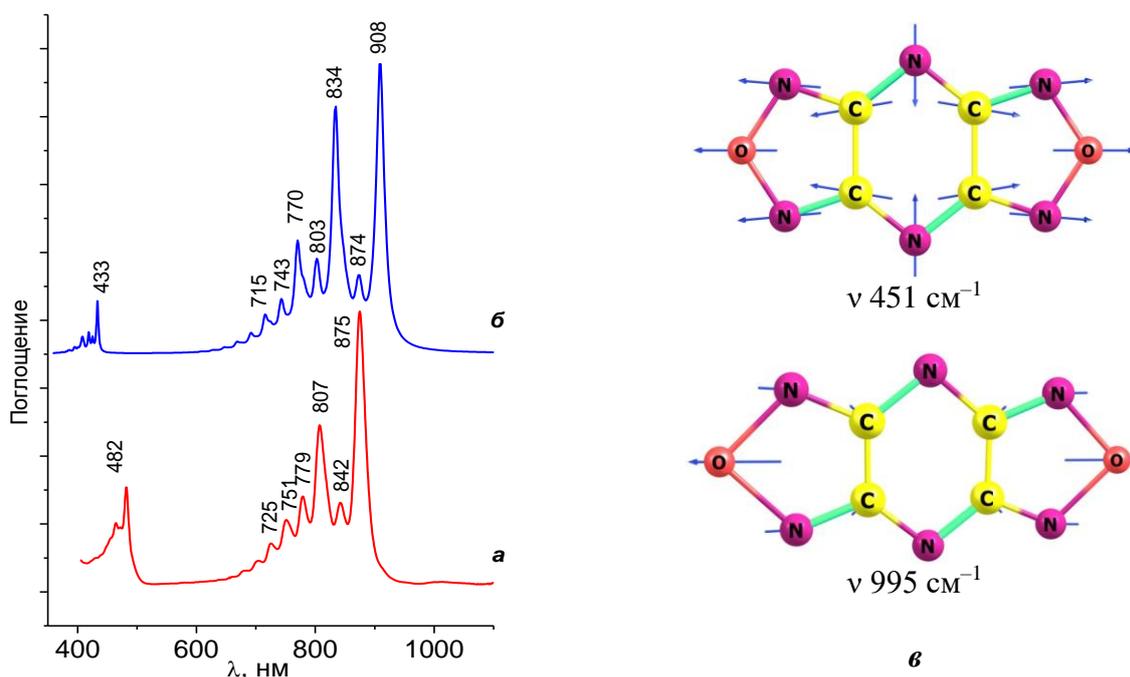


Рис. 1. УФ-вид. спектр поглощения для анион-радикала: экспериментальный (а) и рассчитанный (б) на уровне CIS DLPNO-CCSD/aug-cc-pVTZ. Формы активных полносимметричных колебаний (в) и их частоты, рассчитанные на уровне TPSS/Def2-QZVP.

Работа выполнена в рамках соглашения 075-15-2020-803 между Минобрнауки России и ИОХ РАН.

ГЕТЕРОФАЗНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПАВ

Н.В. Бычков^{1,2}, В.И. Гомзяк

МИРЭА – Российский технологический университет, институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова,

119454 Россия, Москва, Проспект Вернадского, д. 86

Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

123182 Россия, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1.

E-mail: bychkov.sci@yandex.ru

Радикальная полимеризация виниловых мономеров в эмульсиях – важный лабораторный и промышленный метод получения полимерных суспензий. Одним из перспективных подходов к синтезу полимерных суспензий с узким распределением частиц по размерам, является гетерофазная полимеризация виниловых мономеров в присутствии водонерастворимых ПАВ, образующих прямые эмульсии типа «масло-в-воде», например, кремнийорганические ПАВ. Установлено, что, кроме кремнийорганических ПАВ, можно использовать водонерастворимые биоразлагаемые ПАВ на основе сополимеров лактида.

Перспективными соединениями для синтеза такого рода ПАВ являются полиэтиленоксид и сложные полиэфиры α -гидроксикислот: полилактид, полигликолид, поли(ϵ -капролактон), полигидроксибутират, а также их сополимеры, которые широко применяются для адресной доставки лекарственных веществ. В ряде работ показаны преимущества полимерных ПАВ по сравнению с низкомолекулярными, однако, систематические исследования взаимосвязи структуры амфифильных биоразлагаемых ПАВ с их поверхностной активностью отсутствуют.

В настоящей работе изучены коллоидно-химические свойства полиэфирполиола 2,2-бис(метил)пропионовой кислоты (полиэфир *Boltorn*) и показано, что данное соединение обладает поверхностно-активными свойствами и снижает межфазное натяжение на границе углеводородный раствор ПАВ/вода до низких значений. Изучена полимеризация стирола в эмульсиях, стабилизированных полиэфиром *Boltorn*. Результаты проанализированы в сравнении с полученными ранее в аналогичных условиях, но в присутствии водорастворимых поверхностно-активных веществ.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта МК-70.2021.1.3

СЕЛЕКТИВНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ К ИМИНАМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТРЕТ-БУТИЛГИДРОПЕРОКСИДА

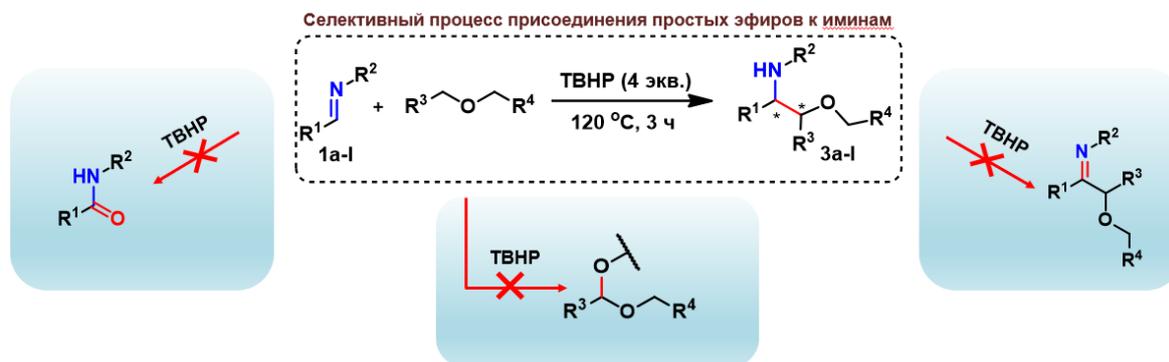
С. С. Гришин^{1,2}, В. А. Виль¹, А. О. Терентьев^{1,2}

¹Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН
119991 Москва, Ленинский просп. 47.

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9, E-mail: greench007@mail.ru

В последние годы все больший интерес вызывает использование свободнорадикальных частиц в качестве интермедиатов при образовании новых связей. Наиболее подробно изучено присоединение различных реагентов к кратной связи С=С по радикальному механизму. Присоединение С-центрированных радикалов к С=N связи иминов является наиболее сложной задачей, поскольку осложняется несколькими факторами: образующийся в результате присоединения аминильный радикал не стабилизирован соседним гетероатомом, как в случае образования С-центрированных радикалов из оксима или гидразона; имины легко подвергаются гидролизу; в присутствии сильного основания имины могут подвергаться аза-енолизации.

В настоящей работе был предложен и реализован метод селективного присоединения по радикальному механизму простых эфиров к имиnam с образованием β-аминоэфиров [1]. Обнаружено, что наибольшие выходы продуктов присоединения наблюдаются при использовании *трет*-бутилгидропероксида в качестве инициатора, несмотря на возможность образования продуктов окисления.



Показано, что данный метод применим к имиnam, содержащим различные функциональные группы и позволяет селективно получать целевые β-аминоэфиры.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (Проект 18-13-00027)

Список литературы:

1. Vera A. Vil', Sergei S. Grishin, Elena P. Baberkina, Vera A. Kostyagina, Alexey E. Kovalenko, Alexander O. Terent'ev. *Tetrahedron letters*. **2020**, 61, 152150.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АЛЛИЛЬНАЯ С-Н ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ АЛКЕНОВ ПРИ ПОМОЩИ *N*-ОКСИФТАЛИМИДНОГО РАДИКАЛА

А. Дворецкий¹, С. А. Павельев², О. О. Сегида², А. О. Терентьев^{1,2}

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047, Москва, Миусская площадь, д. 9.
email: 19dv.and.99@gmail.com

²Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН
119991 Москва, Ленинский просп. 47.

Аллильные реакции сочетания алкенов играют важную роль в органической химии¹. Среди них, особое место занимают реакции С-Н функционализации, позволяющие использовать простые реагенты и избежать предварительного введения функциональных групп. Одним из сложнейших и в то же время перспективных вариантов такой С-Н функционализации является окислительное С-О сочетание, часто сопровождающиеся образованием С- и О-центрированных радикалов.

