

ФИО соискателя Соколова Алена Дмитриевна

Название диссертации **Синтез, свойства и уникальная реакционная способность электронодефицитных циклогептатриенидов**

Шифр специальности –1.4.3. – органическая химия

Химические науки

Шифр диссертационного совета 24.1.092.01

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

119991, Москва, Ленинский проспект, 47

Тел.:(499) 137-13-79

E-mail: sci-secr@ioc.ac.ru

Дата размещения полного текста диссертации на сайте Института
<http://zioc.ru/>

13 октября 2025 года

Дата приема к защите

15 октября 2025 года

Дата размещения автореферата на сайте ВАК
<https://vak.minobrnauki.gov.ru>

16 октября 2025 года

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИОХ РАН)**

На правах рукописи



Соколова Алена Дмитриевна

**СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И УНИКАЛЬНАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ЭЛЕКТРОНОДЕФИЦИТНЫХ ЦИКЛОГЕПТАТРИЕНИДОВ**

1.4.3 – Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2025

Работа выполнена в Лаборатории химии diaзосоединений №6
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ

Белый Александр Юрьевич,

кандидат химических наук, старший научный
сотрудник лаборатории химии diaзосоединений
№6 Института органической химии им.
Н.Д. Зелинского РАН

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ

Травень Валерий Федорович

доктор химических наук, профессор, заведующий
кафедрой Сколтеха «Органические и гибридные
материалы для преобразования и запасания
энергии» РХТУ им. Д.И. Менделеева

Котовщиков Юрий Николаевич

кандидат химических наук, старший научный
сотрудник кафедры органической химии
Химического факультета МГУ имени М. В.
Ломоносова

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт элементо-
органических соединений им. А.Н.Несмеянова
Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Защита диссертации состоится «17» декабря 2025 г. в 11⁰⁰ часов на заседании
Диссертационного совета 24.1.092.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении
науки Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН по адресу: 119991 Москва,
Ленинский проспект, 47.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института органической химии им. Н.Д.
Зелинского РАН и на официальном сайте Института <http://zioc.ru>

Автореферат разослан « » 2025 г.

Ваш отзыв в двух экземплярах, заверенный гербовой печатью, просим направлять по адресу:
119991, Москва, Ленинский проспект, д. 47, ученому секретарю Диссертационного совета ИОХ
РАН.

Ученый секретарь
Диссертационного совета
24.1.092.01 ИОХ РАН
доктор химических наук

Г.А. Газиева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Циклогептатриены известны более ста лет и относятся к полинепредельным циклическим соединениям, обладающим высокой реакционной способностью. Электронодонорные циклогептатриены легко образуют катионы тропилия, обладающие ароматическим характером, которые нашли достаточно широкое применение как в органическом синтезе, так и в химии металлокомплексов. Как методы синтеза электронодонорных циклогептатриенов, так и их реакции хоть и фрагментарно, но достаточно широко изучены и подчиняются закономерностям, известным для аналогичных полиненасыщенных соединений.

Ароматические соединения, к которым относится тропилий-катион, занимают большое место в теории и практике органической химии. Гораздо меньше известно о структурах, имеющих антиароматический характер. При этом они имеют повышенную реакционную способность и обладают рядом интересных свойств. В 2008 г. в нашей лаборатории был впервые получен гепта(метоксикарбонил)циклогептатриен (ГМЦГ) и его калиевая соль, которая оказалась стабильной в твердом виде на воздухе неограниченное количество времени и даже в водных растворах при pH 7 и выше в течение нескольких часов. Многолетнее изучение его строения и свойств позволило сделать предположение, что наличие в циклогептатриеновом кольце большого количества электроно-акцепторных заместителей приводит к существенной стабилизации его аниона, что можно рассматривать, как обращение полярности реакционного центра. Однако долгое время не удавалось подтвердить общность данной концепции из-за невозможности синтеза циклогептатриенов с похожим на ГМЦГ строением. Даже полученный ряд циклогептатриенов, содержащих в молекуле до пяти электроноакцепторных заместителей не проявлял схожей с ГМЦГ реакционной способности. В данной работе на основании новой стратегии каскадной сборки циклогептатриенового кольца (C3+C2+C2/циклизация) был успешно осуществлен синтез не только ГМЦГ, но и новых циклогептатриенов с шестью и семью электроноакцепторными заместителями в цикле и показана существенная стабильность их анионов. В результате были уточнены критерии, позволяющие отнести циклогептатриены к электронодефицитным. Проведенные синтетические исследования позволили как добиться воспроизведения наиболее ценных специфических реакций ГМЦГ на других примерах, так и получить принципиально новые циклогептатриены цвиттер-ионного строения, которые продемонстрировали новый тип реакционной способности – нуклеофильное антиароматическое замещение (S_NAAr). Открытие этого типа реакций позволило синтезировать гамму гетерозамещенных гекса(метоксикарбонил)-циклогептатриенов и изучить химию цвиттер-ионных циклогептатриенов, заметно отличающуюся от химии ГМЦГ и его аниона, что открывает новые направления исследований. Все изученные в данной работе реакции, связанные как с синтезом циклогептатриенов, так и с получением продуктов их трансформации, отличаются высокой региоселективностью и, как правило, протекают с высокими выходами, при том, что многие из них имеют каскадный характер.

В диссертационной работе рассмотрены новые подходы к синтезу электронодефицитных циклогептатриенов, а также возможности и ограничения их дальнейших трансформаций. Сделаны некоторые выводы о строении таких циклогептатриенов и приведены ключевые факторы, влияющие на их свойства. Основной объем посвящен как ожидаемым, так и необычным реакциям, связанным с наличием нескольких типов реакционных центров как в *H*-форме циклогептатриенов, так и в анионной форме, причем последние показали гораздо большую и разнообразную реакционную способность, не характерную для описанных в литературе циклогептатриенов.

Проведенные исследования в значительной степени являются оригинальными и актуальными как для развития фундаментальных основ органической химии, так и создания новых структурных блоков, обладающих высоким синтетическим потенциалом.

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательской работы по теме № 1 ИОХ РАН «Исследование строения, реакционной способности, механизмов и интермедиатов реакций важнейших классов органических и элементоорганических соединений с помощью современных экспериментальных и расчетных методов на молекулярном и наноразмерном уровнях, выявление корреляций между их строением, свойствами и реакционной способностью с целью управления на основе полученных знаний практически важными химическими процессами».

Цель работы. Разработка методов синтеза новых полизамещенных электронодефицитных циклогептатриенов, оценка устойчивости их анионов и исследование их реакционной способности.

Научная новизна и практическая значимость работы. Разработан новый подход к синтезу полизамещенных электронодефицитных циклогептатриенов, подразумевающий каскадную сборку соответствующих циклогептадиенов на основе триметилаконитата или диметилглутаконата и двух эквивалентов диброммалеата по схеме «C3+C2+C2» конденсации/циклизации с последующим окислением циклодиена в циклотриен. Изучены синтетические подходы к полизамещенным электроноакцепторным циклогептатриенам, расширены границы их применимости. Подробно изучено влияние заместителей на СН-кислотность и стабильность циклогептатриенид-анионов. Впервые получен гекса(метокси-карбонил)циклогептатриен (**Е6**), и показано, что в ряде химических превращений его реакционная способность аналогична полученному ранее ГМЦГ, например, в синтезе 5-гидроксиизохинолонов. С другой стороны, наличие дополнительного СН фрагмента в семичленном цикле **Е6** предопределило образование ранее неизвестного типа циклогептатриенов, имеющих цвиттер-ионную структуру. При этом обнаружен принципиально новый тип реакций — нуклеофильное замещение в антиароматическом ряду при взаимодействии с широким кругом *N*-, *O*- и *S*-нуклеофилов. В частности, синтезирован ряд новых пентаметил(тиокарбамоил)-3-оксоизоиндолинонов, имеющих фунгицидную активность.

Степень достоверности. Состав, структура и чистота соединений, обсуждаемых в диссертационной работе, подтверждены данными спектроскопии ядерного магнитного

резонанса на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P (в том числе, с применением двумерной спектроскопии COSY, HSQC, HMBC, NOESY), масс-спектрометрии высокого разрешения (HRMS) и рентгеноструктурного анализа (РСА).

Апробация работы. Результаты диссертационного исследования были представлены на XXVIII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2021 и 2023), X Молодежной конференции ИОХ РАН (Москва, 2023), Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (с международным участием) (Н. Новгород, 2023 и 2024), Всероссийской научной школе-конференции «Марковниковские чтения» (МО, Красновидово, 2024), VI Всероссийской конференции по органической химии (Москва, 2024), на XXII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Сочи, 2024), на Всероссийском Конгрессе «KOST-2025» по химии гетероциклических соединений (Владикавказ, 2025) и на международной конференции «New Emerging Trends in Chemistry» (NewTrendsChem-2025) (Ереван, 2025).

Публикации. По результатам исследования опубликовано 8 статей в ведущих отечественных и международных журналах

Структура и объем работы. Материал диссертации включает в себя введение, литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальную часть, выводы, список публикаций и список литературы. Работа изложена на 127 страницах и содержит 108 схем, 47 рисунков и 11 таблиц.

Личный вклад состоит в поиске, анализе и обобщении научной информации по теме научного исследования, планировании и осуществлении всей синтетической части исследования, выделении и очистке всех полученных в ходе исследования соединений, интерпретации полученных спектральных данных. Соискатель также осуществлял апробацию работ на конференциях и выполнял подготовку публикаций по выполненным исследованиям.

Автор выражает благодарность д.х.н., проф. Томилову Ю.В., к.х.н. Саликову Р.Ф. и д.х.н. Платонову Д.Н. за ценные и мудрые советы. Автор также выражает благодарность Ильющенко М.К. за измерения pK_a циклогептатриенов и совместную работу над исследованием механизма их каскадной сборки по схеме «C3+2C2» и к.х.н.Ерохину К.С. за рентгеноструктурные исследования. Особую благодарность автор выражает своему научному руководителю, к.х.н Белому А.Ю., за наставничество и поддержку.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Существует ограниченное число подходов к синтезу циклогептатриенов с акцепторными заместителями (расширение цикла по Бюхнеру, формальное (4+3)-циклоприсоединение), причем до настоящего времени ни один из них не показал эффективности для синтеза циклогептатриенов с большим количеством акцепторных групп. Поэтому целью исследования, в первую очередь, являлся поиск новых подходов к синтезу подобных систем. Поскольку ранее полученный в нашей лаборатории

гепта(метоксикарбонил)циклогептатриен (ГМЦГ) проявил уникальные свойства и реакционную способность, синтез его ближайших аналогов представлял особую актуальность.

