

ФИО соискателя Корженко Кирилл Сергеевич

Название диссертации *Реакции нуклеофильного присоединения и окислительные трансформации с участием электронодефицитных 4Н-хромонов*

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/>

12 сентября 2024 года

Дата приема к защите

19 сентября 2024 года

Дата размещения автореферата на сайте ВАК

<https://vak.minobrnauki.gov.ru>

10 октября 2024 года

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Самарский государственный технический университет»

На правах рукописи

Корженко Кирилл Сергеевич

**РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ И ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ
ТРАНСФОРМАЦИИ С УЧАСТИЕМ ЭЛЕКТРОНОДЕФИЦИТНЫХ
4*H*-ХРОМЕНОВ**

1.4.3. Органическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Работа выполнена на кафедре органической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет».

Научный руководитель: **Осянин Виталий Александрович**,
доктор химических наук, профессор кафедры органической химии Самарского государственного технического университета

Официальные оппоненты: **Гулевская Анна Васильевна**
доктор химических наук, профессор, заведующая кафедрой органической химии химического факультета федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет»

Михайлов Андрей Андреевич
кандидат химических наук, старший научный сотрудник Лаборатории биоинформационных методов комбинаторной химии и биологии института биоорганической химии им. М. М. Шемякина и Ю. А. Овчинникова РАН

Ведущая организация: ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург

Защита состоится «11» декабря 2024 г. в 12:30 часов на заседании диссертационного совета 24.1.092.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, 47.

Автореферат разослан «___» _____ 2024 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 работы. В последние десятилетия функционализированные *4H*-хромены, структурный фрагмент которых встречается в большом числе природных соединений, в первую очередь флавоноидов, стали привилегированной основой для разработки новых подходов к синтезу гетероциклических соединений, содержащих фармакофорные группы. При этом сами *4H*-хромены наделены широким спектром биологической активности, в том числе антимикробной, противовирусной, противоопухолевой и антидиабетической.

Анализ литературных данных показывает, что в отличие от *2H*-изомеров *4H*-хромены в синтезе гетероциклических систем используются значительно реже, что связано с их меньшей стабильностью и синтетической доступностью. Можно полагать, что введение акцепторной группы в сопряжение с оксивинильным фрагментом будет увеличивать их устойчивость вследствие пуш-пульной поляризации эндоциклической кратной связи пиранового цикла. Вместе с тем особенности электронного строения таких систем делает их удобными субстратами для построения новых гетероциклов с широким спектром биологического действия. С другой стороны, наличие в продуктах подобных превращений высокополяризованной цепи сопряженных кратных связей обуславливает возможность их применения в качестве красителей, в органической электронике и других областях материаловедения.

Реакция Михаэля - это мощный инструмент в органическом синтезе, который позволяет эффективно вводить широкий спектр функциональных групп в органические субстраты и быстро наращивать молекулярную сложность вследствие образования новых связей C-C и C-гетероатом. При этом реакция Михаэля может инициировать сложную цепь последующих каскадных превращений. Ранее уже было продемонстрировано, что электронодефицитные *4H*-хромены выступают ценными субстратами в подобных тандемных трансформациях, первой стадией которых являются реакции сопряженного присоединения. В то же время полиэлектрофильная природа пуш-пульных *4H*-хроменов во многих случаях ставит проблему селективности превращений с участием моно- и бинуклеофилов, а также амбифильных реагентов, что в первую очередь объясняется недостаточностью накопленных знаний об их реакционной способности.

Таким образом, большое разнообразие доноров Михаэля, широкий спектр акцепторных групп в структуре исходных *4H*-хроменов, а также неоднозначность протекания каскадных реакций с их участием делает изучение химических свойств данных систем актуальным направлением в современной химии кислородсодержащих гетероциклов.

Цель и задачи научного исследования. Цель работы заключалась в создании новых методов получения гетероциклических систем на основе реакций нуклеофильного присоединения и окислительных трансформаций с участием электронодефицитных *4H*-хроменов и их бензаналогов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи:**

- синтезировать широкий ряд пуш-пульных *4H*-хроменов и их бензаналогов;
- исследовать взаимодействие β -карбонилзамещенных *4H*-хроменов с N-нуклеофилами;

- изучить химический потенциал электронодефицитных 4*H*-хроменов в реакциях с различными СН-кислотами;
- разработать способ получения β-(2-нитровинил)-1*H*-бензо[*f*]хроменов на основе реакции Анри;
- изучить окислительные превращения электронодефицитных 4*H*-хроменов под действием соединений поливалентного иода;
- исследовать фотофизические характеристики синтезированных гетероциклов.

Научная новизна. Впервые получены ацетил-, адамантаноил-, пивалоил- и метоксалил-1*H*-бензо[*f*]хромены, а также 1-(1*H*-бензо[*f*]хромен-2-ил)-3-фенилпроп-2-ен-1-оны и 2-арил-*N,N*-диметил-2,3-дигидро-1*H*-бензо[*f*]хромен-3-амины. Предложен способ получения *N*-арилхроман-2-аминов трансминированием 2-пиперидинохроманов ароматическими аминами. При взаимодействии 3-формилхромона и циклических аминов получены 3-(*R*₂*N*-метилен)хроманоны, 3,3'-[(1*H*-азол-1-ил)метилен]бис(4*H*-хромен-4-оны). Присоединение 1,3- и 1,4-бинуклеофилов к 2-метоксалил-1*H*-бензо[*f*]хромену позволило синтезировать имидазо[1,2-*a*]пиримидин, хиноксалин-2(1*H*)-он, метил-1,6-дигидропиридин-2-карбоксилат. Впервые исследовано взаимодействие электронодефицитных 1*H*-бензо[*f*]хроменов с иодидом 2,3-диметилбензотриазол-3-ия в качестве *C*-нуклеофила. Разработан способ получения 2-(2-нитровинил)-1*H*-бензо[*f*]хроменов из хроменкарбальдегидов в условиях реакции Анри. Установлено, что в случае ацетил-, адамантаноил- и пивалоил-замещенных 1*H*-бензо[*f*]хроменов выделенными продуктами оказываются 3-алкил-2-(2-нитровинил)-1*H*-бензо[*f*]хромены, а в случае 2-метоксалил-1*H*-бензо[*f*]хроменов получены хромено[2,3-*b*]пиррол-9(11*H*)-оны. Изучены фотофизические свойства 2-(2-нитровинил)-1*H*-бензо[*f*]хроменов. Показано, что при взаимодействии 2-нитро-1*H*-бензо[*f*]хроменов с алкилиденмалононитрилами происходит либо образование индено[1,2-*c*]ксантенов, либо нафто[2,1-*b*]фуранов в результате сужения пиранового цикла. Наличие высокорекционноспособного электронодефицитного фрагмента алкилиденмалононитрила делает полученные нафто[2,1-*b*]фураны ценными строительными блоками для синтеза широкого спектра гетеро- и карбоароматических соединений. Продемонстрирована дивергентность взаимодействия 2-нитро-1*H*-бензо[*f*]хроменов с β-кетонитрилами, в результате которого могут быть получены как фуро[3,2-*b*]хромены, так и метиновые соли, подвергающиеся дальнейшей трансформации в спиро[изоксазол-5,1'-нафталин]-3-оны. Впервые показана способность электронодефицитных 4*H*-хроменов выступать в роли одноуглеродных синтонов в реакции Михаэля. Установлено, что обработка электронодефицитных 1*H*-бензо[*f*]хроменов реагентом Козера в спиртовой среде приводит к 3-алкокси-3*H*-бензо[*f*]хроменам.

Практическая значимость. На основе электронодефицитных 4*H*-хроменов разработаны способы получения функционализированных хроменов, 2,3-дигидропиридин-4(1*H*)-онов, имидазо[1,2-*a*]пиримидинов, хромено[2,3-*b*]пиррол-9(11*H*)-онов, нафто[2,1-*b*]фуранов, дигидроиндено[1,2-*c*]ксантенов, фуро[3,2-*b*]хроменов и спиро[изоксазол-5,1'-нафталин]-3-онов. Структурный фрагмент ряда перечисленных гетероциклов встречается во многих биологически активных соединениях, в том числе природного происхождения и в фармацевтических препаратах, что определяет перспективность исследования их биологической активности. Исследование фотофизических свойств полученных гетероциклов

позволило выявить вещества с высоким квантовым выходом флуоресценции, что открывает перспективы для их использования в медицине в качестве флуоресцентных меток или pH-сенсоров, а также в органической электронике.

Личный вклад автора заключается в самостоятельном изучении и анализе литературных данных, разработке плана синтеза, проведении экспериментов, а также их оптимизации. Самостоятельно исследованы фотофизические свойства полученных веществ, рассчитаны квантовые выходы флуоресценции, проведены квантово-химические расчеты. Все выводы, сделанные в работе, основаны на данных, полученных автором лично или при его непосредственном участии.

На защиту выносятся следующие положения:

- способы получения новых электронодефицитных 1*H*-бензо[*f*]хроменов, содержащих ацильную, метоксильную и нитровинильную группы;
- новые подходы к синтезу гетероциклических систем, содержащих структурный фрагмент хроман-2-амина, 2,3-дигидропиридин-4(1*H*)-она, бензо[4,5]имидазо[1,2-*a*]пиримидина, бензо[4,5]имидазо[1,2-*a*]пиридина, хиноксалин-2(1*H*)-она, хромено[2,3-*b*]пиррол-9(1*H*)-она;
- превращения β-карбонилзамещенных 1*H*-бензо[*f*]хроменов в условиях реакции Андри;
- дивергентные трансформации β-нитрозамещенных бензохроменов с участием алкилиденмалонитрилов;
- особенности поведения β-нитрозамещенных бензохроменов в реакциях с метиленактивными нитрилами;
- окислительные трансформации электронодефицитных 1*H*-бензо[*f*]хроменов в 3-алкокси-3*H*-бензо[*f*]хромены;
- превращения 2-амино-4*H*-хромен-3-карбонитрилов в производные хинолина и кумарина.