В последнее время активно развиваются электрохимические методы генерации свободных радикалов. Это позволяет отказаться от использования соединений тяжёлых металлов, которые часто используются для генерации О-центрированных радикалов, в частности *N*-оксильных радикалов.

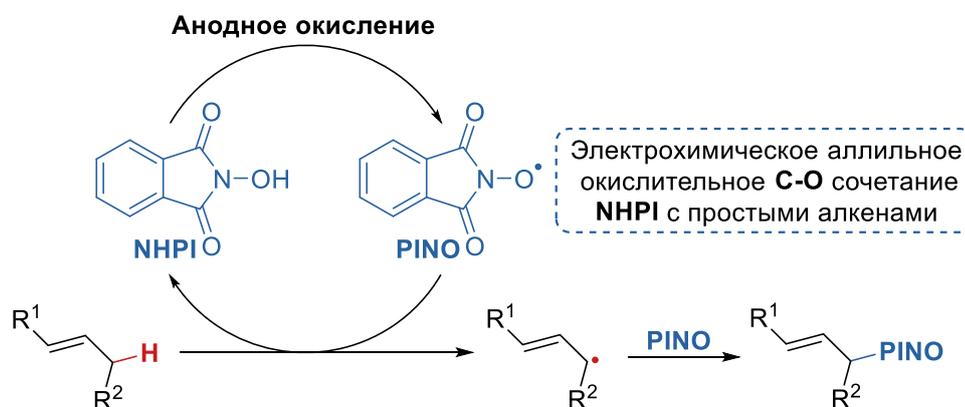


Схема 1 – Применение электрохимическая аллильная функционализации алкенов.

В настоящей работе фталимид-*N*-оксильные радикалы (PINO), генерирующиеся путём анодного окисления *N*-гидроксифталимида (NHPI), были использованы для аллильной С-Н функционализации ряда простых алкенов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №19-29-08027.

Список литературы:

1. Kazerouni, A.M., McCoy, Q.A., Blakey, S.B. *Chem. Commun.* **2020**, 56, 13287-13300

РАДИКАЛЬНОЕ СУЛЬФОНИЛИРОВАНИЕ ВИНИЛАЗИДОВ

М.М.Доронин, О. М. Мулина, А. О. Терентьев

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: doroninmm97@gmail.com

Методы окислительного сочетания широко применяются для формирования связей углерод-углерод и углерод-гетероатом. Среди большинства процессов реакции окислительного сульфонилирования представляют особый интерес как эффективный и экологичный метод синтеза большого ряда органических соединений, широко используемых в органической и медицинской химии. Сульфиновые кислоты и их соли, а также сульфонилгидразиды являются предшественниками сульфонильных радикалов, которые могут быть перехвачены кратными связями [1].

Нами было осуществлено окислительное C-S сочетание солей сульфиновых кислот **2** с винилазидами **1** под действием как электрического тока [2], так и ацетата марганца (III) [3] с образованием енаминосульфонов **3** (Схема 1).



Схема 1

Электрохимический вариант данного процесса предусматривает использование конструктивно простой неразделенной электрохимической ячейки, позволяющей достигать высоких плотностей тока, с применением недорогих электродов: графитового анода и железного катода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант №21-73-10016).

Список литературы:

1. Terent'ev, A.O.; Mulina O.M.; Plovaisky A.I.; Parshin V.D. *Adv. Synth. Catal.*, **2020**, 362, 4579
2. Mulina, O.M.; Doronin, M.M.; Terent'ev, A.O. *Tetrahedron Lett.*, **2021**, 84, 153436
3. Mulina, O.M.; Doronin, M.M.; Terent'ev, A.O. *ChemistrySelect*, **2021**, 6, 1025

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ БЕНЗИЛЬНОЕ ФТОРИРОВАНИЕ АРИЛКЕТОНОВ

Н.Д. Черновский^{1,2}, П.А. Заикин¹

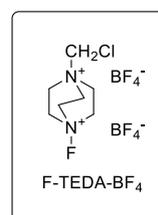
¹Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН

630090, Новосибирск, просп. Лаврентьева, 9. E-mail: zaikin@nioch.nsc.ru

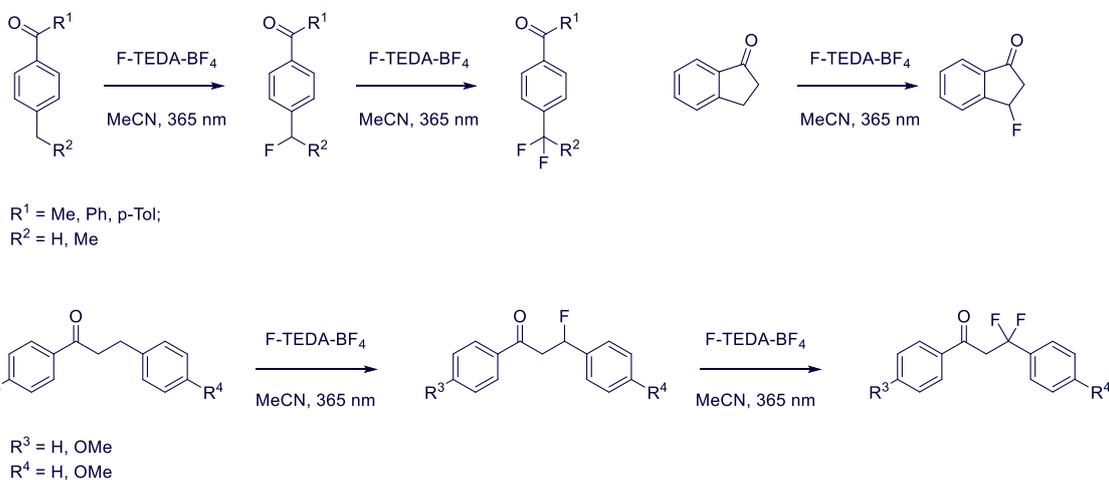
²МБОУ Лицей №130 им. М.А. Лаврентьева, Новосибирск

Фторорганические соединения играют значительную роль в разработке новых материалов, перспективных лекарственных препаратов, пестицидов. Актуальной задачей является разработка новых эффективных методов синтеза данного класса соединений. Перспективным направлением является каталитическое радикальное бензильное фторирование.

Ранние работы



Наши результаты



В данной работе мы продемонстрировали возможность фотокаталитического фторирования диарил и арил-алкил кетонов, содержащих бензильные C-H-связи, реагентом F-TEDA-BF₄ в отсутствие специально добавленного катализатора. Мы показали, что варьирование соотношения реагентов позволяет селективно получить бензильные монофториды. В данном докладе обсуждаются кинетические особенности фотокаталитического фторирования и влияние условий протекания реакции на выходы моно- и дифторированных продуктов.

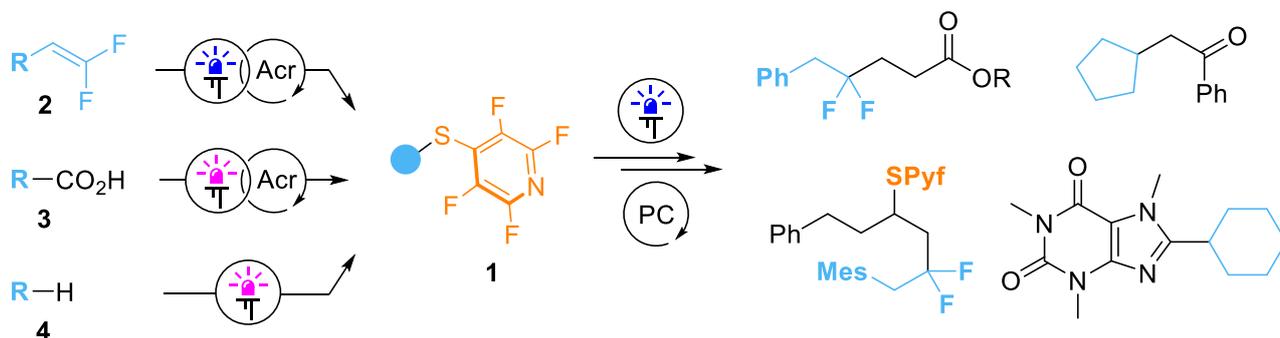
СИНТЕЗ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ 4-МЕРКАПТОПЕРФТОРПИРИДИНА В УСЛОВИЯХ ФОТОКАТАЛИЗА

М.О. Зубков, М.Д. Кособоков, Л.И. Панферова, В.В. Левин, А.Д. Дильман

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: zubkowmisha@gmail.com

Генерация алкильных радикалов в условиях фотокатализа является одним из главных направлений современного органического синтеза. Недавно для этих целей нами был предложен новый класс предшественников радикалов **1**, содержащих фоторедокс-активную фторированную тио-группу [1]. Преимуществом данной группы является удобство синтеза сульфидов из разнообразных предшественников при облучении видимым светом. Так, гем-дифторстиролы **2** вступают в радикальное присоединение с 4-меркаптоперфторпиридином в присутствии акридинового катализатора в синем свете [1]. В схожих условиях в присутствии дисульфида происходит и тиолирование алкилкарбоновых кислот **3**. Наконец, даже неактивированные алканы **4** подвергаются тиолированию при облучении фиолетовым светом в отсутствие фотокатализатора [2].