В результате исследования были предложены несколько синтетических стратегий (схема 1). Две из них предполагают расширение круга субстратов для ранее описанных подходов: это формальное (4+3)-циклоприсоединение и каскадная сборка семичленного цикла по схеме «C1 + 3C2», разработанная ранее для ГМЦГ. Третья стратегия является принципиально новой и подразумевает переход к новой синтетической схеме построения циклогептатриенового ядра по схеме «C3 + 2C2».

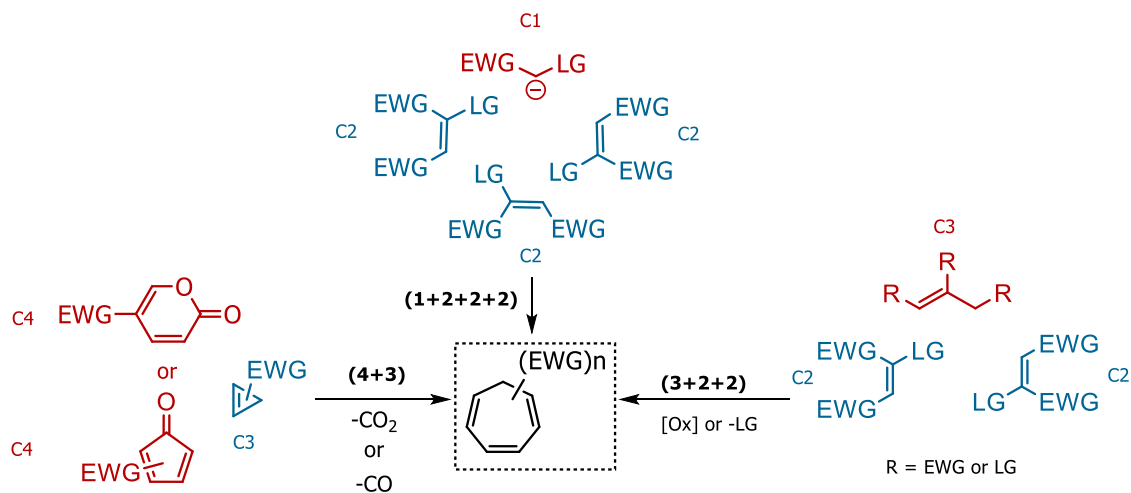


Схема 1

Формальное (4+3)-циклоприсоединение как подход к синтезу электронодефицитных циклогептатриенов

Реакции циклопропен-ов с цикlopentadiенонами известны довольно давно и являются наиболее универсальным методом синтеза циклогептатриенов с различным замещением. Механистически реакция протекает как тандем [4+2]/ретро[4+2]-циклоприсоединений, где на первой стадии образуется трициклический аддукт, который затем элиминирует уходящую группу с образованием циклогептатриена (схема 2). В качестве C3 компонента в данном превращении выступает циклопропен, а фрагментом C4 может быть цикlopentadiенон, пиридазин или тиофендиоксид. С использованием каждого из субстратов связаны сложности из-за их ограниченного круга.

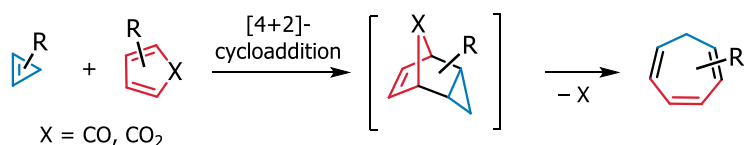


Схема 2

Так, существует не более десяти доступных и стабильных цикlopentadiенонов. Большинство же из них, в том числе тетра(метоксикарбонил)циклопентадиенон **1**, склонны к димеризации в момент образования, в связи с чем нами предложено осуществлять их перехват циклопропенкарбоксилатами для введения в реакцию. Согласно проведенным

квантовохимическим расчетам*, перехват циклопентадиенонов предпочтительнее димеризации. И действительно, данный подход позволил синтезировать ряд новых высокозамещенных циклогептатриенов **2a–c**, ранее не доступных. Наилучшие результаты продемонстрировало дифенильное производное **2a** – выход составил 57% (схема 3). Во всех случаях целевые циклогептатриены образовывались в виде смеси таутомеров. Дифенильное и *n*-бутильное производные удалось выделить в виде индивидуальных изомеров.

Для повышения выхода продукта **2b** реакция с диметилциклопропеном проведена в более мягких условиях – в уксусном ангидриде при нагревании до 90°C в течение пяти дней. В результате был получен циклогептатриен **2b** в виде смеси изомеров, из которой хроматографически был выделен симметричный изомер с выходом 27% (схема 3).

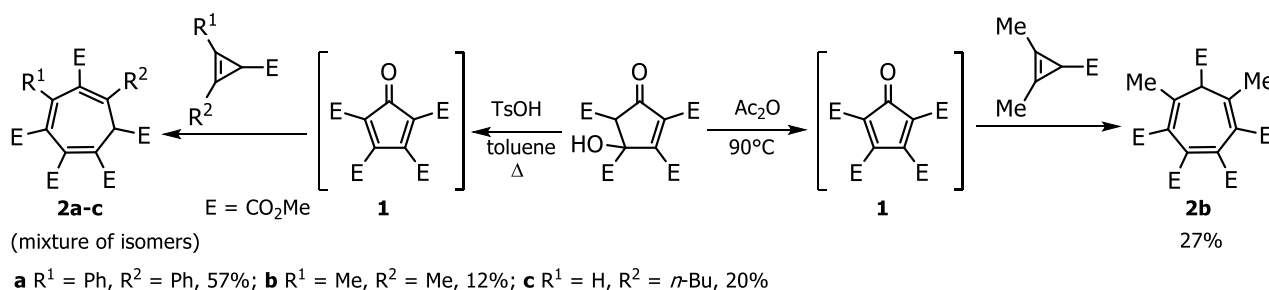


Схема 3

Таким образом, в рамках данного подхода удалось расширить круг субстратов путем перехвата нестабильных циклопентадиенонов циклопропенами, что позволило получить на основе этого метода ряд новых высокозамещенных акцепторных циклогептатриенов.

Каскадная сборка «C1 + 3C2» как подход к синтезу электронодефицитных циклогептатриенов

В 2008 г. в нашей лаборатории был опубликован первый пример получения гепта(метоксикарбонил)циклогептатриена (ГМЦГ) по реакции метилдиазоацетата **3** с винилпиридинием **4**. Позднее нами был уточнен механизм данного превращения, а метилдиазоацетат был заменен на бромид (метоксикарбонилметил)пиридиния **5**, что повысило выход целевого продукта с 37 до 52% и радикально упростило процедуру его выделения.

В диссертационном исследовании проведен мониторинг поведения метилдиазоацетата **3** в присутствии бромида пиридиния с помощью спектроскопии ЯМР ^1H и установлена истинная нуклеофильная частица в реакции метилдиазоацетата с винилпиридинием **4**. Метилдиазоацетат достаточно быстро превращается в бромид (метоксикарбонил)метилпиридиния **5a** (схема 4). Ирид данного соединения **6a** и является истинным нуклеофилом в исследуемой реакции образования ГМЦГ (схема 4). Данный результат объясняет повышение выхода с 37 до 52% целевого циклогептатриена при переходе от метилдиазоацетата к пиридинийбромиду **5a** как источнику нуклеофильного компонента, так как такой переход сокращает количество возможных побочных процессов.

*Непосредственно расчеты проводил к.х.н. Белый А.Ю.

В качестве субстратов, удовлетворяющих данным критериям, были выбраны пропены с сульфониевым, сульфонильными, фосфониевым и пиридиниевым заместителями (**10–14**) (схема 6).

Сульфониевое и сульфонильное производные **10** и **11** привели к образованию ранее не описанного гекса(метоксикарбонил)циклогептатриена (**E6**) в виде смеси двух изомеров **E6a** и **E6b** (рис.1, слева). Структура наименее растворимого изомера **E6a** была подтверждена данными рентгеноструктурного анализа (рис. 1, справа). При этом важно отметить, что, согласно расчетным и спектральным данным, термодинамически наиболее стабильным является изомер **E6b**. Тем не менее, кристаллизуется из смеси именно **E6a** изомер.

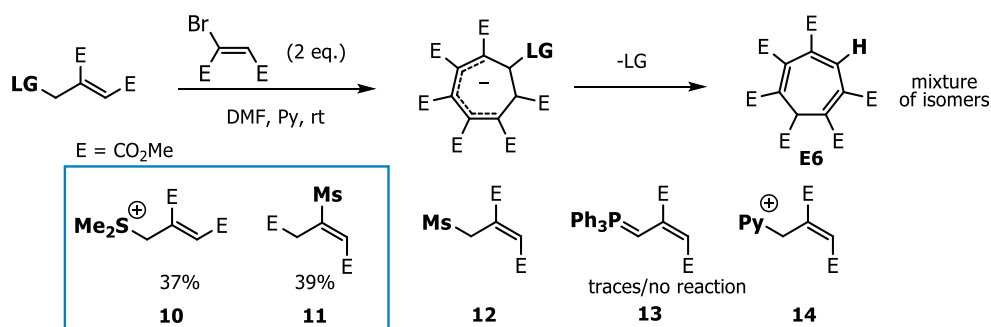


Схема 6

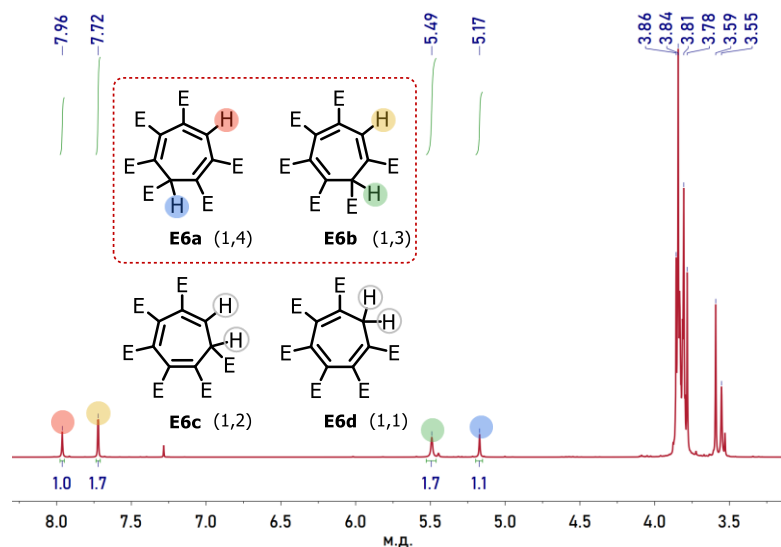


Рисунок 1. Спектр ЯМР ^1H двух изомеров **E6** (слева). РСА изомера **E6a** (справа).