Объекты исследования: электронодефицитные 4*H*-хромены и их бензаналоги.

Апробация работы и публикации. Результаты диссертационной работы опубликованы в 9 научных статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований, индексируемых Web of Science и Scopus, а также в 11 тезисах докладов всероссийских и международных конференций: Международная научная конференция «Седьмой Северо-Кавказский симпозиум по органической химии» (Ставрополь, 2024); IV Школа молодых ученых «Химия и технология биологически активных веществ для медицины и фармации» (Москва, 2024); III Школа молодых ученых «Химия и технология биологически активных веществ для медицины и фармации» (Москва, 2023); Всероссийская научная конференция с международным участием «Современные проблемы органической химии» (Новосибирск, 2023); VII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Химические проблемы современности» (Донецк, 2023); Международная конференция по химии «Байкальские чтения-2023» (Иркутск, 2023); X Молодежная конференция ИОХ РАН (Москва, 2023); Всероссийская научная конференция «Марковниковские чтения. Органическая химия: от Марковникова до наших дней» (Сочи, 2022); II Школа молодых ученых «Химия и технология биологически активных веществ для медицины и фармации» (Москва, 2022); Всероссийская

научная конференция «Марковниковские чтения. Органическая химия: от Марковникова до наших дней» (Сочи, 2021); XVII Менделеевская конференция молодых ученых (Иваново, 2019).

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, посвященного химическим свойствам β-нитровиниловых эфиров, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы. Работа изложена на 220 страницах, содержит 16 таблиц и 38 рисунков. Список цитируемой литературы включает 156 источников. Всю дополнительную информацию (рисунки спектров ЯМР ¹H, ¹³C), иллюстрации рентгеноструктурных данных можно найти в сопроводительных файлах к статьям, опубликованным по теме диссертации.

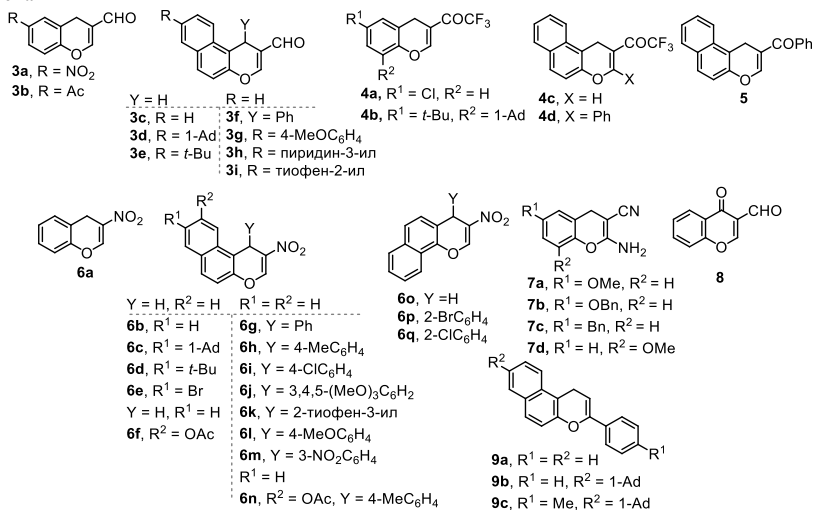
Автор выражает искреннюю благодарность своему учителю и научному руководителю – д.х.н., проф. В.А. Осянину, к.х.н., доц. М.Р. Демидову, к.х.н., доц. М.Р. Баймуратову за стемку ЯМР спектров, д.х.н., доц. О.П. Демидову (СКФУ, г. Ставрополь) за проведение рентгеноструктурных исследований, к.х.н., доц. В.А. Ширяеву за помощь в проведении квантово-химических расчетов.

Диссертация выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проекты № 19-13-00421 и № 22-13-00253).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В качестве электронодефицитных 4*H*-хроменов и их бензаналогов в настоящей работе были использованы β-формилхромены **3a–i**¹, β-трифторацетилхромены **4a–d**, 2-бензоил-1*H*-бензо[*f*]хромен **5**, β-нитрохромены **6a–q**, а также 2-амино-4*H*-хромен-3-карбонитрилы **7a–d**, 3-формилхромен **8** и 3-арил-1*H*-бензо[*f*]хромены **9a–c** (схема 1).

Схема 1

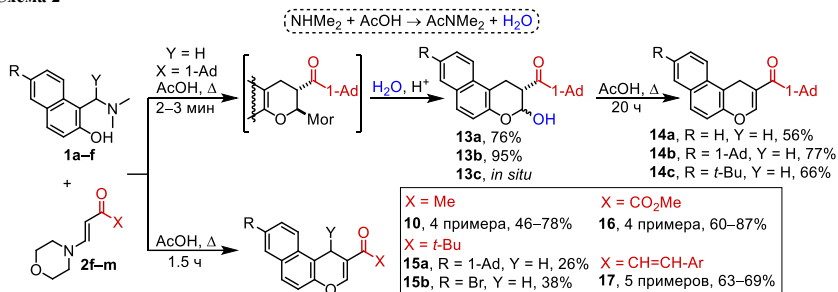


¹ Нумерация соединений в тексте автореферата соответствует их нумерации в диссертационной работе.

1. Синтез исходных электронодефицитных 4*H*-хроменов

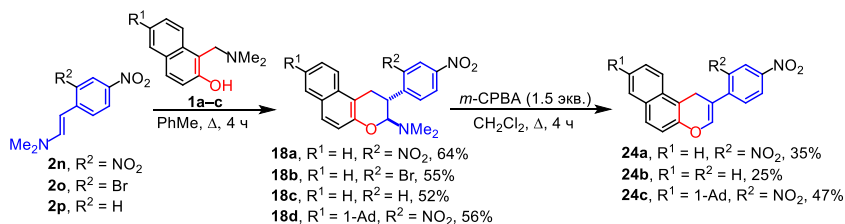
С целью расширения спектра используемых субстратов из ацетил-, 1-адамантоил- и пивалоилвиниламинов **2f–h** впервые были получены соответствующие 2-ацил-1*H*-бензо[*f*]хромены **10,14,15**. В случае синтеза 2-(1-адамантоил)-1*H*-бензо[*f*]хроменов **14a–c** в качестве промежуточных соединений наблюдалось образование хроманолов **13**. Установлено, что взаимодействие метил-4-морфолино-2-оксобут-3-еноата **2i** (X = CO₂Me) с основаниями Манниха с основаниями Манниха **1** приводит к метоксалил-замещенным бензохроменам **16**. В реакции с 1-(диметиламино)-5-арилпента-1,4-диен-3-онами **2j–m** получены бензохромены **17a–e**, содержащие систему кросс-сопряженных кратных связей (схема 2).

Схема 2



В реакции с предшественниками 1,2-нафтохинон-1-метидов для синтеза хроманов и хроменов также использовались такие пуш-пульные олефины, как нитрозамещенные β-(*N,N*-диметиламино)стиролы **2n–p**. В результате были получены продукты реакции Дильса-Альдера – 2-арилбензо[*f*]хроман-3-амины **18a–d** в виде индивидуальных *транс*-изомеров. Добиться элиминирования диметиламиногруппы удалось в условиях реакции Коупа, что обеспечило доступ к бензохроменам **24a–c** (схема 3).

Схема 3



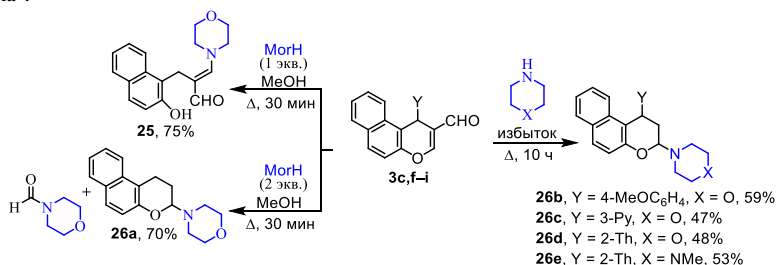
2. Взаимодействие электронодефицитных хроменов с *N*-нуклеофилами

2.1. Реакции β-карбонилзамещенных хроменов с аминами. Синтез аминокроменов

В ходе данного исследования показано, что взаимодействие хроменкарбальдегида **3c** с 2 экв. морфолина приводит к отщеплению формильной группы и образованию аминокромена **26a**. В случае использования 1 экв. морфолина был выделен сминальдегид **25** в виде *E*-изомера. Значительно труднее протекает взаимодействие с хроменкарбальдегидами **3f–i**, содержащими заместитель в первом положении. Так, для

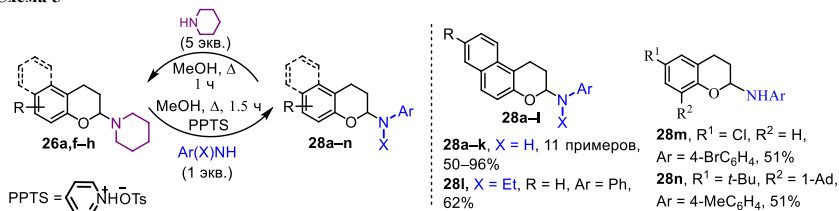
получения соответствующих аминокромонов **26b–e** реакцию проводили в среде кипящего амина (схема 4).