Радикалы, образующиеся из сульфидов **1** в условиях фотокатализа, присоединяются к различным алкенам, а также вступают в реакции С-Н активации гетероциклов [1-3].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 21-73-10129.

Список литературы:

1. Zubkov, M. O.; Kosobokov, M. D.; Levin, V. V.; Kokorekin, V. A.; Korlyukov, A. A.; Hu, J.; Dilman, A. D. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 737.
2. Panferova, L.I.; Zubkov, M. O.; Kokorekin, V. A.; Levin, V. V.; Dilman, A. D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 2849.
3. Kosobokov, M.D.; Zubkov, M.O.; Levin, V.V.; Kokorekin, V.A.; Dilman, A.D. *Chem. Comm.* **2020**, *56*, 9453.

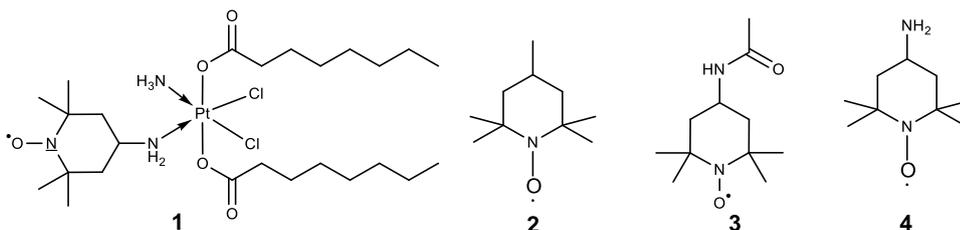
ОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОТИВООПУХОЛЕВЫЕ КОМПЛЕКСЫ Pt^{IV} С РАДИКАЛЬНЫМИ АМИНОНИТРОКСИЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ

О. И. Истакова, В. Д. Сень, С. В. Курмаз, Д. В. Конев, В. А. Курмаз

Институт проблем химической физики РАН

142432 Черногловка Мос. обл., просп. акад. Семенова, 1. E-mail: oistakova@gmail.com

Комплексом физико-химических методов и численным моделированием исследованы свободные формы противоопухолевых липофильных препаратов на основе Pt^{IV}, либо



инкапсулированные в наночастицы различных сополимеров *N*-винилпирролидона с диметакрилатом триэтиленгликоля [1], в том числе аминонитроксильный комплекс *e*-амин-*d*-(4-амино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил)-*a,f*-бис(октаноато)-*b,c*-дихлороплатина(IV) **1** с радикальным лигандом и – для сравнения - стабильные радикалы ряда TEMPO **2**: 4-ацетиламино- **3** и 4-амино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил **4**. Циклические (ЦВА) и квадратно-волновые вольтамперограммы радикальных структур **1-4** в MeCN и **2-4** – в H₂O, MeCN, DMF показали высокую степень обратимости одноэлектронного переноса в редокс-паре R[•]/R⁺ [2], и химическую идентичность **3** и радикального фрагмента в **1**. Однако необратимое окисление R⁺ в DMSO, о чем свидетельствует отсутствие анодного пика на ЦВА-кривых **1-4** [1] и объемная реакция между оксоаммониевыми солями и DMSO [3] демонстрирует электрофильные свойства группы >N⁺=O и ее способность к передаче O-атома на S-атом окисляемого субстрата – DMSO.

Работа выполнена по госзаданиям АААА-А19-119071890015-6 и -119061890019-5.

Список литературы:

1. Курмаз, С.В.; Сень, В.Д.; Куликов, А.В.; Конев, Д.В.; Курмаз, В.А. Балакина, А.А.; Терентьев, А.А. *Изв. Рос. Акад. Наук. Сер. хим.* **2019**, *68*, 1769.
2. Sen, V. D.; Tikhonov, I. V.; Borodin L. I., Pliss E. M., Golubev V. A., Syroeshkin M. A., Rusakov, A. I. *J. Phys. Org. Chem.* **2015**, *28*, 17.
3. Sen, V. D.; Golubev, V. A.; Shilov, G., V.; Chernyak, A., V.; Kurmaz, V. A.; Luzhkov, V. B. *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 3176.

ПЕРОКСИДИРОВАНИЕ α -ЗАМЕЩЕННЫХ БАРБИТУРОВЫХ КИСЛОТ ТРЕТ-БУТИЛГИДРОПЕРОКСИДОМ

А. С. Кириллов^{1,2}, О. В. Битюков¹, В. А. Виль¹, А. О. Терентьев^{1,2}

¹Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

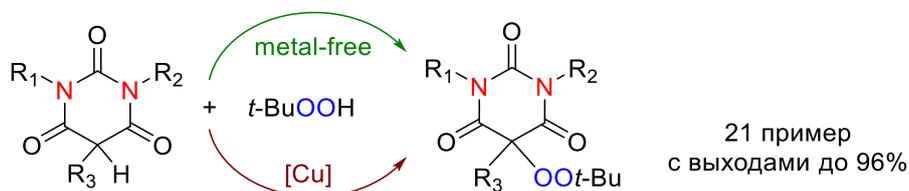
119991 Москва, Ленинский просп. 47

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

125047 Москва, Миусская пл. 9

E-mail: pilipchuk.andrei2014@yandex.ru

В настоящее время агро-, фарминдустрия и другие химические производства нуждаются в более эффективных и экологичных методах синтеза химических молекул. Для решения проблемы увеличения селективности образования химической связи C-X (X = C, O, N, S и др.) был предложен оригинальный подход, основанный на использовании различных окислительных систем - реакции окислительного кросс-сочетания. С помощью него были разработаны надёжные методы создания связей C-C, C-N, C-P и C-S, однако, селективное образование C-O связи до сих пор остается наименее изученным и наиболее трудно осуществимым.



В настоящей работе [1] представлен уникальный пример использования *трет*-бутилгидропероксида одновременно в качестве окислителя и пероксидирующего агента для селективного образования связи C-O. Кроме того, в ходе работы на широком круге производных барбитуровых кислот было проведено наглядное сравнение двух методов пероксидирования: традиционный - катализируемый солями Cu (II) и оригинальный подход, когда *трет*-бутилгидропероксид в результате термического разложения, вероятно, сам является инициатором радикальной реакции.

Предложенная стратегия синтеза α -перокси производных α -замещенных барбитуровых позволяет получать целевые продукты пероксидирования с высокими выходами.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 21-73-10016.

Список литературы:

1. Bityukov, O.V.; Vil, V.A.; Kirillov, A.S.; Sazonov, G.K.; Lukashin, N.V.; Nikishin, G.I.; Terent`ev, A.O. // *Tetrahedron Letters*. **2019**, 60, 920-924.

КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ ТИОЦИАНАТ-АНИОНА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ И ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ

Ю.Н. Козырев, А. С. Мендкович, В. А. Кокорекин, В. Б. Лужков

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: ripollo@mail.ru

Впервые изучен механизм электроокислительной генерации тиоцианогена, $(\text{SCN})_2$ (широко используемого тиоцианирующего агента) из тиоцианат-аниона, SCN^- , с использованием целого комплекса экспериментальных (циклическая вольтамперометрия, хроноамперометрия, электролиз при контролируемом потенциале) и теоретических (численное моделирование и квантовохимические расчеты) методов.

Из расчетов DFT PCM-SMD M06-2X/aug-cc-pVQZ и экспериментальных данных следует, что первично образующийся тиоцианат-радикал, SCN^\cdot (Рисунок 1) необратимо реагирует с SCN^- с образованием анион-радикала $(\text{SCN})_2^{\cdot-}$ и димеризуется с образованием $(\text{SCN})_2$. Последний обратимо реагирует с SCN^- с образованием аниона $(\text{SCN})_3^-$. Указанная реакция наблюдается также при восстановлении $(\text{SCN})_2$, поскольку диспропорционирование $(\text{SCN})_2^{\cdot-}$ приводит к образованию $(\text{SCN})_2$ и SCN^\cdot .