В дальнейшем реакция была оптимизирована. Так, из-за склонности к димеризации и гигроскопичности бромида диметилсульфония было решено отказаться от его выделения, поэтому он генерировался *in situ* из диметил(бромметил)малеата.

Предложенный нами механизм реакции предполагает образование сульфониевого илида **10**, который далее присоединяется по Михаэлю к винилпиридиниевому интермедиату **4**. После отщепления бромида пиридиния происходит присоединение еще одного винильного фрагмента и 8 π -электроциклизация. На последней стадии происходит отщепление диметилсульфида (схема 7).

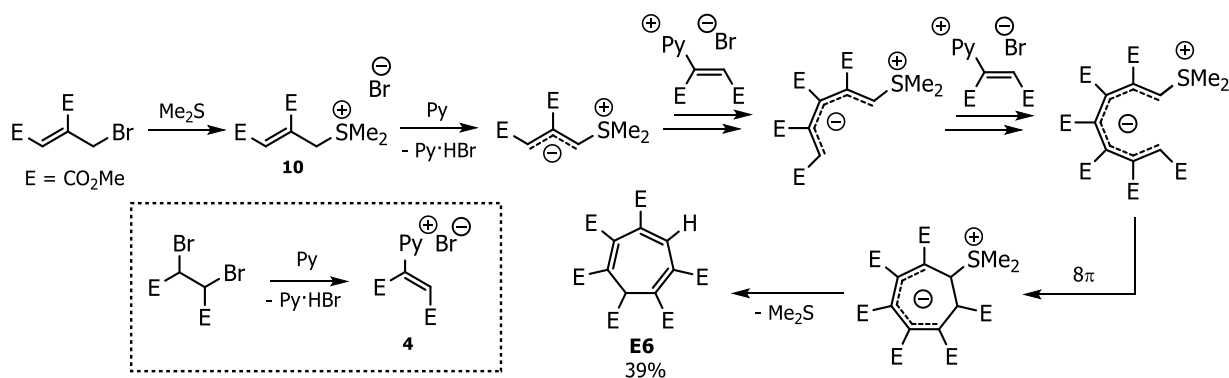


Схема 7

Поскольку новый синтетический подход оказался эффективным, а ряд подходящих пропенов с уходящей группой ограничен, было предложено расширить круг нуклеофильных C3-блоков в синтетической схеме «C3 + 2C2». Принимая во внимание, что получение циклогептатриенов окислением циклогептадиенов является одним из классических методов, описанных в литературе, было предложено получить методом каскадной сборки циклогептадиены и затем их окислить в соответствующие циклогептатриены (схема 8).

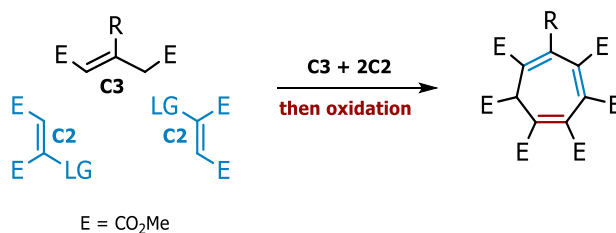


Схема 8

В качестве подходящих и доступных пропенов для осуществления этого подхода были выбраны триметилаконитат и диметилглютаконат. Процесс проводился *one-pot* (схема 9).

Наилучших результатов удалось добиться при проведении реакции в мягких условиях, а именно вести окисление кислородом воздуха в присутствии медного катализатора. Использование данного подхода позволило получить желаемый результат; в реакции броммалеата с диметилглютаконатом был получен циклогептатриен **E6** с выходом 66%, а с триметилаконитатом – ГМЦГ с выходом 81%.

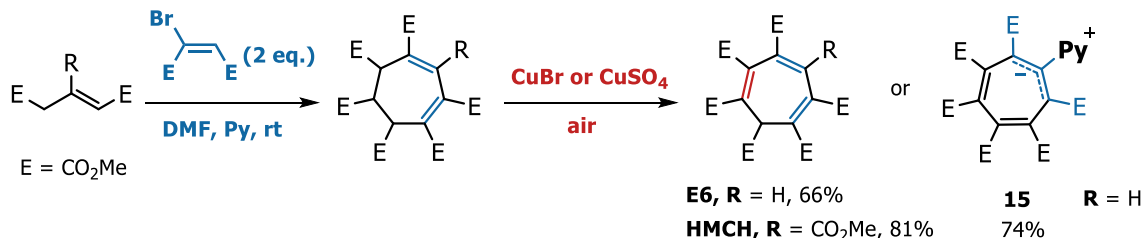


Схема 9

Следует отметить, что при использовании данной каталитической системы в реакции с диметилглютаконатом нами был получен не только целевой продукт **E6**, но и новое необычное соединение – гекса(метоксикарбонил)циклогептатриенилид пиридиния **15**. Данное соединение является первым представителем нового класса циклогептатриенидных цвиттер-ионов, поэтому особый интерес представляло получение его в качестве основного

продукта. Таким образом, задача состояла в оптимизации условий для получения как **E6**, так и цвиттер-иона **15**. Использование в качестве катализатора $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ позволило решить данную задачу. При добавлении его в количестве 3 мол.% удалось получить **E6a** в виде индивидуального изомера с выходом 66%. Увеличение количества катализатора до 10 мол.%, в свою очередь, позволило получать цвиттер-ион **15** по *one-pot* процедуре (схема 10). В результате, нами был разработан удобный протокол получения соединения **15**, позволяющий масштабировать процесс на количества до нескольких десятков граммов.

Цвиттер-ион **15** образуется вследствие нуклеофильной атаки пиридина по незамещенному положению циклогептатриена с последующим окислительным дегидрированием, т.е. гексазамещенный циклогептатриен подвергается Cu-катализируемой окислительной CН-активации.

Таким образом, нами разработана новая методика синтеза полизамещенных электронодефицитных циклогептатриенов, позволившая получить несколько новых представителей этого класса, включающих ближайший аналог ГМЦГ – гекса(метокси-карбонил)циклогептатриен (**E6**), а также ранее неизвестные циклогептатриены цвиттер-ионного типа.

Нами также был получен анион **E6**. Данное соединение устойчиво при комнатной температуре в атмосфере аргона. Тем не менее, оно уступает аниону ГМЦГ по устойчивости. На воздухе в растворе анион **E6** постепенно (в течение нескольких дней) окисляется, а полученная калиевая соль на воздухе гигроскопична и стремительно гидролизуется.

Исследование CН-кислотности циклогептатриенов

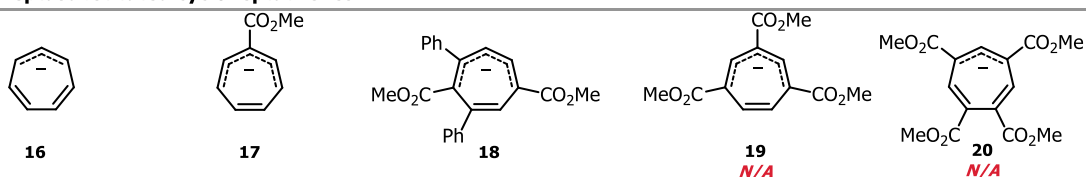
Получив ряд новых электронодефицитных циклогептатриенов, мы провели исследование их CН-кислотности с различным характером замещения (рис. 2). Все исходные циклогептатриены, кроме обозначенных как «N/A», получены и описаны. Циклогептатриены **15**, **E6-A**, **18** и **25** получены в рамках данного диссертационного исследования.

Проведено измерение значений рКа для циклогептатриенов, содержащих до семи электроноакцепторных заместителей. Следует отметить, что, поскольку разница в значениях рКа между незамещенным тропилидом **16** и цвиттер-ионом **15** составляет ~36 порядков, определить их общим методом для всего ряда не представляется возможным. Поэтому исследование кислотности проводилось несколькими способами. Во-первых, для молекул с достаточно стабильными анионами (**15**, **E6-A**, **26**, **27**) было применено прямое спектрофотометрическое титрование в DMSO.

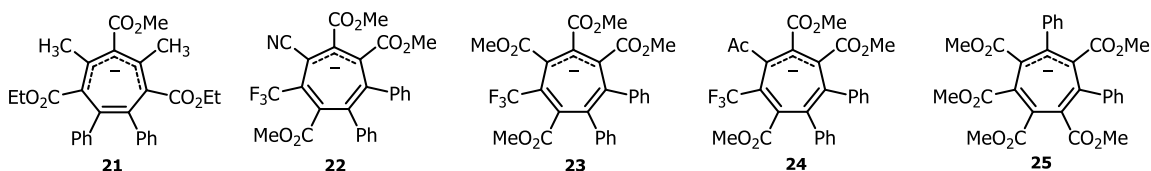
Для циклогептатриенов **E6-A** и **26**, а также для электронодефицитных циклогептатриенов с нестабильными анионами (**23–25**) определение рКа осуществлялось методом, предложенным Бреслоу, основанным на изучении кинетики дейтерообмена, так как прямое титрование для данных соединений в силу их быстрой деградации не представляется возможным. В основе метода лежит уравнение Бренстеда, из которого

следует, что значения pK_a соединений, имеющих схожую структуру, линейно связаны с логарифмом скорости дейтерообмена по уравнению: $\log_k = a \log_{K_a} + C$.

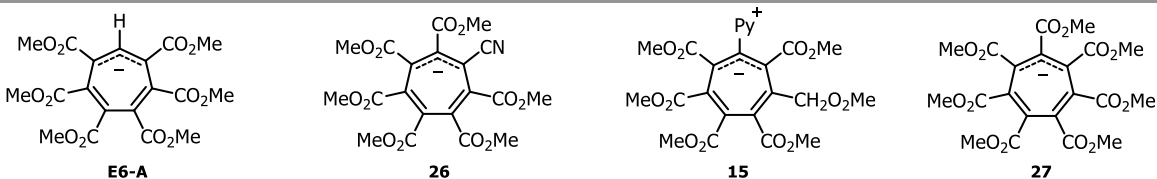
Non-heptasubstituted cycloheptatrienes



Heptasubstituted cycloheptatrienes, < 6 ester groups



Heptasubstituted cycloheptatrienes, 6 ester groups/cycloheptadiene, 7 ester groups/heptacyanocycloheptatriene



Heptasubstituted cycloheptadiene, 7 ester groups/heptacyanocycloheptatriene

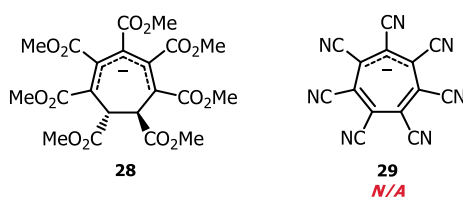


Рисунок 2. Анионы циклогептатриенов.