Схема 4



Попутно был разработан новый подход к получению N-ариламинохромонов **28** путем кислотно-катализируемой реакции 2-пиперидинохромонов **26** с ариламинами. В данную реакцию были введены анилины, содержащие как электронодонорные, так и электроноакцепторные заместители, а также первичные гетероароматические амины. На примере N-этиланилина показано, что реакция может протекать и со вторичными ароматическими аминами (продукт **28l**) (схема 5).

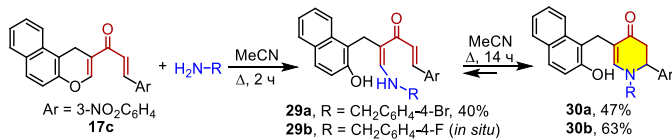
Схема 5



2.2. Взаимодействие бензо[*l*]хромен-2-ил-3-арилпроп-2-ен-1-онов с бензиламинами

Наличие системы кросс-сопряженных кратных связей в бензохроменах **17** делает их ценными субстратами для построения других гетероциклических систем на основе реакции Михаэля. Так, при взаимодействии соединения **17c** с 4-бром- и 4-фторбензиламинами в кипящем MeCN были получены 4-дигидропиридоны **30a,b** (схема 6).

Схема 6

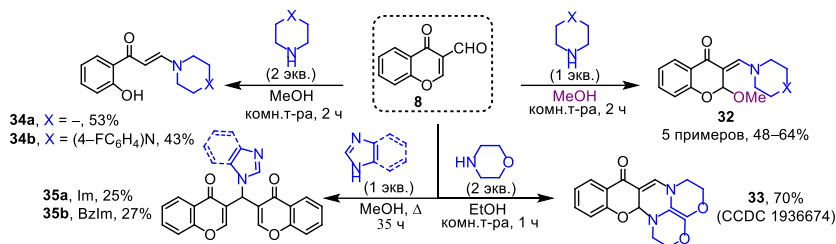


2.3. Реакция 3-формилхромона с N-нуклеофилами

В структуре 3-формилхромона **8** присутствует три неэквивалентных электрофильных центра, а также система сопряженных и кросс-сопряженных кратных связей, что делает его привлекательным предшественником для синтеза сложных

молекул в реакциях с донорами Михаэля, диенами и диенофилами. Было обнаружено, что реакция 3-формилхромона **8** и вторичных циклических аминов (в соотношении 1:1) в MeOH приводит к (*E*)-2-метокси-3-(R₂N-метилен)хроман-4-оном **32**. В то же время при использовании 2 экв. морфолина в EtOH образуется 2-морфолино-3-(морфолинометилен)хроман-4-он **33**. С другой стороны, в реакции с 2 экв. пирролидина или 1-(4-фторфенил)пиперазина были выделены только енаминокетоны **34a** и **34b**. Установлено, что длительный нагрев эквимольной смеси 3-формилхромона **8** и имидзола или бензимидазола в MeOH приводит к симметричному 3,3'-[(азол-1-ил)метилен]бис(4*H*-хроман-4-онам) **35a** и **35b** (схема 7).

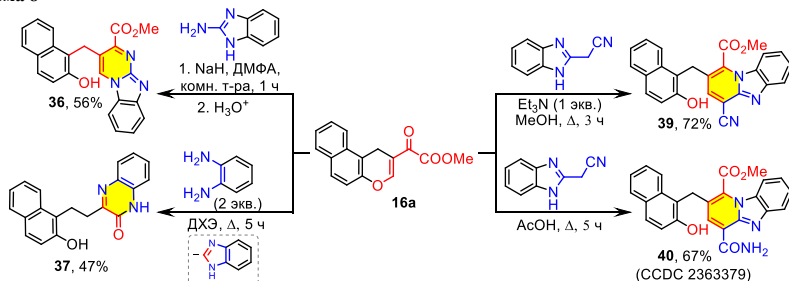
Схема 7



2.4. Превращения метил-2-(1*H*-бензо[*f*]хромен-2-ил)-2-оксоацетата под действием азотсодержащих 1,3- и 1,4-бинуклеофилов

Другим полиэлектрофильным субстратом, содержащим три неравноценных электрофильных центра, является метоксалил-замещенный бензохромен. Было показано, что взаимодействие метил-2-(1*H*-бензо[*f*]хромен-2-ил)-2-оксоацетата **16a** с 2-аминобензимидазолом в качестве 1,3-*N,N*-бинуклеофила приводит к образованию бензо[4,5]имидазо[1,2-*a*]пиримидина **36**. В реакции с *o*-фенилендиамином как 1,4-*N,N*-бинуклеофилом хромен **16a** выступает в роли одноуглеродного синтона, что приводит к образованию бензимидазола (детектирован по данным хромато-масс-спектрометрии), а последующее присоединение второго эквивалента *o*-фенилендиамин к промежуточно генерируемому α-кетозефиру [метил-4-(2-гидроксинафталин-1-ил)-2-оксобутеноату] обеспечивает доступ к хиноксалин-2(1*H*)-ону **37**. В реакцию с хроменом **16a** был также введен 2-цианометилбензимидазол в роли 1,3-*C,N*-бинуклеофила. Интересно отметить, что проведение реакции в условиях основного катализа приводит к образованию бензо[4,5]имидазо[1,2-*a*]пиридин-4-карбонитрила **39**, а в условиях кислотного катализа был выделен уже 4-карбамоилбензо[4,5]имидазо[1,2-*a*]пиридин **40** (схема 8).

Схема 8



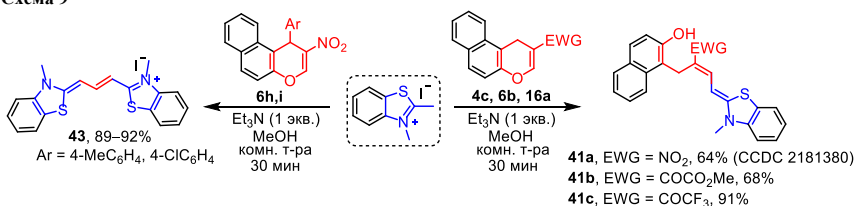
3. Взаимодействие электронодефицитных хромонов с С-нуклеофилами

3.1. Реакции 1*H*-бензо[*f*]хромонов с иодидом 2,3-диметилбензотиазол-3-ия

Взаимодействие электронодефицитных 1*H*-бензо[*f*]хромонов с иодидом 2,3-диметилбензотиазол-3-ия в присутствии Et₃N приводит к раскрытию пиранового цикла и образованию [(2*E*,4*Z*)-4-(3-метилбензотиазол-2(3*H*)-илиден)-бут-2-ен-1-ил]нафталин-2-олов **41a-c**. В реакцию успешно были введены трифторацетил-, нитро- и метоксалил-замещенные бензохромоны **4c**, **6b**, **16a**.

Далее были предприняты попытки проведения реакции соли 2,3-диметилбензотиазол-3-ия с нитрохромонами **6h,i**, содержащими арильный заместитель в 1-ом положении. Однако вместо образования аналогичных по строению продуктов выделенным соединением оказалась описанная в литературе соль **43** (схема 9).

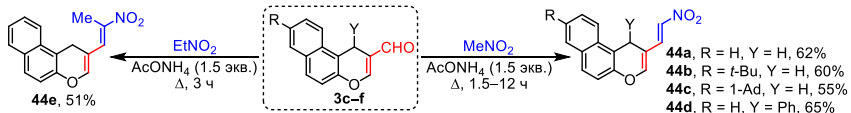
Схема 9



3.2. Превращения β-карбонилзамещенных 1*H*-бензо[*f*]хромонов в условиях реакции Анри

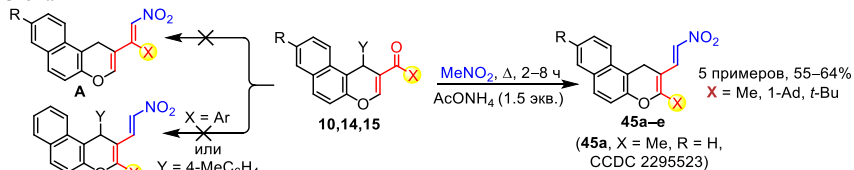
Наличие кратной связи между нитрогруппой и хромоновым циклом открывает дополнительные синтетические возможности для использования виниловых нитрохромонов в синтезе гетероциклов. В связи с этим хроменкарбальдегиды **3** были введены в реакцию Анри с MeNO₂ с образованием искомого нитровинилхромонов **44**. При проведении конденсации в среде кипящего EtNO₂ выделенным продуктом оказывается уже (*E*)-2-(2-нитропропенил)-1*H*-бензо[*f*]хромен **44e**. Наличие в спектре ¹H-¹H NOESY соединения **44e** кросс-пика между протонами метиленовой и метильной групп свидетельствует о *trans*-расположении нитрогруппы и хромонового фрагмента относительно экзоциклической двойной связи (схема 10).

Схема 10



Неожиданный результат был получен при введении в реакцию Анри β-ацетил-, адамантаноил- и пивалоил-замещенных 1*H*-бензо[*f*]хромонов **10,14,15**. Вместо β-алкилзамещенных нитроолефинов **A** выделенными продуктами оказались 3-алкил-2-(2-нитровинил)-1*H*-бензо[*f*]хромоны **45a-e**. Интересно отметить, что в случае арилзамещенных (X = Ar) **5** или содержащих арильный заместитель в первом положении 1*H*-бензо[*f*]хромонов **10,14,15** (Y = Ar) реакция не протекает (схема 11).

