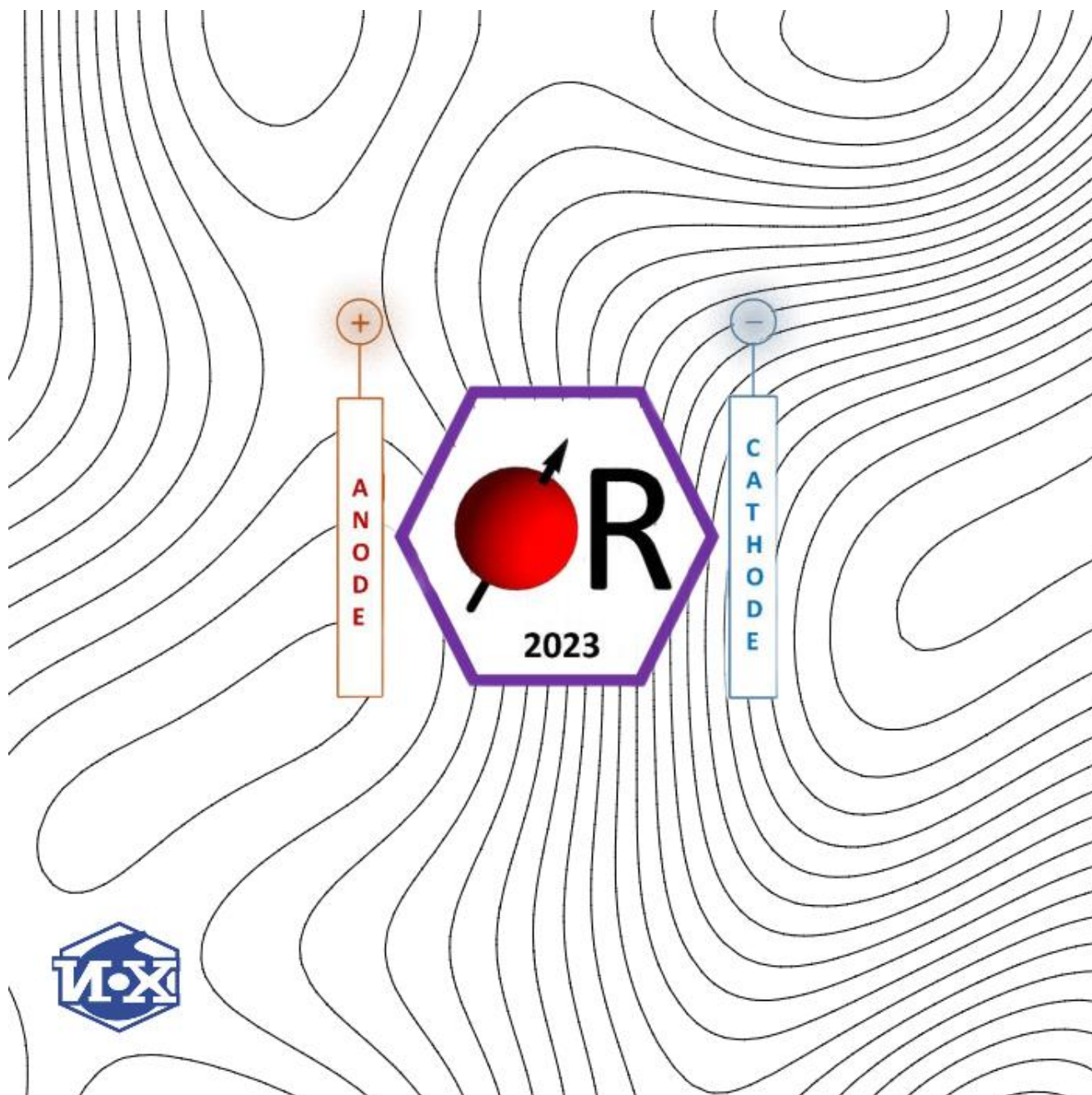


**III Всероссийская конференция им. академика В.И.
Овчаренко**

**«Органические радикалы и органическая электрохимия:
фундаментальные и прикладные аспекты»**



Сборник тезисов докладов

**III Всероссийская конференция им. академика В.И. Овчаренко "Органические радикалы и органическая электрохимия: фундаментальные и прикладные аспекты",
13 – 15 ноября 2023, ИОХ РАН, г. Москва**

НАУЧНЫЙ КОМИТЕТ

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

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Председатель:

Егоров М.П.	академик РАН
-------------	--------------

Заместитель председателя:

Третьяков Е.В.	д.х.н.
----------------	--------

Члены оргкомитета:

Ферштат Л.Л.	д.х.н.	Гуляев Д.А.	асп.
Виль В.А.	к.х.н.	Заякин И.А.	асп.
Крылов И.Б.	к.х.н.	Низамов Р.Р.	лаб.
Ларин А.А.	к.х.н.	Серых А.А.	лаб.
Мулина О.М.	к.х.н.	Дудко Е.М.	лаб.
Бесорабова Е.Н.		Кравченко Н.Е.	