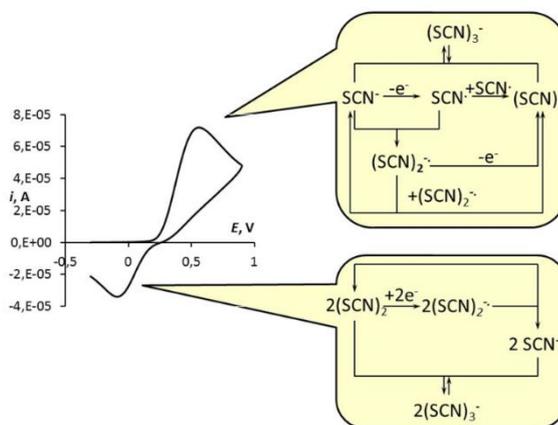


Рисунок 1.

Установленные механизмы успешно использованы как для корректной интерпретации электроаналитических исследований по тиоцианированию органических соединений, так и для оптимизации соответствующих процессов электросинтеза.

Данные исследования поддержаны грантом РНФ (номер проекта 19-73-20259).

**ОБРАЗОВАНИЕ РАДИКАЛЬНЫХ ИНТЕРМЕДИАТОВ ПРИ
ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИИ 5-МЕТИЛ-6-НИТРО-7-ОКСО-4,7-
ДИГИДРО-1,2,4-ТРИАЗОЛО[1,5-А]ПИРИМИДИНИД L-АРГИНИНИЯ
МОНОГИДРАТА**

*А.В. Лалов^а, А. В. Ивойлова^б, Л. В. Михальченко^а,
М.Ю. Леонова^а, А. В. Иванова^б, В. Л. Русинов^{б,в}.*

^а *Институт органической химии РАН, Ленинский проспект 47, Москва, 119991, Россия*

^б *Уральский Федеральный Университет, Мира 19, Екатеринбург, 620002, Россия*

^в *Институт органического синтеза УрО РАН, Софьи Ковалевской 22, Екатеринбург, 620137, Россия * E-mail: a.v.ivanova@urfu.ru*

Среди синтетических гетероциклических соединений, обладающих биологической активностью, значимое место занимают азолоазины, содержащие в структуре молекулы мостиковый атом азота: 1,2,4-триазоло[1,5-а]триазины и 1,2,4-триазоло[1,5-а]пиримидины. На основе нитросоединений азолоазиниевого ряда разработан новый класс потенциальных лекарственных препаратов с широким спектром противовирусной активности, первый из которых, Триазавирин®, уже включен в реестр лекарственных средств РФ. Среди ряда структурных аналогов Триазавирин® наиболее перспективным соединением является «Триазид» (5-метил-6-нитро-7-оксо-4,7-дигидро-1,2,4-триазоло[1,5а] пиримидинид l-аргининия моногидрата), имеющей более высокую противовирусную активность в отношении различных штаммов вируса *in vivo*.

Данное соединение электрохимически восстанавливается в апротонной среде на электроде из стеклоуглерода в две стадии. Перенос первого электрона сопровождается конкуренцией реакций протонирования с участием исходного соединения. При потенциалах второй стадии гетероциклический анион обратимо восстанавливается с образованием дианион-радикала. Спектр ЭПР этой частицы записан при электровосстановлении «Тризида» в присутствии Bu_4NOH .

Изотропный спектр дианион-радикала, зарегистрированный при комнатной температуре, представляет собой триплет триплетов с $g_i = 2.0059$ – большая константа за счет расщепления по азоту NO_2 группы (2.12 мТ) и малая константа (0.7 мТ) на азоте в положении 4 гетероцикла. Константы СТВ и значение g-фактора, рассчитанные с использованием метода ФП (PBE0/def2-TZVPP) находятся в хорошем соответствии с экспериментом - $g_i = 2.0057$, 2.28 мТ и 0.44 мТ соответственно.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ, проект № 19-29-08015 мк.

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ СПИРТОВ ПРИ ПОМОЩИ *N*-ОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

Ластовко А.В.,^{1,2} Будников А.С.,¹ Шевченко М.И.,^{1,3} Крылов И.Б.,^{1,3} Терентьев А.О.^{1,3}

¹Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

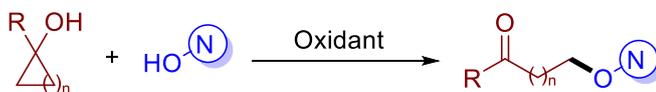
³Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

E-mail: lastovko1999@ya.ru

Одним из основных направлений развития современного органического синтеза является разработка методов окислительной функционализации и окислительного сочетания. Эти процессы позволяют вводить целевую функциональную группу или органический фрагмент вместо атома водорода в одну стадию. Таким образом, исключается необходимость введения специальных функциональных групп, применяемых в традиционных методах сочетания (Hal, OTf, BR₂, SnR₃, MgHal, ZnHal, SiR₃), минимизируется количество стадий и отходов синтеза.

Перспективной тенденцией в реакциях окислительного сочетания является использование свободных радикалов для функционализации инертных химических связей [1]. Из-за принципиального различия в механизмах ионных и радикальных реакций, свободные радикалы открывают новые возможности в органическом синтезе [2].

В последнее время активно изучаются O-центрированные радикалы, которые могут расщеплять инертные связи за счет переноса атома водорода (1, n-HAT) и β-фрагментации [3]. В настоящей работе исследуется окислительная функционализация циклических спиртов, которая протекает через образование алкоксильных и *N*-оксильных радикалов, генерируемых *in situ* при помощи различных окислителей.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 21-13-00205.

Список литературы:

1. Krylov I.B. et al., Iminoxyl Radical-Based Strategy for Intermolecular C-O Bond Formation: Cross-Dehydrogenative Coupling of 1,3-Dicarbonyl Compounds with Oximes //Advanced Synthesis and Catalysis – 2014. – Т. 356 – С. 2266-2280.
2. Zard S.Z., Radicals in Action: A Festival of Radical Transformations //Organic Letters. – 2017. – Т. 19. – №. 6 – С. 1257-1269.
3. Xinxin Wu, Chen Zhu, Recent advances in alkoxy radical-promoted C–C and C–H bond functionalization starting from free alcohols //Chemical Communications – 2019 –Т. 55 – С. 9747.

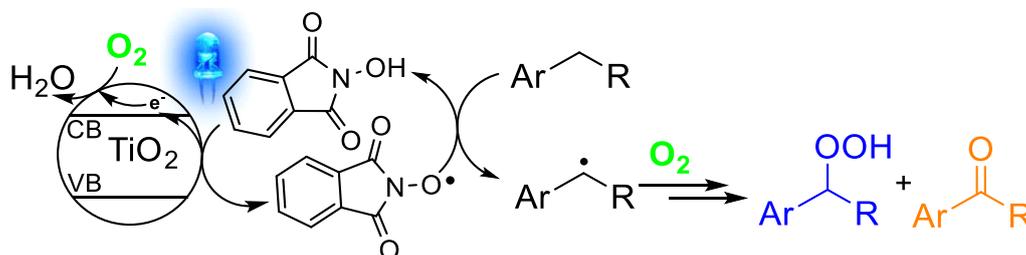
НОВЫЙ ТИП ГЕТЕРО-ГОМОГЕННОГО ФОТОКАТАЛИЗА В СИСТЕМЕ N-ГИДРОКСИФТАЛИМИД/TiO₂

Е. Р. Лопатьева, И. Б. Крылов, А.О. Терентьев

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: elena.lopatyeva@gmail.com

В современном органическом синтезе переживает необычайный расцвет фотохимическое направление. Оксид титана – один из наиболее распространённых полупроводниковых фотокатализаторов. Его значимость проще выразить числом: более 300 000 статей посвятили этому полупроводнику за последние 10 лет. Единственный его недостаток – большая ширина запрещенной зоны (3.2-3.5 eV), что делает его активным только в УФ области. Для перехода от УФ к видимому свету разрабатываются разные подходы: это добавление красителей, драгоценных металлов, полупроводников и органических соединений, образующих с TiO₂ окрашенные комплексы. Обнаруженное нами взаимодействие оксида титана и N-гидроксифталимида не только делает TiO₂ активным в видимой области, но и добавляет новый тип реакционной способности.



N-гидроксифталиимид является органокатализатором за счет образования фталиимид-N-оксильных радикалов. В системе NHPI/TiO₂ на одну стадию генерации фталиимид-N-оксильного радикала на поверхности оксида титана зарождается радикальная цепь в объеме реакционной смеси, что увеличивает эффективность реакции. Нам удалось выяснить, что изменение соотношения компонентов системы может быть способом управления селективностью: избыток N-гидроксифталимида позволяет получать продукты более мягкого окисления: гидропероксиды [1]. Следует отметить, что эта работа открывает новый тип фотокатализа, совмещающий использование гетерогенных полупроводников и органокатализаторов.