Схема 11



Полученные соединения **44,45** проявляют в растворе флуоресцентные свойства. Нитрохромен **44a** обладает основным максимумом флуоресценции при 552 нм и вторым в области 725 нм. При наличии арильной группы в первом положении (соединение **44d**) возникает дополнительный интенсивный максимум поглощения при 434 нм, а интенсивность максимума в области 718 нм значительно снижается. В случае 3-алкилзамещенных бензохроменов (соединения **45a,d**) наблюдается максимум поглощения в области 460 нм, а максимум при 700 нм исчезает. На примере соединения **45a** было установлено, что природа растворителя не оказывает существенного влияния на изменение максимума поглощения в видимой области. Однако растворитель влияет на положение максимума флуоресценции. Так, в растворе EtOAc или ДМСО соединения **45a** максимум наблюдался при 427 и 465 нм соответственно, а в AcOH и CH_2Cl_2 – при 509 и 549 нм (рис. 1).

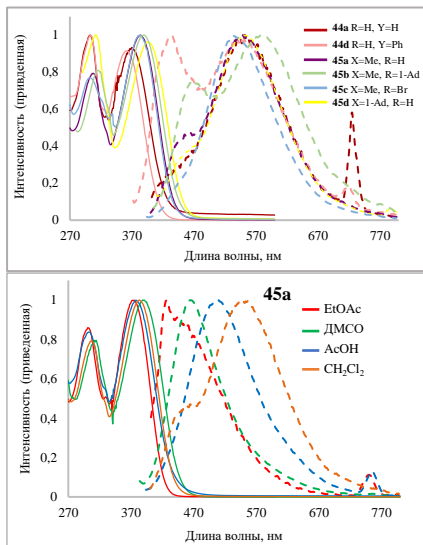
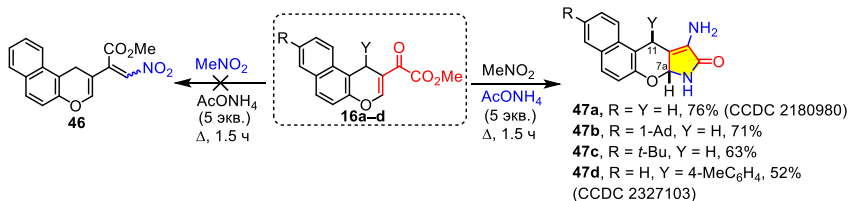


Рис. 1. Спектры поглощения (сплошные линии) и эмиссии (пунктирные линии) соединений **44, 45**

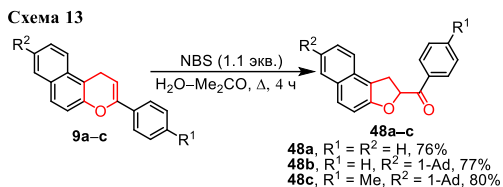
Далее были предприняты попытки введения в реакцию Анри метоксалилзамещенных хроменов **16**. Однако вместо ожидаемых нитровинилхроменов **46** продуктами реакции оказались представители новой гетероциклической системы хромено[2,3-*b*]пирролона **47a–d**. Согласно данным РСА в структуре **47d** *n*-толильная группа и атом N-7a занимают *цис*-расположение относительно пиранового цикла (схема 12).

Схема 12



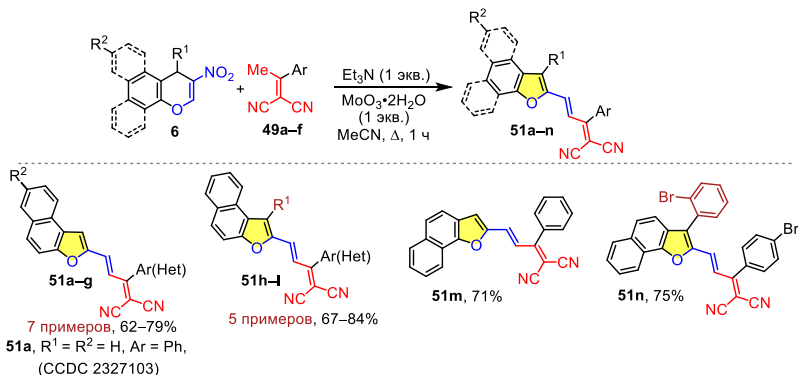
3.3. Дивергентные трансформации β -нитрозамещенных бензохромонов в реакциях с алкилиденмалонитрилами

При наличии в β -положении к пирановому атому кислорода хорошей уходящей группы потенциально возможно сужение шестичленного цикла до пятичленного. Так, нами было показано, что при действии на 3-арил-1*H*-бензо[*f*]хромены **9a-c** N-бромсукцинимидом в присутствии воды образуются дигидронафто[2,1-*b*]фураны **48a-c** (схема 13).



Далее в реакцию с β -нитробензохромонами **6** были введены 2-(1-арилэтилиден)малонитрилы **49**, что также привело к сужению пиранового цикла и в результате последующей окислительной ароматизации наблюдалось образование нафто[2,1-*b*]фуранов **51**. Данное превращение применимо и к 1-арилзамещенным 1*H*-бензо[*f*]хроменам, что позволило синтезировать 1-арилзамещенные нафто[2,1-*b*]фураны **51h-l**. Кроме того, в реакцию удалось ввести 3-нитро-4*H*-бензо[*h*]хромены **6o,p**, полученные на основе α -нафтола с образованием нафто[1,2-*b*]фуранов **51m,n** (схема 14).

Схема 14



Исследование оптических свойств соединений **51a,b,d,h,i,l** показало, что все исследованные соединения обладают одним максимумом в видимой области спектра. Кроме того, все полученные нафтофураны **51** обладают в растворе флуоресцентными свойствами. Наличие нитрогруппы в арилэтилиденовом фрагменте (**51b**), либо присутствие арильной группы в β -положении фуранового цикла (**51h,i,l**) способствует незначительному сдвигу в длинноволновую область, причем природа заместителя в бензольном кольце в

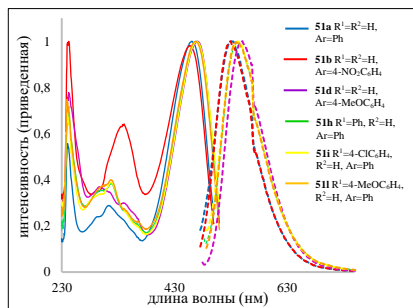
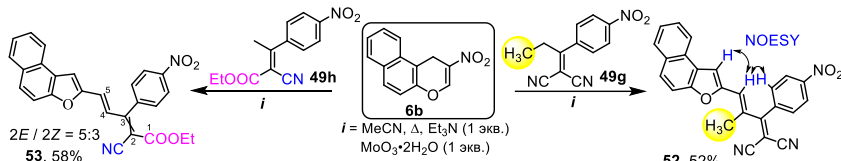


Рис. 2. Спектры поглощения (сплошные линии) и эмиссии (пунктирные линии) соединений **51**

β -положении фуранового цикла не оказывает влияния на смещение максимума флуоресценции (рис. 2).

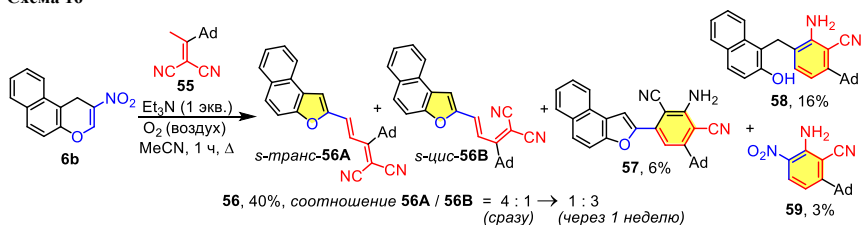
С целью расширения границ применимости разработанного превращения в реакцию был введен аддукт Кневенагеля на основе малононитрила и *n*-нитропропиофенона **49g**, в результате был получен продукт **52**. В реакции с (*E*)-этил-2-циано-3-(4-нитрофенил)бут-2-еноатом **49h** выделен нафто[2,1-*b*]фуран **53** в виде смеси *E*- и *Z*-изомеров (схема 15).

Схема 15



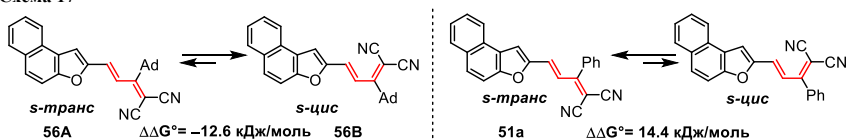
Несколько иной результат был получен при проведении реакции с участием аддукта Кневенагеля **55** на основе метил(1-адамантил)кетона. Разделение реакционной смеси позволило выделить ожидаемый нафто[2,1-*b*]фуран **56**, (нафто[2,1-*b*]фуран-2-ил)изофталонитрил **57**, 3-[(2-гидроксиафталин-1-ил)метил]бензонитрил **58** и 3-нитробензонитрил **59**. Интересно отметить, что в спектрах ЯМР нафто[2,1-*b*]фурана **56** (в растворе CDCl₃) присутствует двойной набор сигналов, которые можно соотнести с двумя конформерами **56A** и **56B**. Изучение конформационного равновесия показало, что сразу после растворения образуется смесь в соотношении **56A**/**56B** = 4:1, а при стоянии в течение 1 недели соотношение конформеров составляет уже **56A**/**56B** = 1:3 и со временем больше не меняется (схема 16).

Схема 16



Были рассчитаны энергии *s*-*транс*- и *s*-*цис*-конформеров для соединений **56** и **51a** квантовохимическими методами (DFT, B3LYP, 6-311G(d,p)). Показано, что в случае адамантилзамещенного производного **56** *s*-*цис*-конформер стабильнее на 12.6 кДж/моль, в случае же фенилзамещенного нафтофурана **51a** *s*-*транс*-конформер устойчивее на 14.4 кДж/моль, чем *s*-*цис*-ротамер (схема 17).