**III Всероссийская конференция им. академика В.И. Овчаренко "Органические радикалы и органическая электрохимия: фундаментальные и прикладные аспекты",
13 – 15 ноября 2023, ИОХ РАН, г. Москва**

Спонсоры конференции

Хроматография (ВЭЖХ)



Система LC5090, Fuli



- «Рабочая лошадка» для рутинного анализа
- Максимальное давление насоса – 42 МПа
- Исполнение насоса: изократический, градиентный (бинарный и четырехканальный)
- Правильность ввода пробы (СКО) – 0,5%
- Перекрестное загрязнение – 0,01%

Система EClassical 3200, Elite



- Гибкая исследовательская система с хорошим выбором детекторов
- Максимальное давление насоса – 63 МПа
- Исполнение насоса: изократический, градиентный (бинарный и четырехканальный)
- Правильность ввода пробы (СКО) – 0,2%
- Перекрестное загрязнение – 0,005%

Хромато-масс-спектрометрия

Система ВЭЖХ-МС TQ-5100



- Мощнейший аналитический исследовательский инструмент для широкого круга задач
- Масс-анализатор: тройной квадруполь
- Диапазон масс: 19–2800 а.е.м.
- Режимы работы: полное сканирование, ион-селективный, мониторинг множественных реакций (MRM), синхронный и др.
- Скорость сканирования: 20 000 а.е.м./сек

Система ГХ-МС GCMS 1000



- Универсальный чувствительный прибор для анализа и исследований методом ГХ
- Масс-анализатор: одинарный квадруполь
- Диапазон масс: 1,5–1250 а.е.м.
- Режимы работы: полное сканирование, ион-селективный, синхронный
- Скорость сканирования: 12 500 а.е.м./сек

www.dia-m.ru

НАСТОЛЬНЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ

АДВИН



POWDIX 600

Рентгеновский дифрактометр

КЛЮЧЕВЫЕ ОСОБЕННОСТИ

- Вертикальный гониометр геометрии Theta-Theta
- Высокая точность и надежность
- Экспресс-измерения
- Автоматический качественный и количественный анализ
- Широкий ассортимент аксессуаров
- Внесен в Госреестр СИ РФ



CMS8400 NEO

Спектрометр электронного парамагнитного резонанса

ВОЗМОЖНЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ

- Свободные радикалы
- Антиоксиданты
- Фотохимия радикалов
- Комплексы переходных металлов
- Наноматериалы
- Спиновые ловушки и пр.

КОМПЛЕКСНЫЕ РЕШЕНИЯ

- Температурные исследования в диапазоне -170°C - +550°C
- Кинетика химических реакций - проточная система для жидких образцов
- Электрохимия
- Фотоиндуцированные реакции
- Анизотропные свойства кристаллов



АДВИН Смарт Фэктори - высокотехнологичная компания полного инновационного цикла.

- поставка аналитического оборудования
- разработка ПО
- реализация кастомизированных решений
- монтаж/инсталляция
- обучение пользователей
- сервисное обслуживание



0767-AA25102023

АДВИН

advin.by Телефон:
info@advin.by +375 (17) 349-00-00

ADVIN®. Исключительное право на товарный знак принадлежит ЗАО «АДВИН Смарт Фэктори». Использование товарного знака другими лицами без согласия правообладателя запрещено. Правообладатель оставляет за собой право вносить изменения в конструкцию и технические характеристики товара, обозначенного товарным знаком ADVIN®, в любой момент и без предварительного уведомления.