На рисунке 3 в верхнем ряду представлены экспериментально определенные значения pK_a для соответствующих циклогептатриенов. Верхний ряд состоит из анионов, еноляты которых устойчивы в индивидуальной форме. Нижний ряд состоит из анионов, прямое титрование которых невозможно из-за их нестабильности.

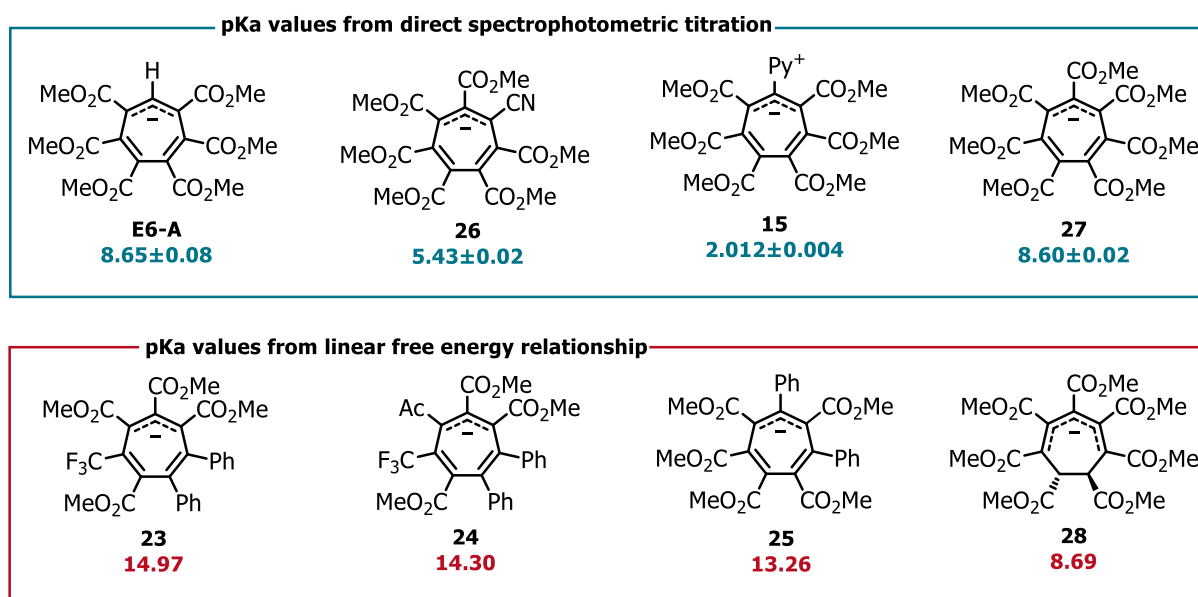


Рисунок 3. Экспериментальные значения pK_a для соответствующих циклогептатриенов.

Для всех циклогептатриенов значения рКа были рассчитаны квантовохимическими методами. Поскольку циклогептатриенид-анионы являются конформационно нежесткими молекулами, они имеют порядка 150 возможных конформеров, которые в реальном растворе распределены согласно распределению Больцмана. Для решения данной проблемы расчетным методом GFN2-хТВ был составлен ансамбль всех возможных конформеров, методом r²SCAN-3с был найден наиболее энергетически выгодный конформер, и, наконец, методом revDSD-PBEP86(D4)/aug-cc-pVTZ была рассчитана электронная энергия. Такой подход позволил с наименьшими затратами расчетных мощностей получить химическую точность (погрешность порядка 1 ккал/моль).

Для вычисления значений рКа использовались свободные энергии реакций кислотно-основного равновесия между исследуемым циклогептатриеном и стандартом, в качестве которого выступал DMSO, значение рКа которого равно 35, по формуле:

$$\text{Dimsyl}^- + \text{HA} \rightleftharpoons \text{DMSO} + \text{A}^-,$$

$$pK_a(\text{HA}) = pK_a(\text{DMSO}) - \frac{\Delta G_r}{RT},$$

где НА – исследуемая сопряженная кислота циклогептатриенильного аниона.

Корреляция между расчетными и экспериментально полученными значениями рКа представлена в таблице 1.

Таблица 1. Экспериментально полученные и расчетные значения рКа.

Соединение	рКа(DMSO)(эксп.)	рКа(DMSO)(расч.)
15	2.01 ^B	2.17
E6-A	8.65 ^B	9.09
16	8.65 ^B	36.37
17	—	19.85
18	—	22.94
19	—	9.28
20	—	8.28
21	—	24.84
22	—	14.13
23	14.97 ^б	14.16
24	14.30 ^б	15.11
25	13.26 ^б	15.90
26	5.43 ^B	5.29
27	8.60 ^B	7.68
28	8.69 ^б	8.12
29	—	–10.65

^a Значения из работ Бреслоу и Добена. ^б Значения из линейного соотношения свободной энергии.

^B Значения спектрофотометрического титрования.

Рассчитанные значения рКа хорошо согласуются со значениями, полученными экспериментально. Из этого следует, что разработанную методику можно считать подходящей для прогнозирования значений рКа циклогептатриенов, в том числе тех, чья кислотность слишком низка для экспериментов по дейтерообмену.

Из таблицы 1 следует, что СН-кислотность коррелирует с количеством электроноакцепторных групп. В общем случае, большее количество электроноакцепторных групп обеспечивает большую СН-кислотность. В то же время, существенное влияние на значения рКа циклогептатриенов оказывает стерический фактор. Так, сопряженная кислота аниона **18** почти на 2 единицы рКа кислее сопряженной кислоты аниона **21**, несмотря на меньшее количество акцепторных заместителей.

Среди описанных соединений наименьшее значение рКа имеет цвиттер-ион **15** (сопоставимо с кислотностью хлористого водорода в DMSO).

Чтобы оценить влияние стерического фактора, мы рассчитали кислотность для теоретической сопряженной кислоты аниона **19**, у которого стерическая нагруженность существенно снижена. Значение рКа данной сопряженной кислоты оказалось аномально низким (9.28 единиц), что сопоставимо с кислотностью ГМЦГ и **E6**.

Отдельный интерес представляло определение влияние антиароматичности на СН-кислотность циклогептатриенов.

Мы хотели оценить вклад антиароматической дестабилизации в СН-кислотность циклогептатриенов. Для этого была измерена экспериментальными и расчетными методами СН-кислотность гепта(метоксикарбонил)циклогептадиена **28** и ГМЦГ **27**. Значения рКа у данных соединений очень близки, что говорит о том, что введение двух акцепторных заместителей и наличие кольцевого сопряжения компенсируется антиароматической дестабилизацией.

Исследование антиароматичности циклогептатриенильных анионов

Поскольку антиароматичность является дестабилизирующим фактором, система стремится к искажению геометрии для снижения дестабилизации. Циклогептатриенильные анионы, как упоминалось в предыдущем разделе, являются конформационно нежесткими. Анализ ансамблей конформеров тропилидов позволил выявить два основных вида искажения – «твист» и «псевдо-ванна». Геометрия анионов оказывает влияние на распределение заряда в молекуле, что продемонстрировано на примере тропилида **16** и (метоксикарбонил)тропилида **17** (рис. 4).

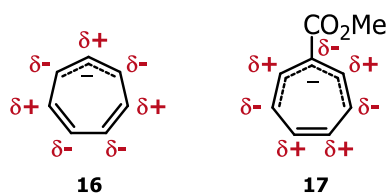


Рисунок 4. Схема распределения зарядов в циклогептатриенидах **16** и **17**.

Мы обнаружили, что геометрия большинства циклогептатриенильных анионов в наиболее стабильных конформациях в DMSO соответствует аллильной системе с диеновым фрагментом, выведенным из плоскости, за исключением нескольких диаллильных анионов (**17**, **19** и **21**). В некоторых случаях образование диаллильной конформации является предпочтительным, поскольку соответствующее ей распределение зарядов стабилизируется заместителями в молекуле.

Для подтверждения этой гипотезы нами исследованы два теоретических циклогептатриенильных аниона **19** и **20**. Квантовохимические расчеты подтвердили, что расположение заместителей в соответствии со схемой распределения зарядов в «твист» и «псевдо-ванна» конформерах стабилизирует их. Так, наиболее стабильным конформером аниона **19** оказалась «твист» форма, а в **20** – «псевдо-ванна».

Согласно расчетам, в диаллильном анионе **17** атом углерода в α -положении (рис. 4) является наиболее электронодефицитным, в то время как в аллильных анионах α -положение, напротив, наименее электронодефицитно. Таким образом, совокупность зарядовых и орбитальных факторов делает наиболее нуклеофильным i -положение аллильной анионной системы.

Одним из наиболее важных вопросов, рассматривающихся в данном исследовании, является антиароматичность циклогептатриенильных анионов. Для количественной оценки степени антиароматичности мы опирались на магнитный критерий ароматичности. Основным методом ее оценки является NICS (Nucleus independent chemical shift). Нами были рассчитаны значения NICS(1)zz, NICS(0) и NICS(1) на уровне теории r^2 SCAN-3c//PBE0(D4)/pcsSeg-2/CPCM(DMSO). В основном состоянии незамещенный циклогептатриен **16** демонстрирует значение NICS(1)zz 105, что означает его высокую степень антиароматичности. Это значение, близкое к таковому у цикlopentadiенилия. После введения одного акцепторного заместителя в соединении **17** значение NICS(1)zz падает почти в два раза – до 68. Для большинства электронодефицитных циклогептатриенильных (**23–28**) анионов значения NICS(1)zz находятся в пределах 7–15. В то же время семь цианогрупп в соединении **29** дают большое значение NICS(1)zz, равное 64, что еще раз свидетельствует о том, что на степень антиароматичности существенное влияние оказывает стерический фактор.