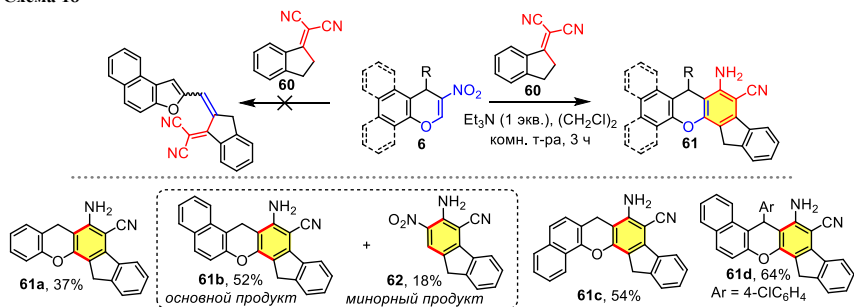
Схема 17



Далее в реакцию с нитрохроменами был введен аддукт Кневенагеля **60** на основе малононитрила и 1-инданона. К нашему удивлению, реакция с (дигидро-1*H*-инден-1-илиден)малононитрилом **60** протекала по иному направлению. Вместо предполагаемого

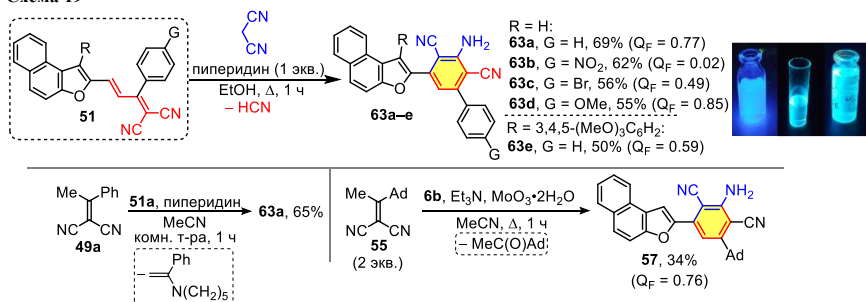
сужения пиранового цикла наблюдалось образование ранее неизвестных конденсированных производных ксантена **61a–d**. Стоит отметить, что тщательное изучение состава реакционной массы в случае синтеза дигидробензоксантена **61b** показало, что помимо самого ксантена **61b** в ней присутствует 3-амино-2-нитро-9H-флуорен-4-карбонитрил **62** (схема 18).

Схема 18



Полученные нафто[2,1-*b*]фураны **51** содержат в своей структуре фрагмент пушпупольной диеновой системы, что делает их привлекательными субстратами для получения новых полигетероциклических структур. В первую очередь, мы исследовали взаимодействие аллилиденмалонитрилов **51** с малонитрилом, что позволило получить 2-(3-бифенил)нафтофураны **63**. Интересно отметить, что аналогичный результат наблюдается и при введении в реакцию вместо малонитрила фенилэтилиденмалонитрила **49a** в присутствии пиперидина. На основании того, что исходные аддукты Кневенагеля **49** под действием нуклеофилов способны распадаться с образованием малонитрила, была исследована возможность получения 2-арилнафтофуранов одnoreакторным методом. Так, в результате реакции нитрохромена **6b** с 2 экв. адамантилэтилиденмалонитрила **55** в присутствии $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ был выделен нафтофуран **57** (схема 19).

Схема 19



В связи с наличием у соединений **57**, **63** интенсивной флуоресценции, были измерены относительные квантовые выходы. Анализ полученных данных показал, что наличие донорного заместителя (G) в бензольном кольце приводит к увеличению квантового выхода, и в случае метоксизамещенного производного **63d** он составляет $Q_F = 0.85$. С другой стороны, наличие арильного заместителя в первом положении нафтофуранового фрагмента или акцепторной группы в бензольном кольце приводит к

значительному снижению квантового выхода, и в случае нитропроизводного **63b** флуоресценция практически отсутствует ($Q_F = 0.02$).

В реакцию с 3-[(нафто[2,1-*b*]фуран-2-ил)алилиден]малонитрилом **51b** в качестве нуклеофила также удалось ввести гидросиламин, что привело к производному 2-аминоникотинонитрила **64**. Кроме того, для нафтофурана **51a** была изучена возможность протекания 1,3-диполярного циклоприсоединения на примере взаимодействия с солью фенацилхинолиния, в результате чего был выделен дигидропироло[1,2-*a*]хинолин **65** (схема 20).

Схема 20

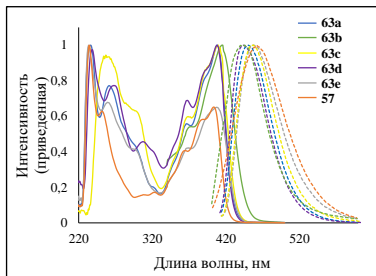
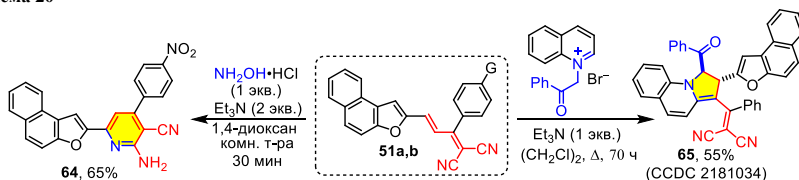
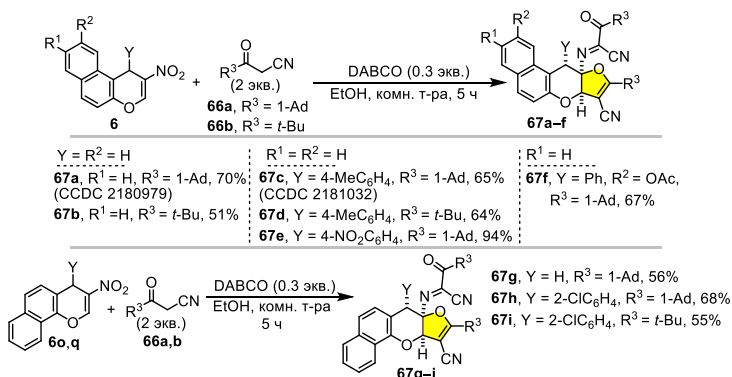


Рис. 3. Спектры поглощения (сплошные линии) и эмиссии (пунктирные линии) соединений **63**, **57**.

3.4. Реакции β-нитрохромонов с метиленактивными нитрилами

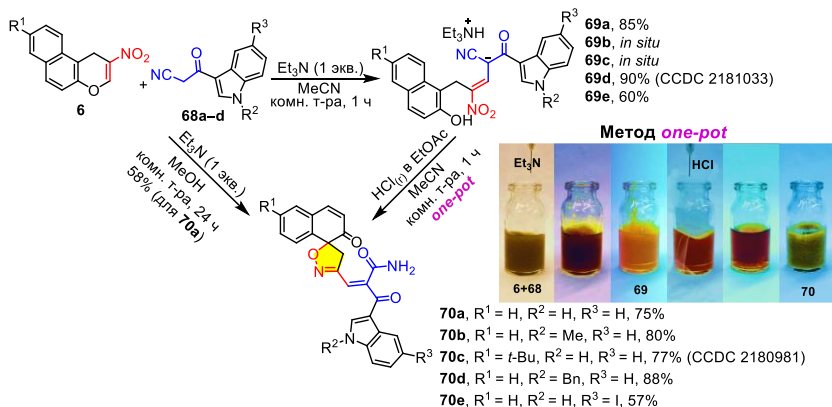
Взаимодействие адамантоил- и пивалоилацетонитрилов **66a,b** с 2-нитро-1*H*-бензо[*f*]хромонами **6** в EtOH в присутствии DABCO приводит к образованию 1*H*-бензо[*f*]фуро[3,2-*b*]хромонов **67a-f**. При этом в реакцию способны вступать как 1-незамещенные нитробензохромоны, так и содержащие арильную группу в положении 1. Кроме того, в реакцию с β-кетонитрилами **66a,b** были введены нитробензохромоны **60,q**, полученные на основе α-нафтола, что, в свою очередь привело к образованию 7*H*-бензо[*h*]фуро[3,2-*b*]хромонов **67g-i** (схема 21).

Схема 21



В продолжении изучения взаимодействия β -нитрозамещенных хроменов **6** с метиленактивными нитрилами в реакцию были введены индол-3-оксопропаннитрилы **68**. К нашему удивлению, взаимодействие протекало по принципиально иному направлению и приводило к раскрытию пиранового цикла с образованием триэтиламмонийных метиновых солей **69**. Неожиданный результат был также получен при подкислении указанных солей этилацетатом, насыщенным газообразным HCl. Вместо протонирования анионного центра происходила деароматизация нафтольного фрагмента с образованием (2-оксо-2'*H*,4*H*-спиро[изоксазол-5,1'-нафталин]-3-ил)акриламидов **70**. Далее мы предприняли попытки проведения данной реакции методом *one-pot*. Так, при подкислении этилацетатом, насыщенным газообразным HCl, суспензии соли **69** в MeCN без ее промежуточного выделения наблюдалось растворение соли, а затем образование осадка спироизоксазола **70** (схема 22). Выходы спироизоксазолов **70** приведены при получении методом *one-pot*.