Надежный и официальный поставщик
оборудования ведущих мировых производителей
для химических лабораторий



DLAB
(испарители, мешалки,
термостаты, центрифуги, шейкеры)



Wiggins
(испарители, вакуумные насосы,
мешалки, термостаты, шейкеры,
УЗ-бани)



LeadFluid
(перистальтические
и шприцевые насосы)



Mether
(холодильники и морозильники)



INNOVA
(системы очистки воды)



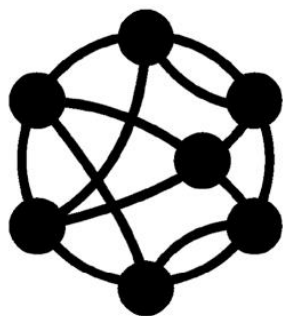
Cence
(центрифуги)

«МИЛЛАБ»

127247, Москва, Дмитровское ш., д. 100, стр. 2

Бизнес-центр «Норд Хаус»

T: +7 (495) 933-71-47 | info@millab.ru

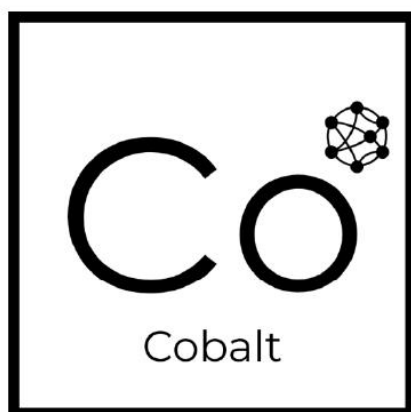


CoLab.ws

> **2000** учёных
> **980** организаций

> **230** лабораторий
> **650** конференций

- Персональные рекомендации
- Статистика публикационной активности и цитируемости для пользователей и организаций



Современный поисковик по научным публикациям

- Собственная база метаданных 112 млн. публикаций и 1.5 млрд. цитирований
- Гибкие фильтры и сортировка
- Возможность экспорта данных
- Интеграция с CoLab.ws



CoLab.ws



Cobalt.colab.ws

III Всероссийская конференция им. академика В.И. Овчаренко "Органические радикалы и органическая электрохимия: фундаментальные и прикладные аспекты",
13 – 15 ноября 2023, ИОХ РАН, г. Москва

Всероссийская конференция им. академика В.И. Овчаренко «Органические радикалы и органическая электрохимия: фундаментальные и прикладные аспекты», 13-15 ноября 2023 г. ИОХ РАН, г. Москва



ОРИОН ЛАБ

СОВРЕМЕННОЕ ЛАБОРАТОРНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ



КОНТАКТЫ:

info@orion-lab.ru

+7(495)212-05-64



РЕАКТОРЫ ИЗ СТЕКЛА



НУТЧ-ФИЛЬТРЫ



РОТАЦИОННЫЕ
ИСПАРИТЕЛИ



ЛАБОРАТОРНАЯ МЕБЕЛЬ



РОТАЦИОННЫЕ ВИСКОЗИМЕТРЫ



ЛАБОРАТОРНОЕ
ОБОРУДОВАНИЕ

АВТОКЛАВЫ



ПРИОРИТЕТНЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ПРОЕКТ

по высокотехнологичному синтезу высших жирных спиртов

ПРЕДСТАВИТЕЛЬСТВО В КИТАЕ
позволяет обеспечить рынок РФ
самым широким ассортиментом
продукции



CNPC
中国石油



LEPUZ



M&J INTERNATIONAL TRADING CO., LTD

EQUIPPED WITH THE PROFESSIONAL QUALITY TESTING EQUIPMENT AND CONSCIENCE OF THE FIELD



farus.su



farus_su

АО "ФАРУС"
Член Ассоциации
товаропроизводителей



**НАЦИОНАЛЬНЫЙ
СОВЕТ**

по парфюмерии, косметике и бытовой химии

ПРОИЗВОДСТВО
собственных химических реагентов



@ info@farus.su



+7 (495) 123 31 50



@ press@farus.su



Поставка лабораторного оборудования и расходных материалов из Европы и Китая



ООО "Современные Лаборатории"

E-mail: sov_lab@mail.ru, info@sov-lab.ru

Телефон: +7 (495) 045-58-29 (офис)

Сайт: <https://sov-lab.ru/>

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ	12
КЛЮЧЕВЫЕ ДОКЛАДЫ	22
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ	28
СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ	69

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

ОЦЕНКА АНТИРАДИКАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ ПЛАЗМЫ КРОВИ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Н. Т. Берберова*, М. А. Половинкина, В. П. Осипова

**Астраханский государственный технический университет, 414056, Астрахань, Татищева 16; Федеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН, 344006, Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41. E-mail: berberova@astu.org*