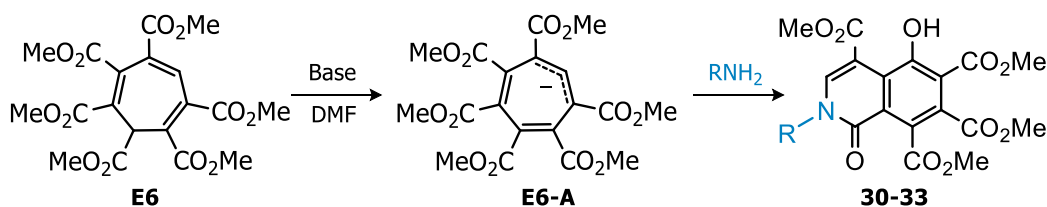
Таким образом, введение большого количества электроноакцепторных заместителей резко снижает степень антиароматичности циклогептатриенильных анионов, но не приводит к ее снятию.

Исследование реакционной способности новых циклогептатриенов. Взаимодействие гекса(метоксикарбонил)циклогептатриена Е6 с аминами

Получив новые циклогептатриенид-анионы, мы систематически исследовали их реакционную способность в реакциях, характерных для аниона ГМЦГ.

В первую очередь, нас интересовало их взаимодействие с N -нуклеофилами – в частности, с аминами, так как в случае ГМЦГ они приводили к продуктам, имеющим практическую значимость.

Эксперименты показали, что **Е6-А** взаимодействует с первичными аминами с образованием 5-гидроксиизохинолонов **30–33** (схема 10), схожими по структуре с полученными из ГМЦГ (рис. 5), но незамещенных в положении 3.



Base = K_2CO_3 : **30** R = Me, 43%; **31** R = *i*-Pr, 65%; **32** R = Bn, 53%

Base = Et_3N : **33** R = Ph, 24%

Схема 10

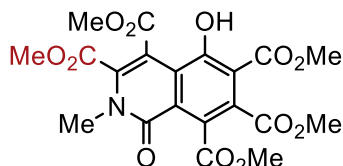


Рисунок 5. *N*-метил-5-гидроксиизохинолон, полученный из ГМЦГ.

Механизм реакции подразумевает атаку метиламином *i*-углерода семичленного цикла с образованием интермедиата **a**, который содержит дианионный фрагмент (схема 11), который затем претерпевает миграцию протона с образованием аниона **b**. Стадия же раскрытия циклического аниона с образованием интермедиата **c** является примером 8π -электроциклического раскрытия семичленного цикла. Последующие стадии включают в себя миграцию протона с образованием интермедиата **d**, амидирование и конденсацию Дикмана, которая приводит к аниону **f**.

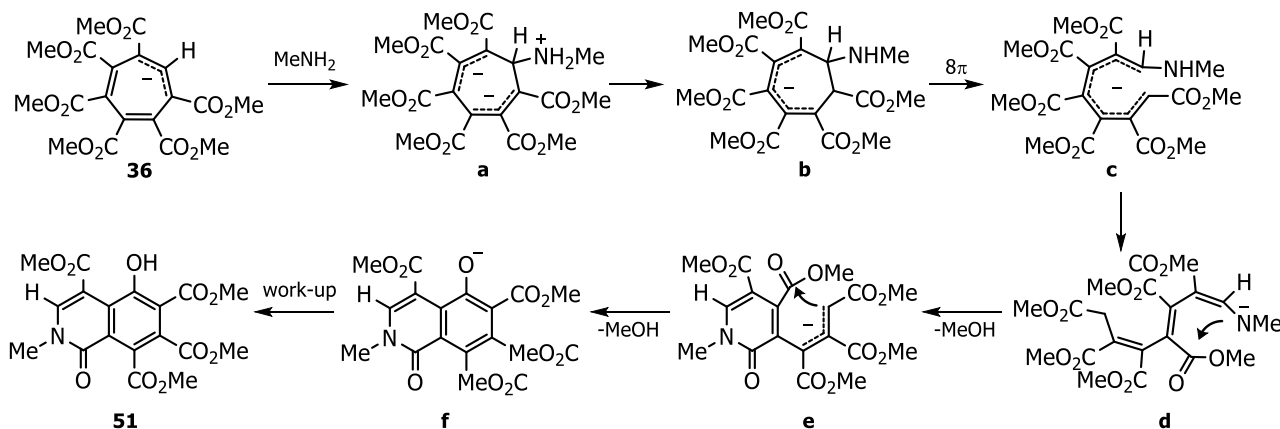


Схема 11

Таким образом, нами продемонстрирована схожая реакционная способность по отношению к нуклеофилам для ранее описанного гепта(метоксикарбонил)цикло-гептатриенильного и полученного в настоящей работе гекса(метоксикарбонил)цикло-гептатриенильного анионов. Оба соединения реагируют с аминами с образованием производных 5-гидроксиизохинолонов. Несмотря на наличие нескольких возможных реакционных центров в анионе **E6**, реакция протекает с высокой селективностью благодаря согласованному влиянию орбитальных и стерических факторов.

Как и ожидалось, полученные нами тетра(метоксикарбонил)-5-гидроксиизохинолоны обладают флуоресцентными свойствами. Мы рассмотрели оптические свойства данных соединений и сравнили с изохинолонами, полученными ранее из ГМЦГ, чтобы выяснить,

какое влияние на них оказывает заместитель в положении 3 изохинолонового фрагмента. Обнаружено, что отсутствие акцепторного заместителя в третьем положении изохинолона вызывает выраженный гипсохромный сдвиг как поглощения, так и флуоресценции.

По сравнению с 5-гидроксиизохинолонами, полученными ранее из ГМЦГ, соединения **30-33** продемонстрировали значительно более низкую фотокислотность: их ΔpK_a возбужденного состояния составляют 3.4–3.6 единиц против 6.7–7.3 единиц у аналогов с пятью сложноэфирными группами.

Результаты показывают, что 5-гидроксиизохинолоны со сложноэфирной группой в положении 3 являются сильными фотокислотами, а без нее – слабыми.

Таким образом, нами продемонстрировано, что оптические свойства 5-гидроксиизохинолонов не зависят от заместителя при атоме азота, однако наличие сложноэфирной группы в положении 3 гетероциклического кольца оказывает ключевое влияние на флуоресцентные свойства анионной формы.

Взаимодействие гекса(метоксикарбонил)циклогептатриена **E6 с электрофилами**

В предыдущих работах нашей научной группы было показано, что особенностью аниона ГМЦГ с точки зрения реакционной способности является его амбифильность. В связи с этим, получив его ближайший аналог – анион **E6-A** – мы исследовали его поведение в аналогичных реакциях.

Так, **E6-A** алкилируется бензилбромидом (схема 12). Реакция протекает селективно с образованием соответствующего норкарADIена **34** с выходом 82% (схема 12).

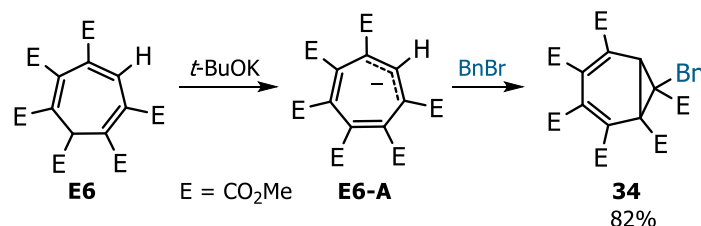


Схема 12

E6-A также алкилируется аллилбромидом (схема 13). На первой стадии происходит C-алкилирование субстрата, сопровождающееся циклогептатриен-норкарADIеновой перегруппировкой, приводящей к образованию соединения **35** с выходом 55%.

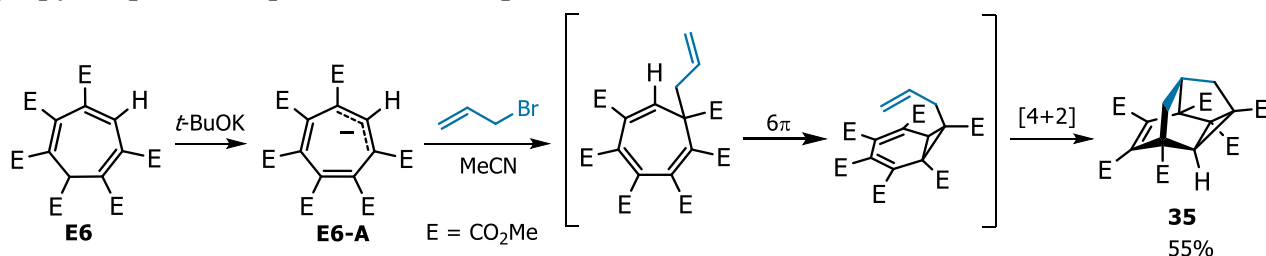


Схема 13

Структура данного каркасного соединения, подтвержденная рентгеноструктурным анализом (рис. 9), свидетельствует об атаке аллилбромида по α-атому углерода семичленного цикла.

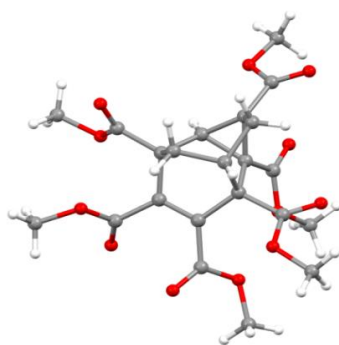


Рисунок 6. РСА каркасного соединения 35.

Анион **E6** аналогично аниону ГМЦГ **27** реагирует с борфторидом тропилия с образованием каркасного соединения **36** через π -стэкинг аниона **E6** и катиона тропилия, циклогептатриен-норкарадиеновую перегруппировку и внутримолекулярное [4+6]-циклоприсоединение (схема 14).

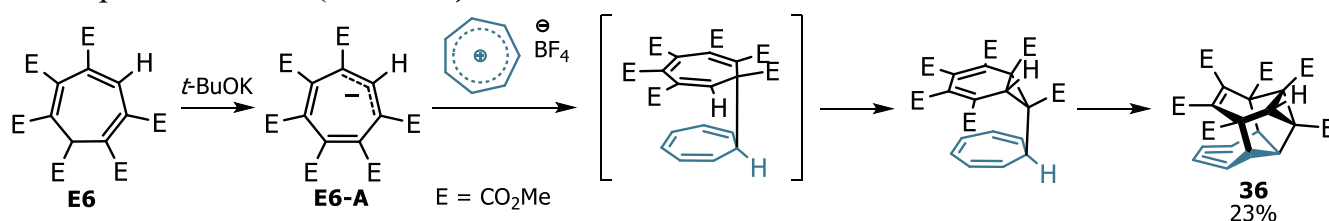


Схема 14

Несмотря на низкий выход, реакция протекает селективно, что подтверждено с помощью двумерной спектроскопии ЯМР.

Анион **E6** также вступает в реакцию с мезилазидом, приводя с выходом 36% к образованию винилциклопентадиенил-натрия **37** (схема 15). Структура соединения была подтверждена данными РСА. Таким образом, мезилазид преимущественно реагирует по наиболее электрофильному атому углерода в цикле.