Работа ведется при финансовой поддержке гранта РФФ (грант 21-13-00205).

Список литературы:

1. Krylov, I. B., Lopat'eva, E. R., Subbotina, I. R., Nikishin, G. I., Yu, B., Terent'ev, A. O. *Chin. J. Catal.* **2021**, 42(10), 1700.

C(sp²)-СВЯЗАННЫЙ НИТРОНИЛНИТРОКСИЛЬНЫЙ БИРАДИКАЛ С АДАМАНТИЛЬНЫМ ЗАМЕСТИТЕЛЕМ

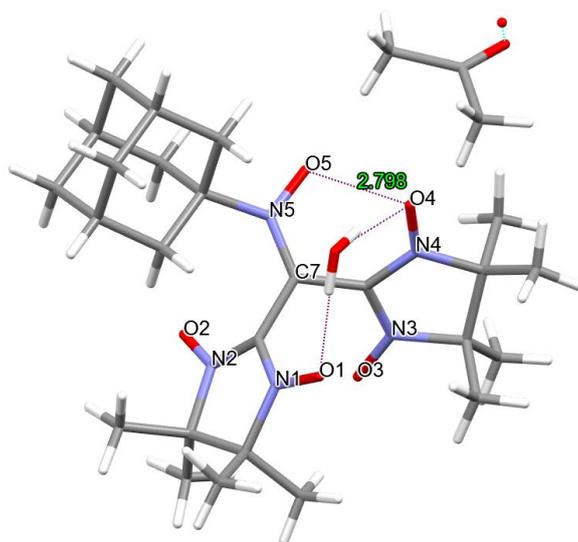
М. В. Михайлова, Е. В. Третьяков, М.П. Егоров

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: andreysr200@mail.ru

Целенаправленное развитие химии сопряженных нитроксильных радикалов, создание молекулярных строительных блоков открывает новые возможности в конструировании магнитно-активных систем. Настоящее исследование сфокусировано на получении и использовании парамагнитных производных с адамантовым и гетероадамантовым каркасами. Показано, что взаимодействие нитрозоадамантана с литий-производным нитронилнитроксила приводит к образованию устойчивого C(sp²)-связанного нитронилнитроксильного бирадикала с адамантильным заместителем.

Бирадикал после перекристаллизации из смеси ацетона с гептаном был выделен в виде сольвата с водой и ацетоном. По данным РСА молекула воды удерживается за счет водородных связей, образуемых с атомами О парамагнитных фрагментов. Сумма углов при атоме С7 составляет 259.68°, что свидетельствует о его sp²-гибридизации. В бирадикале расстояние O4...O5 короткое (2.798 Å) по сравнению с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов (3.04 Å).



ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ТИОЛИРОВАНИЕ ВИНИЛАЗИДОВ

А.В. Мозжегоров^{а,б}, М.М. Доронин^б, О.М. Мулина^б, А.О. Терентьев^б

^аФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, 125047 Москва, Миусская пл., 9.

^бИнститут органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: mozzhegorov.andrej@yandex.ru

Среди тетрамаещённых олефинов принято выделять гем-бисзамещённые алкены: их можно эффективно использовать в качестве билдинг-блоков для получения полиненасыщенных и гетероциклических соединений, замещённых карбоновых кислот, однако их получение затруднено по стерическим причинам [1].

Винилазиды обладают высокой реакционной способностью и возможностью образовывать иминильные радикалы [2]. Они, в свою очередь, могут перехватывать иные радикалы или же отщеплять атом водорода от других соединений. Ранее удавалось присоединить лишь один тиильный радикал к винилазидам, однако продукт легко гидролизался при хроматографии до кетона [3].

В нашей работе нам удалось провести реакцию между винилазидами **1** и тиолами **2** и получить гем-бистиоенамины **3** электрохимическим путём (Схема 1).

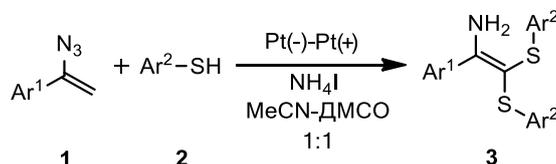


Схема 1

Наибольших выходов удалось достигнуть при использовании иодида аммония в качестве фонового электролита и окислительно-восстановительного катализатора, смеси растворителей MeCN-ДМСО 1:1, неразделённой ячейки и платиновых электродов [4].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-29-08027).

Список литературы:

1. Zhang X., Liu C., Deng Y., Cao S. *Org. Biomol. Chem.* 2020, 18, 7540–7544.
2. Fu J., Zaroni G., Anderson E.A., Bi X. *Chem. Soc. Rev.* 2017, 46, 7208–7228.
3. Montecvecchi P.C., Navacchia M.L., Spagnolo P. *J. Org. Chem.* 1997, 62, 5846–5848.
4. Мулина О. М., Доронин М. М., Костягина В. А., Тимофеев Г. П. *Ж. Орг. Хим.*, 2021, 57(8), 1185–1192.

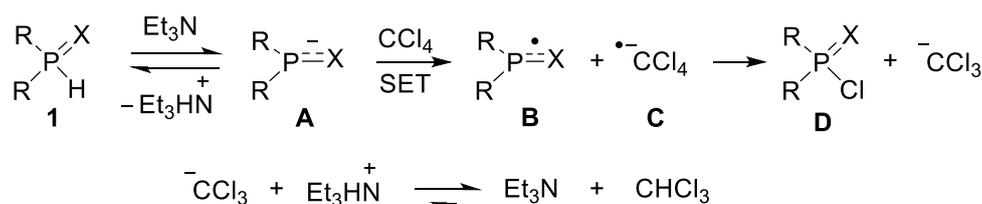
ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ХЛОРИРОВАНИЯ ФОСФИНХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТОДОМ ЭПР

Д. В. Павлов, С. С. Хуцишвили, Т. И. Вакульская

Иркутский Институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН

664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1. E-mail: pavlov@irioch.irk.ru

Методом ЭПР в технике спинового захвата показано, что в системе $\text{CCl}_4/\text{Et}_3\text{N}$ при нагреве до 50-70 °С образуется комплекс с полным переносом заряда, один из компонентов которого анион-радикал $\text{CCl}_4^{\cdot-}$ распадается на Cl^- и радикал CCl_3^{\cdot} , спиновый аддукт которого был зафиксирован. Определено, что реакция вторичных халькогенидов фосфина ($\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}$) с аминспиртами в системе $\text{CCl}_4/\text{Et}_3\text{N}$ начинается с депротонирования вторичного халькогенида фосфина **1** триэтиламино [1]. Эта стадия, согласно расчетов ΔE от +94 до +114 ккал*моль⁻¹, является лимитирующей. Полученный Р,Х-амбидентный халькогенофосфинит-анион **A** участвует в одноэлектронном переносе с молекулой CCl_4 , давая свободный радикал вторичного халькогенида фосфина **B** и анион-радикал **C**. Взаимодействие частиц **B** и **C** приводит *in situ* к образованию халькогенофосфорилхлорида **D** и карбаниона CCl_3^- и не влияет на скорость реакции, поскольку протекает внутриклеточно и является энергетически выгодным ($\Delta E -7,6-30,7$ ккал*моль⁻¹). Карбанион CCl_3^- , в свою очередь протонируется катионом триэтиламония с регенерацией Et_3N и образованием хлороформа. Реакция между фосфинхлоридами **D** и аминспиртами в присутствии Et_3N приводит к образованию соответствующих амидов.



Строение спиновых аддуктов фосфорцентрированных радикалов и радикалов $\cdot\text{CCl}_3$ было установлено методом ЭПР в технике спинового захвата ловушкой РВН, симуляцией полученных спектров, квантово-химическими расчетами спектральных характеристик и на основе литературных данных.