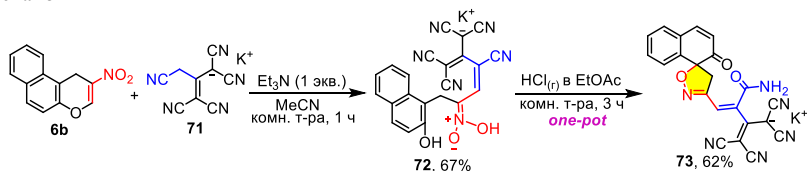
Схема 22



Кроме того, при проведении реакции между 2-нитро-1*H*-бензо[*f*]хроменом **6b** и индол-3-оксопропаннитрилом **68a** в MeOH в присутствии Et₃N наблюдалось образование соли **69a** ярко-оранжевого цвета, дальнейшее выдерживание суспензии при комнатной температуре приводило к растворению осадка, обесцвечиванию раствора и выпадению бесцветного спироизоксазола **70a**. Таким образом, в среде полярного MeOH данная реакция может быть осуществлена как каскадный процесс без необходимости выделения промежуточной соли и подкисления реакционной массы.

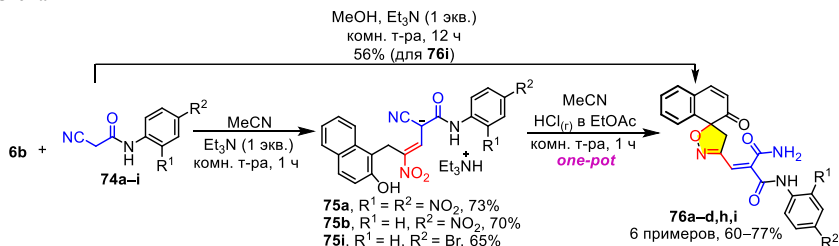
Далее в качестве цианометиленактивной компоненты был использован 1,1,3,3-тетрациано-2-(цианометил)проп-2-ен-1-ид калия **71**, в результате взаимодействия с которым также удалось получить спироизоксазол **73** (схема 23).

Схема 23



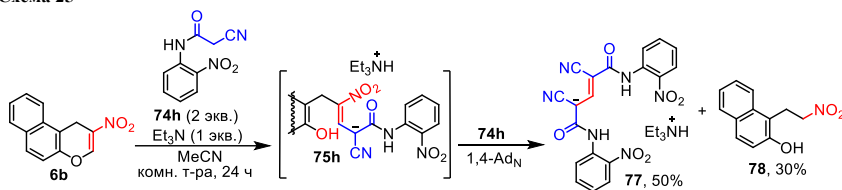
Взаимодействие с 2-циано-N-арилацетамидами **74** как представителями метиленактивных нитрилов также протекает через раскрытие пиранового цикла с образованием солей триэтиламиния **75**, последующее раскрытие которых приводит к спироизоксазолам **76**. Стоит отметить, что получение спироизоксазолов **76** может быть проведено методом *one-pot*. На примере 2-нитро-1*H*-бензо[*f*]хромена **6b** и нитрила **74i** было показано, что в MeOH в присутствии Et₃N происходит каскадное образование соответствующего спироизоксазола **76i** при выдерживании реакционной массы в течение 12 ч при комнатной температуре (схема 24).

Схема 24



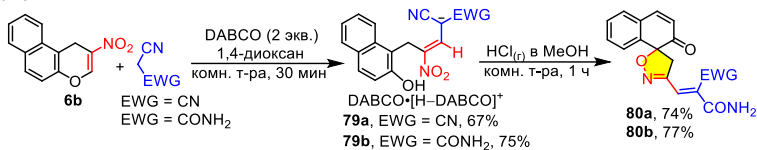
Интересно отметить, что реакция хромена **6b** с 2 экв. амида **74h** в MeCN в присутствии 1 экв. Et₃N приводит к образованию соединения **77** с выходом 50%, при этом препаративно также был выделен нитроэтилнафтол **78**. По-видимому, данная реакция не останавливается на присоединении одной молекулы амида **74h** и после образования соли **75h** происходит повторная карбо-реакция Михаэля. Ключевую роль в образовании соли **77** сыграло использование 2 экв. амида **74h**, а также большего количества растворителя (0.015M вместо 0.088M), в результате чего соединение **75h** не выпадает в осадок и участвует в дальнейшем превращении. При использовании меньшего количества MeCN соединение **75h** выпадает в осадок и выводится из реакционной среды. Таким образом, это второй пример реакции, в которой нитрохромен способен выступать в качестве одноуглеродного синтона при взаимодействии с нуклеофилом (схема 25).

Схема 25



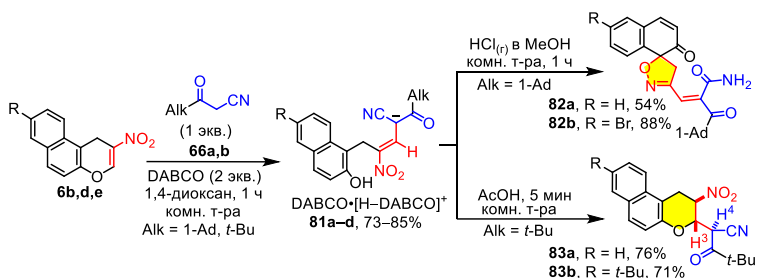
Далее была исследована возможность использования в качестве метиленактивных нитрилов малононитрила и цианоацетамида. Однако проведение реакции в стандартных условиях приводило к осмолению реакционной массы. Достичь положительного результата удалось при проведении реакции в 1,4-диоксане в присутствии 2 экв. DABCO. В указанных условиях образовывались соли **79a,b**, подкисление которых также приводило к деароматизации нафтольного фрагмента и выделению спироизоксазол-5,1'-нафталинонов **80** (схема 26).

Схема 26

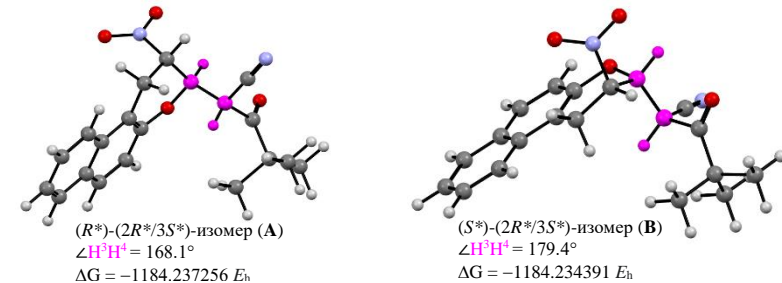


Изменение условий проведения реакции нитробензо[*f*]хромонов с адамантаноил- и пивалоилацетонитрилами **66a,b** (использование 2 экв. DABCO в 1,4-диоксане) приводит к раскрытию пиранового цикла и образованию солей **81a-d** вместо фуро[3,2-*b*]хромонов **67**. Интересно отметить, что подкисление солей **81a,b**, полученных из адамантаноилацетонитрила, аналогичным образом приводит к образованию спироизоказол-5,1'-нафталинонов **82a,b**. В то же время при подкислении солей **81c,d** на основе пивалоилацетонитрила образуются бензохромоны **83a,b** как продукты формального сопряженного присоединения к исходным нитрохромомам **6**, что, по-видимому, обусловлено большими стерическими затруднениями, создаваемыми *трет*-бутильной группой, для протекания деароматизации (схема 27).

Схема 27

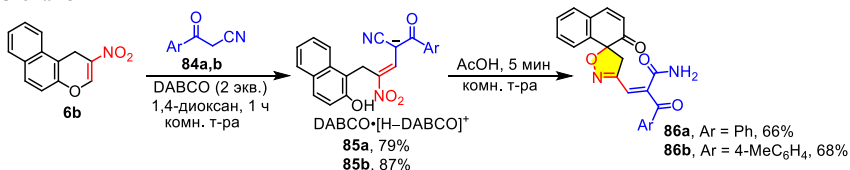


С целью определения конфигурации образовавшегося аддукта **83a** был проведен конформационный анализ методом DFT в базе V3LYP/6-31+G(d,p). Влияние растворителя (CHCl₃) учитывалось в рамках модели поляризуемого континуума (IEFPCM). Анализ показал, что в случае (*R**)-(2*R**/3*S**)-изомера наиболее стабильным является конформер **A**, который на 7.5 кДж/моль выгоднее (*S**)-(2*R**/3*S**)-изомера в наиболее стабильной конформации **B**. При этом диэдральный угол в конформере **A** равен 168.2°, на основании чего расчетная КССВ по уравнению Карплуса ($J = J^{180} \cos^2 \varphi - 0.3$) составляет 10.7 Гц, что хорошо согласуется с экспериментальной константой 10.3 Гц и говорит в пользу образования (*R**)-(2*R**/3*S**)-изомера (рис. 4).

Рис. 3. Наиболее стабильные конформеры для (*R**)-(2*R**/3*S**)- и (*S**)-(2*R**/3*S**)-изомеров

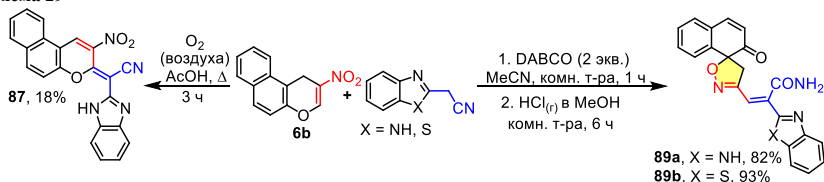
Взаимодействие 2-нитро-1*H*-бензо[*f*]хромена **6b** с ароилацетонитрилами **84a,b** в аналогичных условиях также приводит к образованию солей **85**, последующее подкисление которых позволяет получить спироизоксазолы **86a,b** (схема 28).