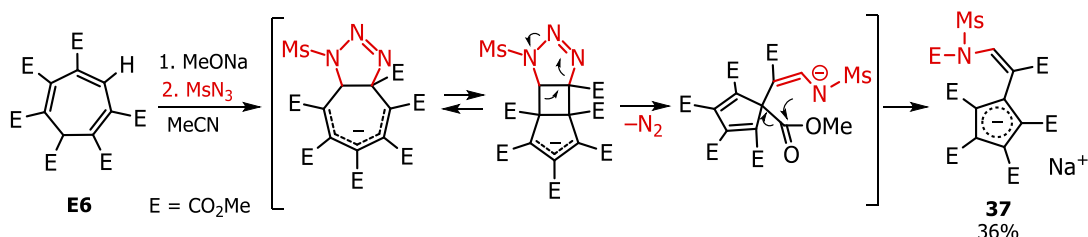


Схема 15

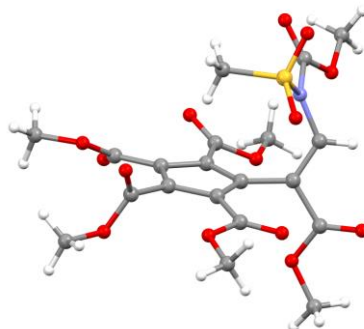


Рисунок 7. РСА винилциклопентадиенил-натрия 37.

При взаимодействии аниона **E6** с тозилазидом образуется уже смесь минимум трех

изомеров винилциклопентадиенильного аниона, а с *n*-нитробензоилазидом – трудно идентифицируемая смесь продуктов. Можно заключить, что взаимодействие с азидами в случае аниона **E6** протекает гораздо менее селективно, чем с анионом ГМЦГ.

Таким образом, мы добились значительного прогресса в изучении химии электронодефицитных циклогептатриенов. Нами получен ближайший аналог ГМЦГ – гекса(метоксикарбонил)циклогептатриен – и показано, что он обладает схожей реакционной способностью. Кроме того, он проявляет региоселективность в реакциях, характерных для данного класса соединений. На настоящий момент нами определено, что реакционная способность, подобная ГМЦГ, наблюдается у циклогептатриенов, содержащих шесть и более акцепторных заместителей. Такие циклогептатриены можно с уверенностью отнести к электронодефицитным.

Исследование реакционной способности гекса(метоксикарбонил)циклогептатриенилида пиридиния. Реакции нуклеофильного антироматического замещения

В рамках данного исследования нами впервые был получен ряд новых циклогептатриенидных цвиттер-ионов. Данные соединения представляют особый интерес в силу своей уникальной структуры и являются новым отдельным подклассом циклогептатриенил-анионных субстратов. Для изучения влияния гетероциклической части на строение и свойства цвиттер-ионов нами была предпринята серия экспериментов по синтезу этих соединений. Ранее было показано, что цвиттер-ион **15** (и **38–40**) можно получить напрямую из гекса(метоксикарбонил)циклогептатриена **E6** окислением кислородом воздуха на медных катализаторах в присутствии от одного до нескольких эквивалентов гетероциклического соединения. Кроме того, данные опыты проводились с *N*-метилпиразолом, 2-метилпиразином, 1-метил-1*H*-1,2,4-триазолом и 2,4-лутидином в DMSO с добавлением сульфата меди(II) или бромиды меди(I). Во всех случаях цвиттер-ион не образовывался, а исходный циклогептатриен превращался в метиловый эфир бензолгексакарбоновой кислоты или (в случае лутидина) оставался в неизменном виде. Поэтому мы предположили, что можно осуществить реакцию обмена пиридина в цвиттер-ионе на другое гетероциклическое соединение. Этот подход оказался успешным при использовании более электронодонорных гетероциклов, чем пиридин, и позволил синтезировать как соединения, полученные ранее окислением **E6**, так и несколько новых цвиттер-ионов **41–46** (схема 16).

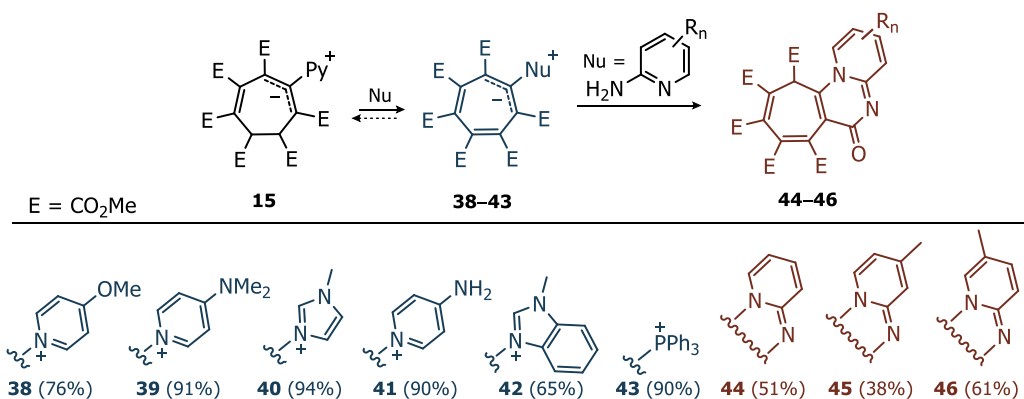


Схема 16

В случае, когда пиридин содержал амино группу во втором положении, наблюдалось образование конденсированных трициклических циклогептатриенов **44–46**; структура соединения **44** подтверждена данными РСА.

Обнаружив новое превращение, мы провели масштабное исследование реакционной способности данных цвиттер-ионов по отношению к различным нуклеофилам (схема 17).

Механизм реакции подразумевает мономолекулярное элиминирование пиридина с образованием гекса(метоксикарбонил)циклогептатетраена **47**, который затем присоединяет нуклеофильную частицу. Последующая миграция протона приводит к продукту (схема 17).

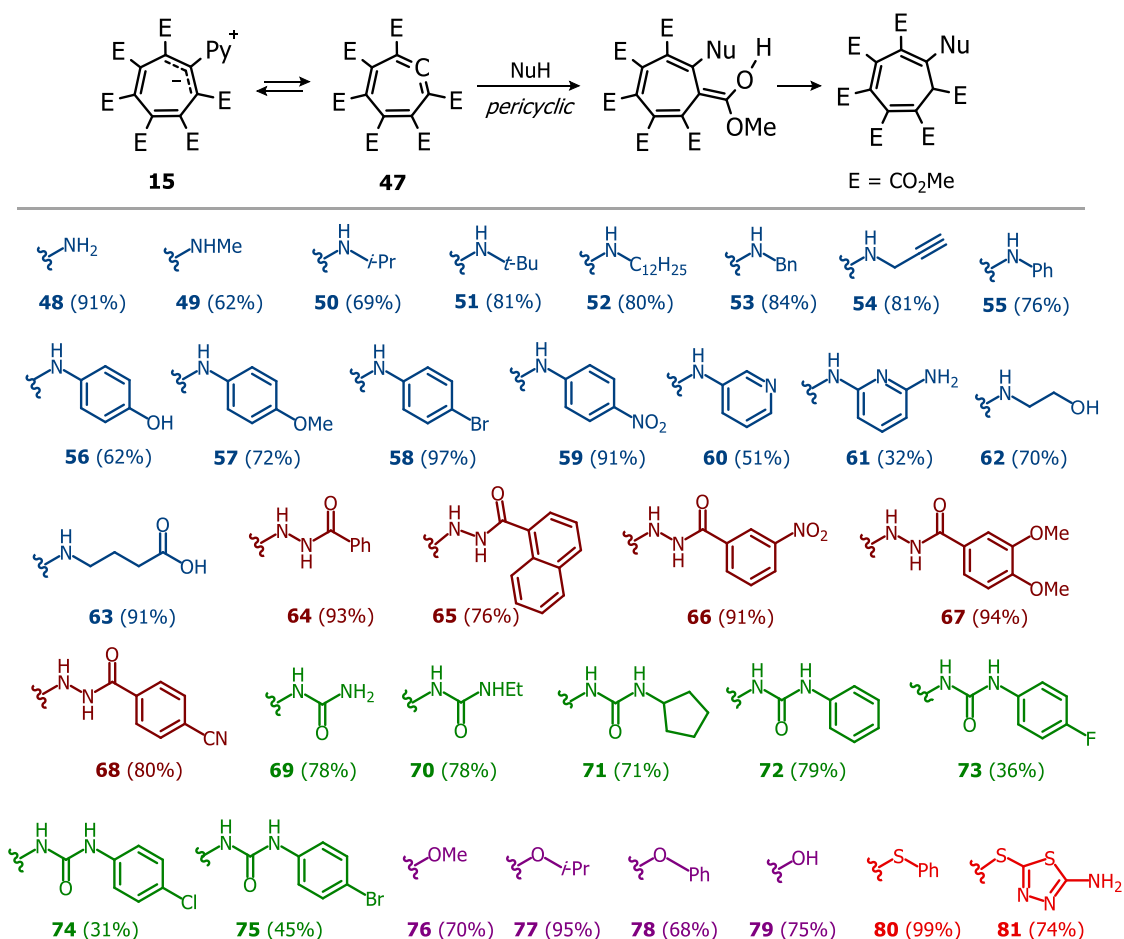


Схема 17

С первичными аминами гекса(метоксикарбонил)циклогептатриенилид пиридиния реагирует с образованием соответствующих гекса(метоксикарбонил)-7-аминоциклогептатриенов. Реакция протекает гладко с высокими выходами вплоть до количественных. В отличие от 4-аминопиридина, при взаимодействии с которым образуется циклогептатриенидный цвиттер-ион **41**, 2,6-диаминопиридин реагирует с цвиттер-ионом **15** как и другие первичные амины. Гидразиды карбоновых кислот реагируют с циклогептатриенидными цвиттер-ионами с образованием ацилгидразинокциклогептатриенов. Взаимодействие с мочевиной и ее монозамещенными аналогами в аналогичных условиях приводит к соответствующим карбамоиламинокциклогептатриенам.

В данное превращение также вступают спирты и фенолы. Учитывая, что они являются более слабыми нуклеофилами, для полного протекания реакции потребовался их избыток

и добавление катализатора. В случае спиртов использовалась добавка *пара*-толуолсульфоновой кислоты, роль которой заключается в связывании образующегося в ходе реакции пиридина. Фенол в кислых условиях в реакцию не вступал, но при катализе триэтиламином наблюдалось образование гекса(метоксикарбонил)феноксциклогептатриена **78** с хорошим выходом (68%). В аналогичных условиях прошла реакция с водой с образованием производного гидроксициклогептатриена **79** с выходом 75%. В реакции с тиофенолом образование 7-тиофенилциклогептатриена **80** наблюдалось с количественным выходом (схема 17).