Список литературы:

1. Khrapova, K. O.; Telezhkin, A. A.; Volkov, P. A. *et al. Org. Biomol. Chem.* **2021**, *19*, 5098-5107.

О-ИМИНОФЕНОЛЯТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ С РЕДОКС-АКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ О-ХИНОНОВОГО ТИПА

С. В. Барышникова¹, Н. А. Протасенко¹, Т.В. Астафьева¹,

И.В. Смолянинов², А.И. Поддельский¹

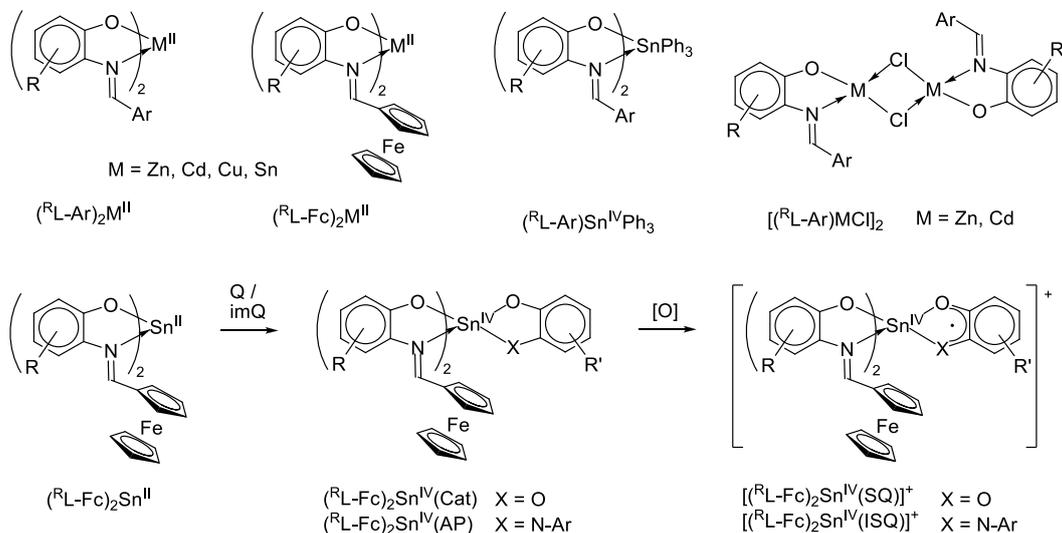
¹Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН

603137 Нижний Новгород, ул. Тropicина 49. E-mail: aip@iomc.ras.ru

²Астраханский Государственный Технический Университет,

414056 г. Астрахань, ул. Татищева 16

Комплексы металлов с о-иминохиноновыми лигандами представляют интерес как с т.з. фундаментальных исследований (способность к окислительно-восстановительным превращениям, к реакциям присоединения/замещения, и мн.др), так и с т.з. прикладных аспектов (каталитические способности, биохимическая активность, люминесцентные свойства и др.). В данной работе был получен ряд моно-о-иминофенолятных комплексов цинка(II), кадмия(II) и олова(IV) вида $[(^R\text{L-Ar})\text{MCl}]_2$ (M=Zn, Cd), $(^R\text{L-Ar})\text{SnPh}_3$, бис-о-иминофенолятных комплексов цинка(II), кадмия(II), олова(II), меди(II) типов $(^R\text{L-Ar})_2\text{M}$ и $(^R\text{L-Fc})_2\text{M}$. Показана способность бис-лигандных комплексов олова(II) присоединять о-бензохиноны и о-иминобензохиноны с образованием катехолатных и о-амидофенолятных производных олова(IV): $(^R\text{L-Fc})_2\text{Sn}(\text{Cat})$ и $(^R\text{L-Fc})_2\text{Sn}(\text{AP})$. Данные комплексы способны участвовать в процессах окисления, затрагивающих как редокс-активный лиганд, так и ферроценильную группу. Показано, что комплексы типа $(^R\text{L-Ar})\text{SnPh}_3$ и $(^R\text{L-Ar})_2\text{M}$ способны вступать в реакции со свободными радикалами с образованием неустойчивых парамагнитных аддуктов, претерпевающих дальнейшие превращения.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 19-03-00208 а.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ СОЧЕТАНИЕ АКТИВИРОВАННЫХ АЛКЕНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФТАЛИМИД- N-ОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА

О. О. Сегидя, С. А. Павельев, У. В. Федорова, А. Дворецкий, М. М. Дзюнов, А. О. Терентьев

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

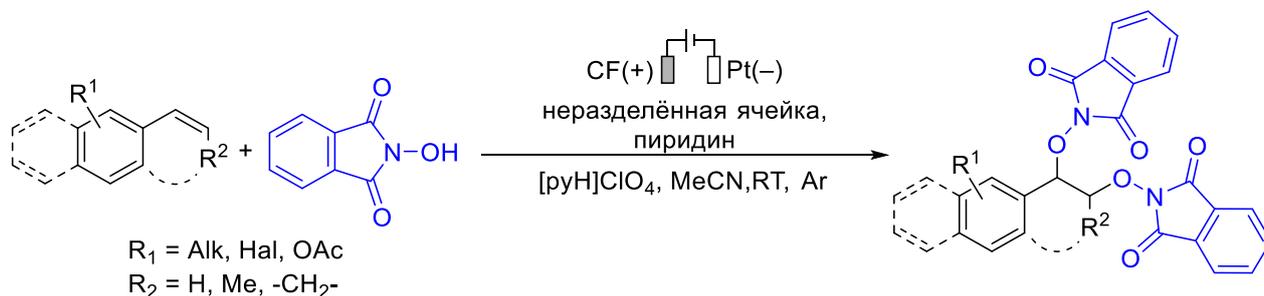
119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: segoleg@gmail.com

Селективная дифункционализация алкенов является одной из наиболее быстроразвивающихся и изучаемых областей современного органического синтеза. Разработанные в последние годы методы дифункционализации алкенов с образованием связи С-С или С-Нет позволяют получать ценные интермедиаты для органического синтеза. [1]

Электроорганический синтез является новым подходом для дифункционализации алкенов, который расширяет диапазон подходящих субстратов, позволяет избежать использования сильных окислителей и сводит к минимуму образование побочных продуктов. Такие процессы протекают при окислении или восстановлении исходных реагентов до радикалов. [2]

Наблюдается рост количества реакций алкенов с имид-*N*-оксильными радикалами, в которых последние присоединяются к концевому атому углерода двойной связи С=С с образованием С-центрированного радикала и его последующей функционализацией. Большая часть работ в этой области посвящена радикальному диоксигенированию виниларенов. [3]

В настоящей работе фталиимид-*N*-оксильные радикалы были использованы для радикальной дифункционализации виниларенов с получением вицинальных диоксифталиимидов.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 21-13-00205

Список литературы:

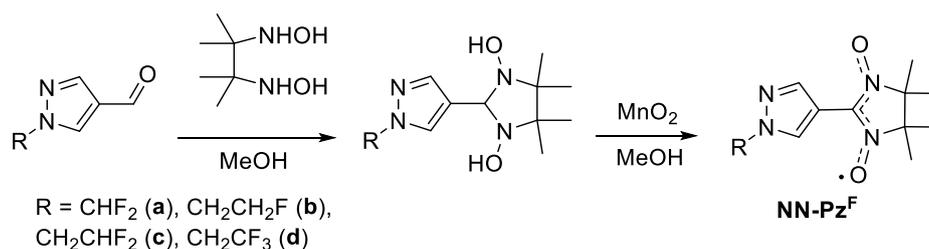
1. T. Koike, M. Akita, *Org. Chem. Front.*, **2016**, 3, 1345-1349
2. G. S. Sauer, S. Lin, *ACS Catal.*, **2018**, 8, 5175-5187
3. R. Bag, P. B. De, S. Pradhan, T. Punniyamurthy, *Eur. J. Org. Chem.*, **2017**, 2017, 5424-5438.

N-ФТОРАЛКИЛПИРАЗОЛИЛ-ЗАМЕЩЕННЫЕ НИТРОНИЛНИТРОКСИЛЫ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

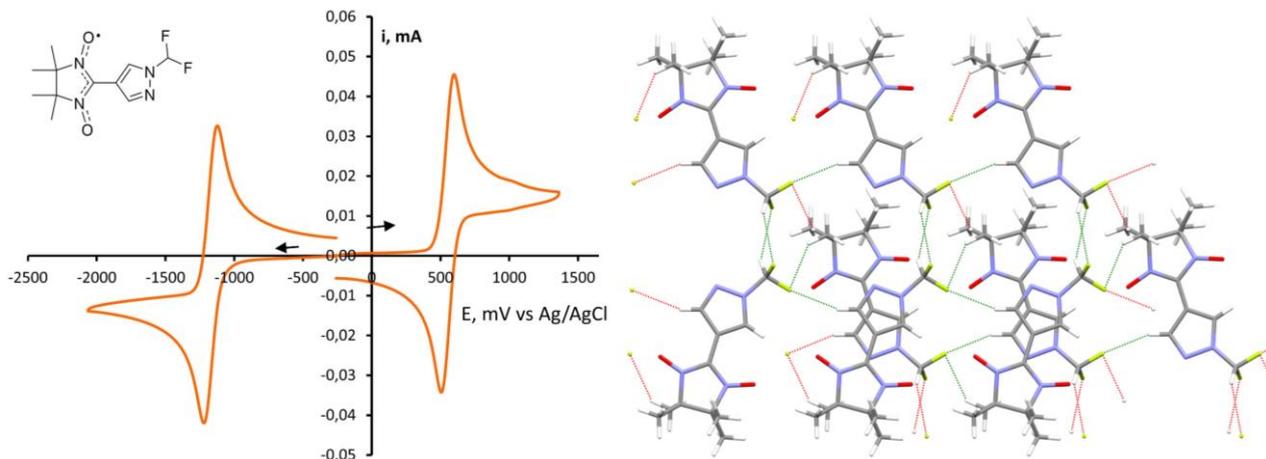
А. А. Серых, А.В. Лалов, П. А. Федюшин, А. Я. Акыева, Е. В. Третьяков,
М.П. Егоров, В. И. Овчаренко