Схема 28



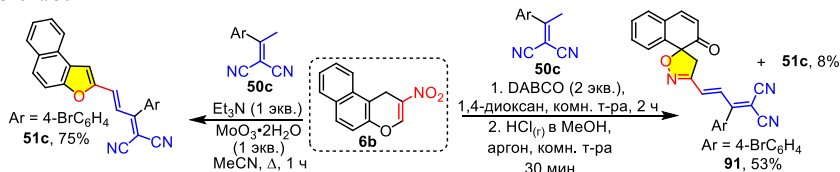
Далее в качестве метиленактивной компоненты был использован 2-цианометилбензимидазол. Интересно отметить, что проведение реакции в кипящей AcOH позволило выделить продукт присоединения–окисления **87**, а в присутствии DABCO в MeCN наблюдалось изменение направления реакции в сторону образования соли с DABCO. Аналогичный результат наблюдался и при использовании 2-цианометилбензотиазола. Последующее подкисление полученных солей приводило к выделению спироизоксазолов **89a,b** (схема 29).

Схема 29



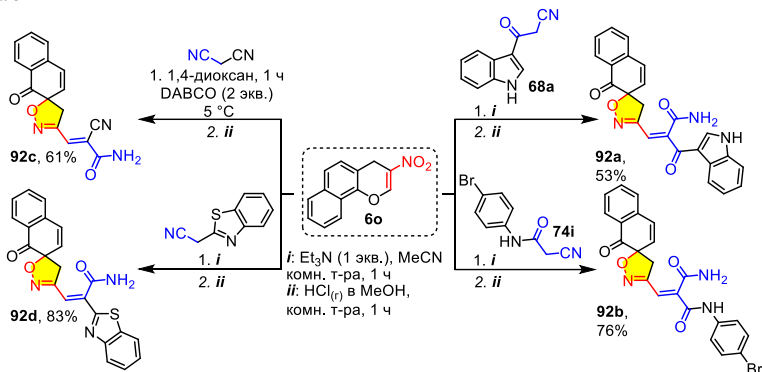
Ранее нами было продемонстрировано (с. 12), что взаимодействие 2-нитро-1*H*-бензо[*f*]хроменов с аддуктами Кневенагеля **50** на основе малонитрила и ацетофенонов в основной среде в присутствии окислителя сопровождается сужением пиранового цикла и образованием нафтофуранов **51**. В то же время проведение реакции в 1,4-диоксане в присутствии 2 экв. DABCO приводит к изменению направления в сторону образования соли с DABCO, подкисление которой обеспечивает доступ к спироизоксазолу **91** (схема 30).

Схема 30



В реакцию с различными метиленактивными нитрилами был введен нитробензохромен **6o**, полученный на основе α -нафтола, что также позволило выделить спироизоксазолы **92**. Стоит отметить, что данная реакция является достаточно редким примером деароматизации α -ксинафталинового фрагмента, которая обычно протекает труднее из-за отсутствия сопряжения между карбонильной группой и олефиновым фрагментом в продукте. В качестве метиленактивной компоненты в реакцию были успешно введены производное индола **68a**, цианамид **74i**, малонитрил и 2-цианометилбензотиазол (схема 31).

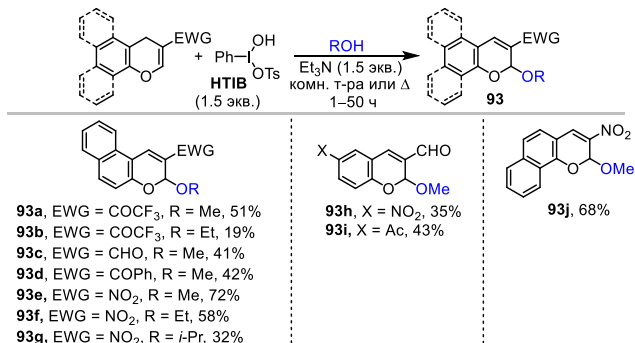
Схема 31



4. Взаимодействие электронодефицитных хроменов с реагентом Козера

Разработанные в ходе данного исследования реакции с участием высокополяризованных 4*H*-хроменов позволяют заключить, что они являются достаточно активными акцепторами Михаэля. В то же время электронодонорное влияние атома кислорода в пирановом цикле может обуславливать восприимчивость атома углерода, связанного с акцепторной группой, к электрофильной атаке. Мы обнаружили, что под действием соединений I(III) электронодефицитные 4*H*-хромены в спиртовой среде окисляются до 2*H*-хроменов с одновременным введением алкоксигруппы в α -положение к атому кислорода пиранового цикла. Наилучшие результаты были достигнуты при использовании реагента Козера (HTIB) в присутствии Et_3N . В реакцию удалось ввести хромены, содержащие такие электроноакцепторные группы, как COCF_3 , CHO, COPh, NO_2 . На примере 2-нитро-1*H*-бензо[*f*]хромена **6b** были синтезированы метокси-, этокси- и изопропокси-замещенные 2-нитро-3*H*-бензохромены **93e–g**, что демонстрирует возможность введения различных алкоксигрупп в пирановое кольцо (схема 32).

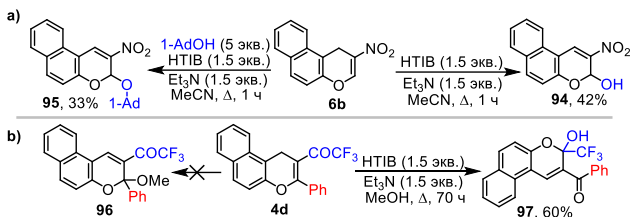
Схема 32



Действие на хромен **6b** реагентом Козера в среде MeCN приводит к образованию 2-нитро-3*H*-бензо[*f*]хромен-3-ола **94**, что можно объяснить присоединением воды, выделяющейся при окислении хромена реактивом Козера. Проведение реакции в MeCN

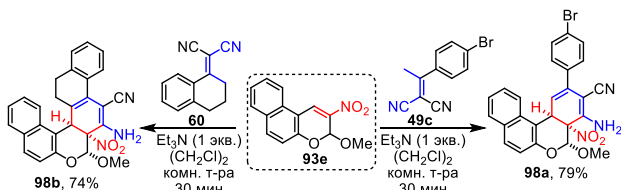
в присутствии избытка 1-адамантанола в качестве нуклеофила позволило получить 3-(адамантан-1-окси)-2-нитро-3*H*-бензо[*f*]хромен **95** с выходом 33% (схема 33а). Неожиданный результат получен при окислении реагентом Козера 3-фенилзамещенного 2-трифторацетил-1*H*-бензо[*f*]хромена **4d**. Вместо метоксизамещенного бензохромена **96** был выделен 2-бензоил-3-гидрокси-3*H*-бензо[*f*]хромен **97** (схема 33б).

Схема 33



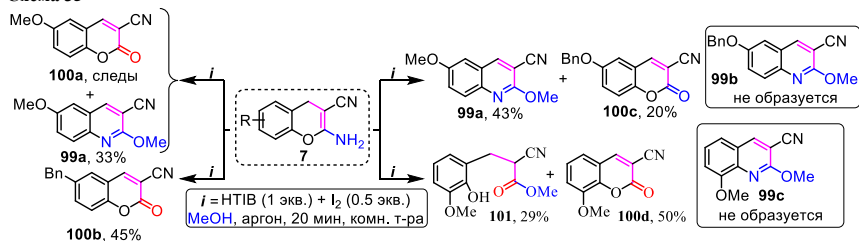
Далее в реакцию с 2-нитро-3*H*-бензо[*f*]хроменом **93e** был введен аддукт Кневенагеля на основе 4-бром-ацетофена и малонитрила **49c**, а также на основе 1-тетралона **60**. В результате тандемного 1,4- и 1,2-нуклеофильного присоединения были получены дигидро-5*H*-дibenzo[*c,f*]хромены **98** (схема 34).

Схема 34



При окислении 2-амино-6-метокси-4*H*-хромен-3-карбонитрила **7a** под действием комбинации реагента Козера (1 экв.) и молекулярного иода (0.5 экв.) в качестве основного продукта реакции был выделен хинолин **99a** с выходом 33% и кумарин **100a** в следовых количествах. Интересно отметить, что при введении в реакцию 6-бензилзамещенного хромена **7c** наблюдалось образование только кумарина **100b**. Исходя из полученных данных было сделано предположение о необходимости наличия сильной донорной группы в бензольном кольце в положениях 6 и/или 8 для образования хинолиновой системы. При введении в реакцию 6-бензилоксихромена **7b** вместо ожидаемого 6-бензилоксихинолина **99b** был выделен 6-метоксихинолин **99a**. Кроме того, в случае хромена **7d**, содержащего донорную метоксигруппу в 8-ом положении, вместо хинолина **99c** был выделен 2-гидрокси-3-метоксифенилпропанат **101** как продукт раскрытия пиранового цикла наряду с кумарином **100d** (схема 35).