Цвиттер-ион **15** также удалось вовлечь в реакцию с фторид-анионом. Изначально реакцию проводили в водном растворе плавиковой кислоты, однако при этом получался продукт взаимодействия с водой **79**. Соединение **82** удалось получить при взаимодействии с фторидом тетрабутиламмония. Из него также была получена калиевая соль **82-K** (схема 18).

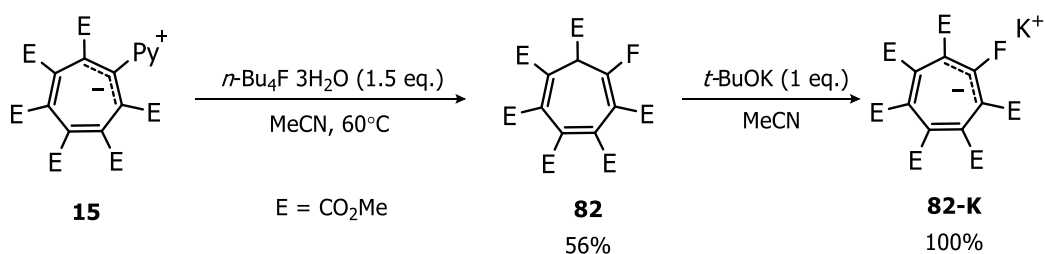


Схема 18

В целом, можно сказать, что реакция гекса(метоксикарбонил)циклогептатриенилида пиридиния с нуклеофилами протекает с высокой селективностью. Практически все циклогептатриены получались в виде единственного изомера с атомом водорода в вицинальном положении к нуклеофилу. Фторпроизводное **82** образуется в виде смеси двух таутомеров в соотношении 2:1 в пользу вицинального. Структура основного изомера соединения подтверждена данными рентгеноструктурного анализа.

Гекса(метоксикарбонил)циклогептатетраен **47** является высоко напряженной частицей, однако, из литературы известно, что подобные ему соединения обладают ароматичностью по Мёбиусу, так как в алленовом фрагменте в системе такой симметрии орбитали принимают форму спирали. Квантовохимические расчеты согласуются с нашей гипотезой, подтверждая вид ВЗМО гекса(метоксикарбонил)циклогептатетраена **47**. В дополнение к этому, нами рассчитаны значения NICS, то есть проведен анализ магнитного критерия ароматичности, для исходного цвиттер-иона **15** и промежуточного циклогептатетраена. Результаты расчета дают значения NICS(1)_{zz}, составляющие 8 и -13, соответственно, что говорит о переходе от слабоантиароматического субстрата к умеренно ароматическому интермедиату. Расчет NICS проводился на уровне *r*²SCAN-3c//PBE0(D4)/pcsSeg-2. На рисунке 8 представлена визуализация ВЗМО тетраена **47**, демонстрирующая Мёбиусовскую топологию.

Отметим, что гекса(метоксикарбонил)циклогептатетраен **47** является одним из немногих примеров соединений в основном состоянии, проявляющим ароматичность по Мёбиусу.

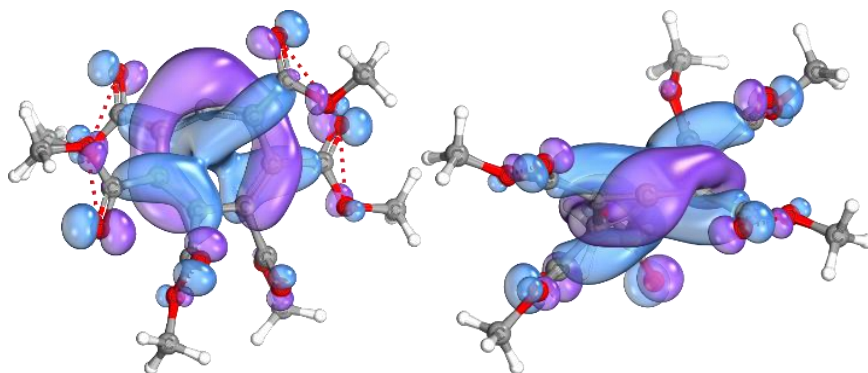


Рисунок 8. Визуализация ВЗМО циклогептатетраена **47**.

Таким образом, нами открыт интересный с фундаментальной точки зрения класс превращений – реакции нуклеофильного антиароматического замещения. В отличие от реакций ароматического нуклеофильного замещения, протекающих через присоединение/элиминирование, здесь, напротив, имеет место механизм элиминирования/присоединения, а полученные циклогептатриенильные цвиттер-ионы обнаруживают уникальную реакционную способность, выступая в качестве α -электрофилов.

Раньше синтез каждого нового электронодефицитного производного циклогептатриена требовал трудоемкого исследования, в то время как данный разработанный нами подход позволил легко получить порядка сорока новых производных.

Также нами было изучено взаимодействие цвиттер-иона **15** с тиомочевинами, которое протекает с образованием принципиально других продуктов и чувствительно к структуре субстратов и условиям проведения реакции. В данной работе проводилось исследование реакционной способности по отношению к монозамещенным тиомочевинам. Обнаружено, что вместо ожидаемых производных циклогептатриена образуются изоиндолиноны **83**.

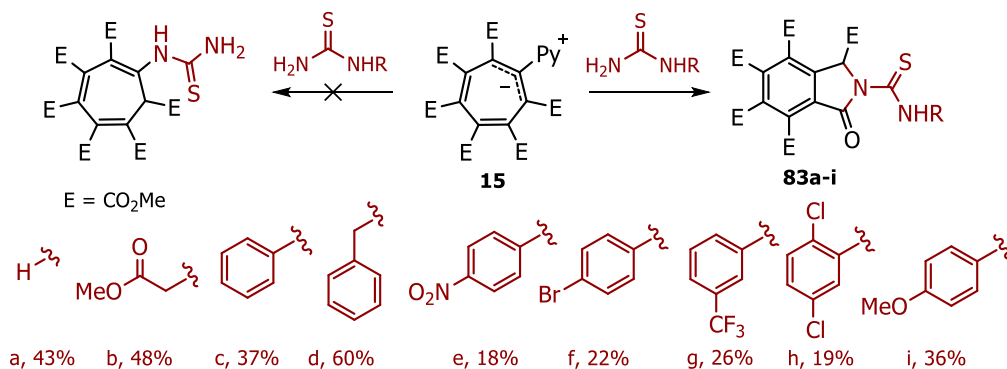
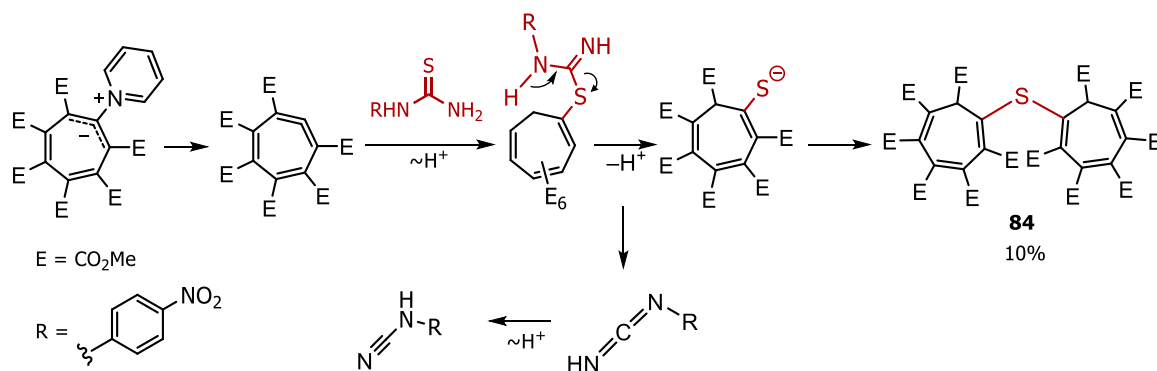
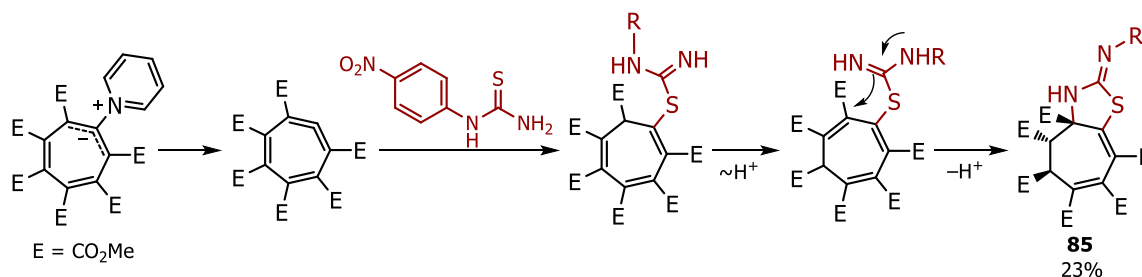


Схема 19

Среди побочных продуктов реакции цвиттер-иона **31** с *para*-нитрофенилтиомочевинной был обнаружен сульфид **84** – молекула с рекордно большой массой среди производных циклогептатриена, синтезированных в нашей лаборатории (схема 20).



Для оптимизации реакции мы провели ее в хлорбензоле и диоксане. При этом вместо изоиндолинона был обнаружен третий побочный продукт – бициклический имин **85**.



Из литературы известно, что многие производные мочевин и тиомочевин обладают фунгицидной активностью. В связи с этим, полученные в ходе данного исследования уреидоциклогептатриены **69–72**, **74**, **75** и изоиндолиноны **83a–i** были переданы коллегам в лабораторию биологических испытаний кафедры ХТОС в РХТУ им. Д.И. Менделеева. Испытания проводились *in vitro* в отношении шести грибов-вредителей плодовых культур. Сравнение результатов проводилось с эталоном – триадимефоном. Результаты испытаний представлены в таблице 2.

Таблица 2. Ингибирование роста мицелия грибов-патогенов *in vitro*.