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН
119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: andreys200@mail.ru

Известно, что структура и магнитные свойства комплексов металлов с нитронилнитроксилами или *трет*-бутилнитроксилами существенно зависят от строения парамагнитного лиганда. С целью выявления того, как введение атомов F в нитроксильный лиганд влияет на магнитные характеристики комплексов, синтезирована серия пиразолил-замещенных нитронилнитроксилов **NN-Pz^F**, содержащих атомы F в *N*-алкильной группе. Синтез **NN-Pz^F** проводили путем конденсации альдегидов с вицинальным бис(гидроксиамином) с последующим окислением промежуточных дигидроксиимидазолидинов.



По данным ЦВА в ряду **NN-Pz^F** процесс окисления всех соединений обратим, при этом восстановление электрохимически и химически обратимо только для радикала с дифторметильным заместителем. Согласно данным РСА, твердые фазы парамагнетиков **NN-Pz^F** содержат множественные короткие контакты F...Н, предопределяющие характер упаковки парамагнитных молекул в кристалле.



Исследование выполнено за счет гранта РФФИ (проект №21-73-20079).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ НИТРОГРУППЫ НАТРИЕВОЙ СОЛИ 2-ЭТИЛТИО-6-НИТРО-1,2,4,-ТРИАЗОЛО[5,1-С]- 1,2,4-ТРИАЗИН-7-ОНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ И ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ

А. А. Терехова¹, П.Н. Можаровская¹, А.В.Ивойлова¹, А.Н.Цмокалюк¹, А.В. Иванова¹,
А.Н.Козицина¹, В.Л.Русинов^{1,2}

¹Уральский Федеральный Университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.

² Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского, УрО РАН, 620137, Россия,
г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 22

E-mail: alisaterehova2000@gmail.com

Одним из перспективных соединений из нового класса соединений ряда азолазинов является натриевая соль 2-этилтио-6-нитро-1,2,4-триазоло[5,1-с]-1,2,4-триазин-7-она (**1**), которая согласно проведенным испытаниям, проявляет биологическую активность в отношении вирусов гриппа типа А и В и клещевого энцефалита и при этом обладает малой токсичностью. Известно, что нитросоединения в организме человека подвергаются окислительно-восстановительным превращениям, которые могут сопровождаться образованием промежуточных метаболитов радикальной природы, поэтому изучение механизма восстановления данного соединения является актуальной задачей. Использование электрохимических методов анализа (ЭХМА) является перспективным для решения поставленной задачи, т.к. благодаря варьированию потенциалов становится возможным генерировать промежуточные продукты этих превращений, которые при химическом способе восстановления получить не всегда удастся, а совмещение ЭХМА с ЭПР-спектроскопией позволяют их зафиксировать.

Ранее нами было установлено, что нитрогруппа соединения **1** необратимо восстанавливается на СУ электроде в растворе ацетонитрила. Предварительное электрохимическое генерирование метаболита при потенциале пика не привело к существенному увеличению парамагнитной активности продукта электрохимической реакции. Возможной причиной является нестабильность радикалов нитросоединений. В случае использования спиновой ловушки ТМРО продукт его взаимодействия с радикалом также не удалось зарегистрировать из-за недостаточной устойчивости полученного аддукта. Предполагая наличие короткоживущего радикала, было решено воспользоваться методикой заморозки электрохимически накопленного продукта жидким азотом при температуре 120К. Электрохимическое генерирование (ЭхГ) радикалов исследуемого соединения производили при потенциале -0,75 В. Отбор пробы для заморозки производился при времени 250 секунд.

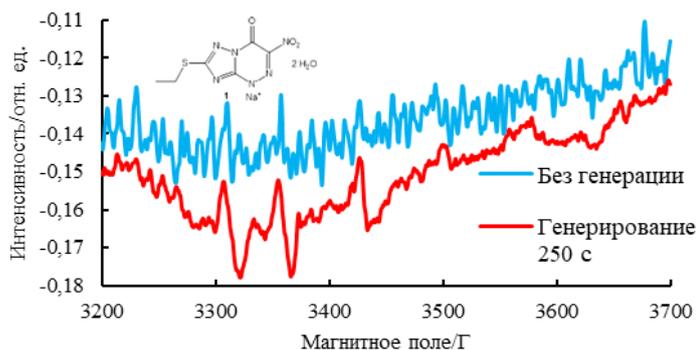


Рис.1. ЭПР спектр продукта восстановления соединения **1** (0,066 М) с ЭхГ при потенциале - 0,75В в течение 250 секунд (красный) после вычитания фона и без ЭхГ (голубой) в ацетонитриле с заморозкой жидким азотом при температуре 120К.

На основании вышеизложенных экспериментальных данных и изученной литературы, можно предположить, что восстановление соединения **1** сопровождается образованием интермедиатов радикальной природы, что может обуславливать высокую биологическую активность препарата в организме человека.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 19-29-08015 мк.

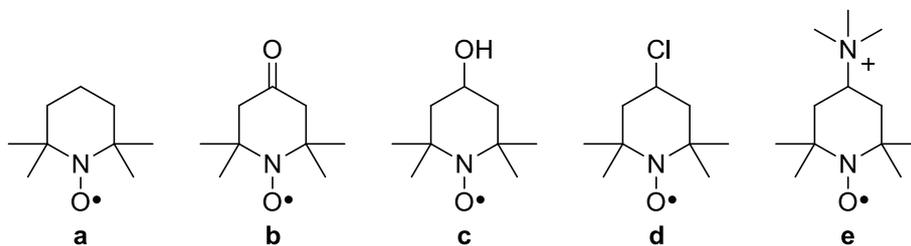
НИТРОКСИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ КАК ИНГИБИТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ ТЕТРАГИДРОФУРАНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

И. В. Тихонов, И. В. Москаленко, Л. И. Бородин

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, Ярославль

150003 Ярославль, ул. Советская 14. E-mail: tikhonoviv.yusu@gmail.com

Нитроксильные радикалы ($>NO^{\bullet}$) эффективно ингибируют окисление метиллинолеата в мицеллах, обрывая цепи окисления как в органической, так и в водной фазах, причем антиоксидантная активность $>NO^{\bullet}$ возрастает с ростом их липофильности [1]. Детали ингибирующего действия $>NO^{\bullet}$ различной структуры в водной среде в настоящей работе исследованы на модели окисления тетрагидрофурана (ТГФ) в водном растворе.



$E(>N^+=O/>NO^{\bullet})$, В 0,734 0,920 0,818 0,865 0,962

Установлено, что при введении даже небольших количеств $>NO^{\bullet}$ ($10^{-6} - 10^{-5}$ М) происходит значительное (на 20 – 50 %) снижение скорости окисления ТГФ. Значения коэффициента ингибирования f для различных $>NO^{\bullet}$ лежат в диапазоне 3 – 4. Это говорит о сложном механизме антиоксидантного действия $>NO^{\bullet}$ в изученной системе.

При окислении метиллинолеата в мицеллах наибольшей антиоксидантной активностью обладают липофильные $>NO^{\bullet}$ **a**, **d** [1]. При окислении ТГФ в водном растворе такой зависимости не прослеживается: более активными являются близкие по структуре $>NO^{\bullet}$ **a** и **b**. Наименьшей активностью в обеих системах обладает $>NO^{\bullet}$ **e**, причиной чего является не только его высокая гидрофильность, но и сильный электроноакцепторный эффект группы NMe_3 , приводящий к снижению электронной плотности на нитроксильной группе. Между активностью $>NO^{\bullet}$ при окислении ТГФ и потенциалами восстановления E пары $>N^+=O / >NO^{\bullet}$ нет четкой взаимосвязи, что позволяет исключить возможный вклад в ингибирование окисления в водной среде реакции переноса электрона: $RO_2^{\bullet} + >NO^{\bullet} \rightarrow RO_2^- + >N^+=O$.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 20-13-00148.