Схема 35



ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Показано, что взаимодействие 1*H*-бензо[*f*]хромен-2-карбальдегидов с вторичными циклическими аминами приводит к элиминированию формильной группы с образованием бензо[*f*]хроман-3-аминов, которые легко могут быть подвергнуты трансминированию под действием ароматических аминов.
2. Установлено, что реакция Михаэля между метил-2-(1*H*-бензо[*f*]хромен-2-ил)-2-оксоацетатом и 2-амино- или 2-цианометилбензимидазолом сопровождается раскрытием пиранового цикла и образованием производных бензо[4,5]имидазо[1,2-*a*]пиримидина или бензо[4,5]имидазо[1,2-*a*]пиридина. В случае *o*-фенилендиамина выделенным продуктом оказывается замещенный хиноксалин-2(1*H*)-он.
3. Продемонстрировано, что взаимодействие электронодефицитных 1*H*-бензо[*f*]хроменов с иодидом 2,3-диметилбензотиазол-3-ия протекает с раскрытием пиранового цикла, приводящим к 2-аллилиден-2,3-дигидробензотиазолам.
4. Показано, что 1*H*-бензо[*f*]хромен-2-карбальдегиды в условиях реакции Анри реагируют с нитрометаном с образованием β-(2-нитровинил)-1*H*-бензо[*f*]хроменов, а алкил(бензохромен-2-ил)кетоны выступают в качестве акцепторов Михаэля, что приводит к 3-алкил-2-(2-нитровинил)-1*H*-бензо[*f*]хроменам. В случае метил-2-(1*H*-бензо[*f*]хромен-2-ил)-2-оксоацетата получены представители новой гетероциклической системы бензо[5,6]хромено[2,3-*b*]пиррола.
5. В реакции с алкилиденмалонитрилами β-нитрозамещенные бензохромены выступают в роли акцепторов Михаэля, что в дальнейшем приводит либо к сужению пиранового цикла и образованию (*E*)-2-[3-(нафтофуран-2-ил)аллилиден]малонитрилов, либо к циклизации с участием нитрильной группы и образованию 6-амино-7,13-дигидроиндено[1,2-*c*]ксантен-5-карбонитрилов в случае (дигидро-1*H*-инден-1-илиден)малонитрила. Показано, что синтезированные нафто[2,1-*b*]фураны являются ценными строительными блоками для получения 2-аминоникотинитрилов, 1,2-дигидропирроло[1,2-*a*]хинолинов и 2-арилнафто[2,1-*b*]фуранов.
6. Обнаружено, что реакция 3-нитро-4*H*-хроменов и их бензаналогов с метиленактивными нитрилами в зависимости от природы растворителя, основания и его количества приводит либо к 3а,9а-дигидро-9*H*-фуоро[3,2-*b*]хроменам, либо к раскрытию пиранового цикла и образованию метиновых солей. Выявлено, что в протонной среде в полученных метиновых солях происходит внутримолекулярная деароматизация нафталинового фрагмента с образованием спироциклических производных изоксазола.
7. Установлено, что взаимодействие электронодефицитных 4*H*-хроменов с соединениями поливалентного иода в присутствии спирта приводит к их окислительной трансформации в 2-алкокси-2*H*-хромены. В то же время 2-амино-4*H*-хромен-3-карбонитрилы в результате взаимодействия с реагентом Козера превращаются в 3-цианокумарины.

**Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях
Статьи в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК**

1. **Korzhenko, K. S.** Divergent Transformations of 2-Nitro-1*H*-benzo[*f*]chromenes in Reactions with Alkylidenemalononitriles: Access to Naphtho[2,1-*b*]furans via Base-mediated Pyran Ring Contraction / K. S. Korzhenko, A. S. Yushkova, D. V. Osipov, D. A. Rashchepkina, O. P. Demidov, V. A. Osyanin // *Org. Lett.* – 2024. – V. 26. – P. 1310–1315.
2. Osyanin, V. A. Catalyst-Free Synthesis of Chromane-Type N,O-Acetals via Intramolecular Addition of Phenols to Enamines / V. A. Osyanin, D. V. Osipov, I. V. Melnikova, **K. S. Korzhenko**, I. A. Semenova, Yu. N. Klimochkin // *Synthesis.* – 2020. – V. 52. – P. 3604–3621.
3. **Korzhenko, K. S.** Transamination of 2-piperidinochromanes with (het)arylamines as a convenient route to 2-(het)arylaminochromanes / K. S. Korzhenko, V. A. Osyanin, D. V. Osipov, Yu. N. Klimochkin // *Mendeleev Commun.* – 2021. – V. 31. – P. 265–267.
4. **Korzhenko, K. S.** Divergent Pathways for Reactions of 3-Formylchromone with Cyclic Secondary Amines in Alcoholic Media / K. S. Korzhenko, D. V. Osipov, V. A. Osyanin, Yu. N. Klimochkin // *SynOpen.* – 2019. – V. 3. – P. 164–168.
5. **Корженко, К. С.** [4+2]-Циклоприсоединение пуш-пульных стириолов к 1,2-нафтохинон-1-метидам: синтез 2-арил-2,3-дигидро-1*H*-бензо[*f*]хроменов / К. С. Корженко, А. С. Юшкова, Д. А. Ращепкина, О. П. Демидов, Д. В. Осипов, В. А. Осянин // *Химия гетероцикл. соединений.* – 2023. – Т. 59. – С. 745–751.
6. **Корженко, К. С.** Реакции электронно-дефицитных 1*H*-бензо[*f*]хроменов с иодидом 2,3-диметилбензотиазол-3-ия / К. С. Корженко, В. А. Осянин, Д. В. Осипов, Д. А. Ращепкина, О. П. Демидов, Ю. Н. Климошкин // *Химия гетероцикл. соединений.* – 2022. – Т. 58. – С. 634–638.
7. **Корженко, К. С.** Методы получения 2-аминохроменов / К. С. Корженко, Д. В. Осипов, В. А. Осянин, Ю. Н. Климошкин // *Химия гетероцикл. соединений.* – 2021. – Т. 57. – С. 217–223.
8. **Корженко, К. С.** Окислительная перегруппировка 3-арил-1*H*-бензо[*f*]хроменов в 2-арил-1,2-дигидронафто[2,1-*b*]фураны / К. С. Корженко, Д. В. Осипов, В. А. Осянин, Ю. Н. Климошкин // *Химия гетероцикл. соединений.* – 2021. – Т. 57. – С. 599–601.
9. **Корженко, К. С.** Взаимодействие кросс-сопряженных пуш-пульных енаминокетонов с 1,2-нафтохинон-1-метидами: синтез 3-арил-1-(1*H*-бензо[*f*]хромен-2-ил)проп-2-ен-1-онов / К. С. Корженко, Д. В. Осипов, В. А. Осянин, П. Е. Красников, Ю. Н. Климошкин // *Химия гетероцикл. соединений.* – 2018. – Т. 54. – С. 940–945.

Журналы РИНЦ, патенты, тезисы докладов и материалы конференций

10. **Осянин, В. А.** Высокополяризованные 4*H*-хромены в синтезе гетероциклов / В. А. Осянин, **К. С. Корженко**, Д. В. Осипов // В сб. тез. докл. «Седьмой Северо-Кавказский симпозиум по органической химии». Ставрополь. – 2024. – С. 44. (*устный доклад*)
11. **Корженко, К. С.** Дивергентное поведение β-карбонилзамещенных 1*H*-бензо[*f*]хроменов в условиях реакции Андри / **К. С. Корженко**, В. А. Осянин // В сб. тез. докл. «IV Школа молодых ученых. Химия и технология биологически активных веществ для медицины и фармации». Москва. – 2024. – С. 120. (*постерный доклад*)
12. **Корженко, К. С.** Синтез биоактивных гетероциклов на основе 2-метоксалил-1*H*-бензо[*f*]хроменов / **К. С. Корженко**, В. А. Осянин // В сб. тез. докл. «III Школа молодых ученых. Химия и технология биологически активных веществ для медицины и фармации». Москва. – 2023. – С. 74. (*постерный доклад*)
13. **Корженко, К. С.** Окисление 3-нитро-4*H*-хроменов реагентом Козера / **К. С. Корженко**, В. А. Осянин // В сб. тез. докл. «Современные проблемы органической химии». Новосибирск. – 2023. – С. 224. (*постерный доклад*)

14. **Корженко, К. С.** Взаимодействие бензоконденсированных 3-нитро-4*H*-пиранов с (дигидро-1*H*-инден-1-илиден)малононитрилом / **К. С. Корженко**, В. А. Осянин // В сб. тез. докл. «Химические проблемы современности». Донецк. – 2023. – С. 189. (*постерный доклад*)
15. **Корженко, К. С.** Реакции электронодефицитных 1*H*-бензо[*f*]хроменов с метиленактивными нитрилами / **К. С. Корженко**, В. А. Осянин, А. С. Юшкова // В сб. тез. докл. «Байкальские чтения-2023». Иркутск. – 2023. – С. 105. (*устный доклад*)
16. **Корженко, К. С.** Дивергентные превращения 2-нитро-1*H*-бензо[*f*]хроменов в реакциях с β -кетонитрилами / **К. С. Корженко**, В. А. Осянин, А. С. Юшкова, Д. В. Осипов // В сб. тез. докл. «X Молодежная конференция ИОХ РАН». Москва. – 2023. – С. 173. (*постерный доклад*)
17. **Корженко, К. С.** Получение гетероциклов на основе электронодефицитных 1*H*-бензо[*f*]хроменов / **К. С. Корженко**, В. А. Осянин, А. С. Чечулина, Д. В. Осипов // В сб. тез. докл. «Марковниковские чтения. Органическая химия: от Марковникова до наших дней». Сочи. – 2022. – С. 62. (*устный доклад*)
18. **Корженко, К. С.** Синтез биоактивных гетероциклов на основе 3-нитро-4*H*-хроменов / **К. С. Корженко**, В. А. Осянин // В сб. тез. докл. «II Школа молодых ученых. Химия и технология биологически активных веществ для медицины и фармации». Москва. – 2022. – С. 73. (*постерный доклад*)
19. **Корженко, К. С.** Взаимодействие β -нитрозамещенных хроменов с (арилалкилиден)малононитрилами / **К. С. Корженко**, В. А. Осянин, Д. В. Осипов // В сб. тез. докл. «Марковниковские чтения. Органическая химия: от Марковникова до наших дней». Сочи. – 2021. – С. 46. (*устный доклад*)
20. **Корженко, К. С.** Карбонилзамещенные 4*H*-хромены как акцепторы в аза-реакции Михаэля: синтез *N*- и *O*-гетероциклов / **К. С. Корженко**, В. А. Осянин // В сб. тез. докл. «XXIX Менделеевская конференция молодых ученых». Иваново. – 2019. – С. 35. (*устный доклад*)