Соединение	Ингибирование роста мицелия, %					
	<i>V.i.</i>	<i>R.s.</i>	<i>F.o.</i>	<i>F.m.</i>	<i>B.s.</i>	<i>S.s.</i>
89	20	23	0	8	18	7
90	14	13	0	14	45	0
91	14	27	0	23	16	7
92	36	18	10	13	25	3
93	22	54	3	17	42	9
104a	20	28	0	24	47	3
104e	22	5	15	41	32	17
104f	9	-3	13	-3	9	4
104g	19	24	10	14	20	8
104h	17	8	12	-1	16	6
триадимефон	41	43	77	87	44	61

Из таблицы следует, что испытанные соединения продемонстрировали умеренную фунгицидную активность, что может быть связано с быстрыми метаболическими

превращениями тестируемых соединений под действием высокоактивных гидролаз из эфиров в соответствующие кислоты. Тем не менее, ряд соединений (уреидопроизводные **70** и **73** и изоиндолиноновое производное **83a**) продемонстрировали фунгитоксичность по отношению к определенным видам патогенов даже выше, чем эталон. Таким образом, синтезированные в данной работе соединения продемонстрировали потенциал практической применимости.

В целом, можно заключить, что реакционная способность гекса(метоксикарбонил)-циклогептатриенилида пиридиния оказалась крайне разнообразной и принципиально отличающейся от изученных нами ранее анионов ГМЦГ и **Е6**. Обнаруженные реакции нуклеофильного антиароматического замещения открывают широкие возможности для синтеза новых полизамещенных циклогептатриенов, а также ряда других карбо- и гетероциклических соединений.

ВЫВОДЫ

1. Разработана новая стратегия каскадной сборки циклогептатриенового кольца с шестью и семью электроноакцепторными заместителями (преимущественно сложноэфирными) по схеме $C3+C2+C2$ (конденсация/циклизация), исходя из триметилаконитата или диметилглутаконата и двух эквивалентов диброммалеата, позволившая расширить класс электронодефицитных циклогептатриенов и их стабильных циклогептатриенид-анионов и исследовать реакционную способность как с электрофильными, так и нуклеофильными реагентами.

2. Впервые успешно синтезирован гекса(метоксикарбонил)циклогептатриен (**Е6**), являющийся ближайшим аналогом ранее единственно известного высоко электронодефицитного циклогептатриена, содержащего семь метоксикарбонильных групп в цикле (ГМЦГ). Установлено, что калиевая соль его также является стабильной и по аналогии с ГМЦГ вступает в реакции алкилирования и образования каркасных структур, а также в реакции с аминами и азидами.

3. Установлены границы применимости разработанной ранее схемы « $C1 + 3 C2$ » синтеза электронодефицитных циклогептатриенов и уточнен механизм данного процесса. Показано, что этот путь эффективен только при использовании илидов пиридиния и сульфония в качестве $C1$ -компонента в реакции с броммалеатом.

4. В разработанном ранее подходе $[4+2]$ /ретро $[4+2]$ для получения замещенных циклогептатриенов были изучены новые циклодиены. Показано, что в реакции с циклопропенами может быть использован генерированный *in situ* тетра(метоксикарбонил)циклопентадиенон, а также метилкумалат, что позволяет синтезировать циклогептатриены, содержащие от 2 до 5 электроноакцепторных заместителей в цикле.

5. Расчетными и физико-химическими методами проведено систематическое исследование связи между строением и свойствами в ряду замещенных циклогептатриенов. Показано, что введение электроноакцепторных заместителей снижает

степень антиароматичности, при этом большое влияние оказывает стерическая нагруженность. Увеличение количества электроноакцепторных заместителей также ожидаемо увеличивает значения pK_a .

6. В ходе синтеза циклогептатриена **Е6** был обнаружен, оптимизирован и изучен принципиально новый подкласс электронодефицитных циклогептатриенов цвиттер-ионного строения – гекса(метоксикарбонил)циклогептатриенилиды пиридиния и азолия, pK_a которых достигает 2, что находится на уровне HCl в DMSO.

7. Систематически изучен новый тип реакций циклогептатриенилидов пиридиния с N-, O- и S-нуклеофилами – нуклеофильное антиароматическое замещение (S_NAar) – протекающее через генерирование промежуточного гекса(метоксикарбонил)цикло-гептатетраена. На основе этих превращений синтезирован широкий ряд гетерозамещенных гекса(метоксикарбонил)циклогептатриенов.

Основные результаты диссертации изложены в следующих работах:

1. Salikov R.F. Möbius-Aromaticity and Antiaromaticity Driven Nucleophilic Substitution Reactions in Cycloheptatrienide Zwitterions with a Twisted Cycloheptatetraene Intermediate / R.F. Salikov, A.D. Sokolova, D.N. Platonov, A.Yu. Belyy, M.D. Khitrov, Y.V. Tomilov // Asian J Org Chem. – 2025 – Т. 14, № 5 – С. e202500119.
2. Belyy A.Y. Electrophilic hexa(methoxycarbonyl)cycloheptatrienyl anion in the synthesis of electron-deficient 5-hydroxyisoquinolones / A.Y. Belyy, A.D. Sokolova, R.F. Salikov, V.V. Litvinenko, D.N. Platonov, Y.V. Tomilov // Mendeleev Communications. – 2025 – Т. 35, № 2 – С. 162–164.
3. Belyy A.Y. Significant impact of 3-positioned substituent on the fluorescent properties of 5-hydroxyisoquinolones / A.Y. Belyy, A.D. Sokolova, R.F. Salikov, K.P. Trainov, D.N. Platonov, Y.V. Tomilov // Mendeleev Communications. – 2025 – Т. 35, № 2 – С. 179–182.
4. Sokolova A.D. The Antiaromatic Nucleophilic Substitution Reaction (S_NAar) in Cycloheptatrienyl-Anion Containing Zwitterions with a Möbius-Aromatic Intermediate / A.D. Sokolova, D.N. Platonov, A.Yu. Belyy, R.F. Salikov, K.S. Erokhin, Y.V. Tomilov // Org. Lett. – 2024 – Т. 26, № 28 – С. 5877–5882.
5. Salikov R.F. Antiaromaticity of Cycloheptatrienyl Anions: Structure, Acidity, and Magnetic Properties / R.F. Salikov, A.Y. Belyy, M.K. Ilyushchenko, D.N. Platonov, A.D. Sokolova, Y.V. Tomilov // Chemistry A European J. – 2024 – Т. 30, № 41 – С. e202401041.
6. Sokolova A.D. Cyclopentadienone and Pyrone Derivatives as Precursors of Electron-Deficient Cycloheptatrienes: Quantum Chemical Investigation and Synthesis / A.D. Sokolova, A.Yu. Belyy, R.F. Salikov, D.N. Platonov, Y.V. Tomilov // Synthesis. – 2024 – Т. 56, № 16 – С. 2581–2587.
7. Белый А.Ю. I Исследование реакций СН-кислот с генерируемым *in situ* N-[1,2-бис(метоксикарбонил)винил]пиридином в синтезе 1,2,3,4,5,6,7-гепта(метоксикарбонил)циклогептатриена / А.Ю. Белый, А.Д. Соколова, Р.Ф. Саликов, Д.Н. Платонов, Ю.В. Томилов // Изв. АН, сер. хим. – 2024. Т. 73, № 5. – С. 1455–1459.

8. Pyushchenko M.K. Cascade Vinylation/ 8π -Electrocyclization and Cu(II)-Catalyzed Dehydrogenation toward Highly Stable Formally Antiaromatic Cycloheptatrienyl Anions / M.K. Pyushchenko, R.F. Salikov, A.D. Sokolova, V.V. Litvinenko, A.Yu. Belyy, D.N. Platonov, Y.V. Tomilov // J. Org. Chem. – 2023 – Т. 88, № 9 – С. 5661–5670.
9. Соколова А.Д. Необычное поведение стабилизированных сульфониевых илидов в реакции с диметилброммалеатом / Соколова А.Д., Белый А.Ю., Томилов Ю.В. // XXVIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», Москва, 2021.
10. Соколова А.Д. / Синтез и реакционная способность 1,2,3,4,5,6-гекса(метоксикарбонил)циклогептатриена / Соколова А.Д., Ильющенко М.К., Саликов Р.Ф., Белый А.Ю. // X Молодежная конференция ИОХ РАН, Москва, 2023, с. 232.
11. Соколова А.Д. / Синтез и реакционная способность 1,2,3,4,5,6-гекса(метоксикарбонил)циклогептатриена / Соколова А.Д., Ильющенко М.К., Литвиненко В.В., Саликов Р.Ф., Белый А.Ю. // XXVI Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием), Н. Новгород, 2023, с. 129.
12. Соколова А.Д. / Новые превращения окта(метоксикарбонил)циклогептадиена / Соколова А.Д., Белый А.Ю. // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023», секция «Химия», Москва, 2023, с. 731.
13. Соколова А.Д. / Нуклеофильное антиароматическое замещение в гекса(метоксикарбонил)пиридиний-1-ил-циклогептатриениде / Соколова А.Д., Белый А.Ю. // XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Федеральная территория «Сириус», 2024. Сборник тезисов, М.: ООО «Адмирал Принт», 2024. – Т. 1. – С. 556.
14. Соколова А.Д. / Взаимодействие 1,2,3,4,5,6-гекса(метокси-карбонил)-7-(пиридиний-1-ил)тропилида с N- и S-нуклеофилами / Соколова А.Д., Платонов Д.Н., Белый А.Ю. // XXVII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием), Н. Новгород, 2024, с. 214.
15. Соколова А.Д. / Нуклеофильное замещение в 1,2,3,4,5,6-гекса-(метоксикарбонил)-7-(пиридиний-1-ил)тропилиде / Соколова А.Д., Платонов Д.Н., Белый А.Ю. // Всероссийская научная школа-конференция “Марковниковские чтения”, МО, Красновидово, 2024, с. 100.
16. Соколова А.Д., Белый А.Ю. / [4+2]/Ретро-[4+2]-циклоприсоединение как подход к электронодефицитным циклогептатриенам / Соколова А.Д., Белый А.Ю. // VI Всероссийская конференция по органической химии, Москва, 2024, с. 276.
17. Соколова А.Д. / Синтез, свойства и уникальная реакционная способность электронодефицитных циклогептатриенидов / Соколова А.Д., Белый А.Ю., Платонов Д.Н., Томилов Ю.В // Всероссийский конгресс «KOST-2025» по химии гетероциклических соединений, Владикавказ, 2025, с. 143.
18. Sokolova A.D. / Nucleophilic substitution reactions in cycloheptatrienide zwitterion with a möbius-aromatic intermediate / Sokolova A.D., Belyy A.Yu., Tomilov Yu.V. // «New Emerging Trends in Chemistry» (NewTrendsChem-2025), Yerevan, Armenia, 2025, p. 258.