Список литературы:

1. Tikhonov, I.; Pliss, E.; Borodin, L.; Sen', V.; Kuznetsova, T. *Rus. Chem. Bull.* **2015**, *64*, 2438.

РЕАКЦИИ ДИФТОРМЕТИЛИРОВАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ РЕАГЕНТОВ

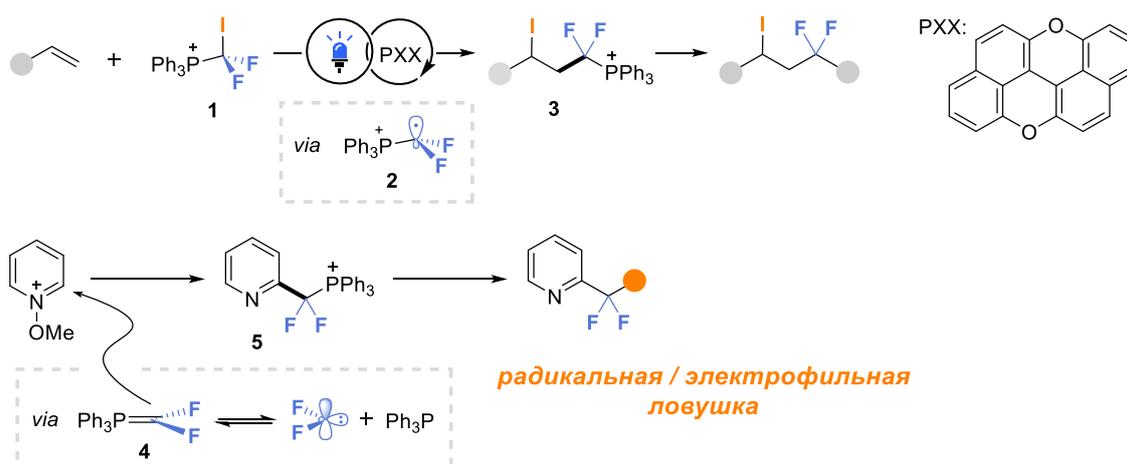
А.Л. Трифонов, А.Д. Дильман

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: a.trifonov1997@gmail.com

Введение *гем*-дифторметиленового фрагмента в молекулу способно многократно повысить ее биологическую активность. Несмотря на перспективность, применение таких структур в фармацевтике и агрохимии лимитировано из-за ограниченности описанных методов их синтеза, часто требующих токсичных и нестабильных реагентов.

Недавно нами был описан метод иододифторметилирования неактивированных терминальных алкенов в синем свете [1]. В результате восстановления органическим фотокатализатором фосфониевой соли **1** генерируется катион-радикал **2**, реагирующий с алкеном. В промежуточных аддуктах **3** фосфониевый фрагмент может быть заменен на Н либо на I.



Также нами был описан метод получения широкофункционализованных *гем*-дифторированных азинов [2]. После присоединения илида **4** к метилированным N-оксидам, аддукты **5** могут быть трансформированы с помощью реакций с радикальными (в видимом свете) либо электрофильными ловушками, реализуя концепцию трехкомпонентной сборки.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 20-13-00112.

Список литературы:

1. Trifonov, A. L.; Panferova, L. I.; Levin, V. V.; Kokorekin, V. A.; Dilman, A. D. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 2409.
2. Trifonov, A. L.; Dilman, A. D. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 6977.

ЭПР СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НИТРЕНОФЕНИЛВЕРДАЗИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

А.С Шмаков^{1,2}, А.В. Акимов², Д.В. Корчагин² Е.Я Мисочко²

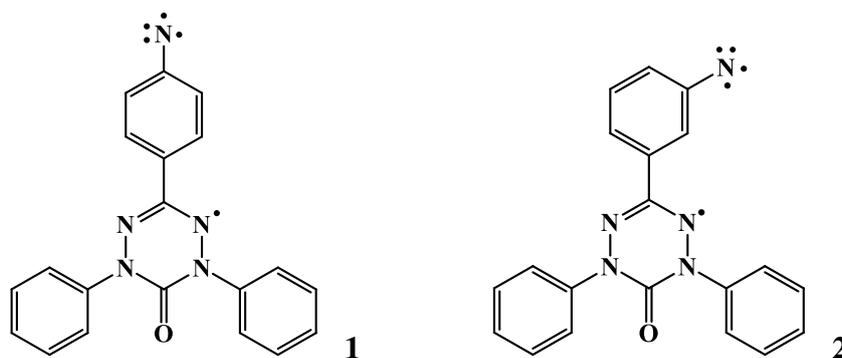
¹ МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

² Институт Проблем Химической Физики, Черноголовка, Россия

E-mail: shmakovchem@mail.ru

Сопряжение нескольких спиновых центров в одной молекуле могут приводить к образованию высокоспинового состояния, когда спины складываются, так и низкоспинового, когда они вычитаются [1]. Выявление структурных особенностей, которые определяют общий спин системы являются интересной и актуальной задачей.

Настоящая работа посвящена изучению магнитных свойств двух нитренофенилвердазильных радикалов, а именно с пара-(**1**) и мета-(**2**) положениями нитрено групп. С помощью спектроскопии ЭПР X диапазона были определены магнитные параметры. В данных соединениях существуют небольшие структурные отличия, но разное сопряжение двух не спаренных электронов на нитрено центре с одним неспаренным электроном в вердазильном кольце приводят к различному полному спину системы. В пара- положении полный спин системы $S=3/2$, а в мета- положении $S=1/2$. Квантовохимические расчеты высокого уровня показали хорошее соответствие с полученными экспериментальными результатами. [1].



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№ 19-003-00644) в соответствии с программой ИПХФ РАН АААА-А19-119092390079-8,

Список литературы:

1. Allen, T. L., & Lahti, P. M. *Q-Band EPR Spectroscopy of Photogenerated Quartet State Organic Nitreno Radicals. The Journal of Physical Chemistry A*, **2011**, 115(19), 4922–4928.

СЕЛЕКТИВНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ВИНИЛАЗИДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ *N*-ОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

У. В. Федорова², О. О. Сегида¹, С. А. Павельев¹, А. О. Терентьев^{1,2}

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
123047, Москва, Миусская пл., 9.

²Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН
119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: uliana.fedorova.2000@mail.ru

В последнее десятилетие селективная функционализация соединений со связями C=C стала важной областью современной органической химии. Винил азиды могут выступать в качестве нуклеофилов, электрофилов, 1,3-диполярофилов и акцепторов радикалов. Ранее сообщалось о присоединении к винил азидам различных C-, O-, S- и P-центрированных радикалов (Рис. 1) [1-3]. Такие процессы сопровождаются присоединением радикала к концевому атому связи C=C винил азидов с выделением молекулярного азота и образованием иминильного радикала, что делает их удобными предшественниками многих классов органических соединений.

В настоящей работе обнаружено и проведено селективное присоединение *N*-оксильных радикалов к винил азидам с образованием *O*-замещенных оксимов с необычным фрагментом N-O-N. Последовательное образование связей C-O и N-O достигается за счет генерации и присоединения имид-*N*-оксильных радикалов с последующей рекомбинацией их с иминильными радикалами (Рис. 1).

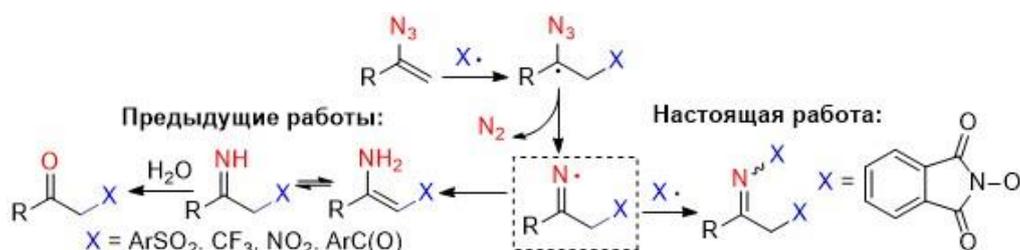


Рис. 1 Превращения винил азидов с участием иминильных радикалов

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 21-13-00205.

Список литературы:

1. Mulina O.M.; Zhironkina N.V.; Paveliev S.A.; Demchuk D.V. *Org. Lett.* **2020**, 22, 1818-1824.
2. Kong X.; Liu Y.; Lin L.; Chen Q.; Xu B. *Green Chem.* **2019**, 21, 3796-3801.
3. Wang Q.; Huang J.; Zhou L. *Adv. Synth. Catal.* **2015**, 357, 2479-2484.

I Всероссийская конференция
"ОРГАНИЧЕСКИЕ РАДИКАЛЫ:
ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ И
ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ"



СБОРНИК ТЕЗИСОВ