В настоящее время активно ведутся работы по синтезу и исследованию новых потенциальных терапевтических препаратов на основе биологически активных сераорганических соединений с антиоксидантными свойствами. Сочетание в молекуле различных биомиметических редокс-активных групп должно способствовать повышению эффективности действия данных политопных молекул и снижению возможности проявления нежелательных побочных эффектов. При разработке новых фармакологически активных соединений особо важен первичный скрининг с применением комплекса методов и модельных систем *in vitro*, *in vivo*, включая системы, аналогичные физиологическим условиям. В данной работе в качестве биохимической системы, позволяющей оценить антирадикальную активность соединений *in vitro*, использована плазма крови, представляющая собой сложную многокомпонентную субстанцию. Исследованы антирадикальные свойства серосодержащих производных 1,3,4-оксадиазола и гетероциклических производных тиона в отношении синтетических ДФПГ-радикала, катион-радикала ABTS^{•+} и оксида азота NO[•], генерированного в растворе нитропрусида натрия. Первоначально установлен исходный антиоксидантный статус биопрепарата без добавок сераорганических соединений и показана наибольшая активность плазмы крови в отношении ДФПГ-радикала и оксида азота NO[•] (30% ингибирования). Без добавок биопрепарата исследуемые соединения обладают высокой антирадикальной активностью в ДФПГ- и ABTS^{•+}-тестах (85-91% инг.), при этом проявляют незначительную активность в отношении природного радикала NO[•] (7-20% инг.). При добавлении плазмы крови перехватывающая активность соединений в отношении ДФПГ[•] снижается практически до базового уровня (22-44%). В отношении ABTS^{•+} и NO[•], наоборот, наблюдается повышение активности, что указывает на синергизм антирадикального действия. Таким образом, установлен исходный антирадикальный статус плазмы крови, который в присутствии исследуемых серосодержащих производных в различных модельных системах может увеличиваться или не изменяться, что подтверждает важность изучения свойств потенциальных лекарственных агентов с применением комплекса методов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №23-13-00201.

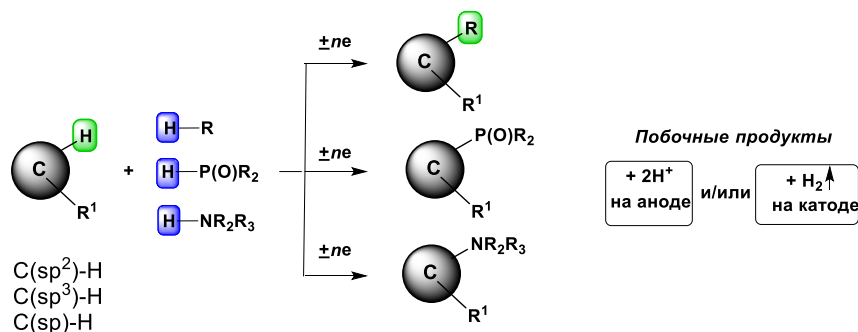
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ C-H СВЯЗИ.

ВОЗМОЖНОСТИ НА ПОЗДНИХ СТАДИЯХ СИНТЕЗА (e-LSF)

Ю.Г.Будникова

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия. E-mail: olefindirector@gmail.com

Особое значение органический электросинтез имеет в области получения новых лекарственных препаратов и биологически активных молекул, в первую очередь, путем прямой селективной функционализации связей C-H. Прямая селективная модификация структурно сложных молекул на поздней стадии (LSF) имеет большой потенциал для открытия лекарств, материаловедения, защиты растений и тд. Этот подход позволяет избежать полного синтеза целевой молекулы de novo, позволяет быстрое создание больших библиотек соединений и, следовательно, обещает быстрое исследование связей структура-активность. Наиболее синтетически полезной стратегией поздней стадии функционализации (LSF) часто является прямое селективное введение флуорофоров или небольших групп, в том числе CH₃, OH, R, F, CF₃ в биологически значимую молекулу. Разработка методов органического синтеза, соответствующих концепции устойчивого развития и отвечающих таким принципам «зеленой» химии как атом-экономность, малоотходность, энергоэффективность, остается актуальной задачей, и электрохимический синтез имеет ряд преимуществ в решении этих проблем. Разработка эффективной стратегии направленного синтеза, базирующейся на прямой активации и функционализации C-H связи с образованием новых C-R, C-N, C-C связей в мягких электрокаталитических условиях (в том числе eLSF), путем установления ключевых интермедиатов и их свойств, механизмов реакций комплексом современных методов, в том числе методами электрохимии и ЭПР составляет предмет настоящего сообщения.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 22-13-00017.

НОВЫЕ МЕТОДЫ В ФОТОКАТАЛИЗЕ

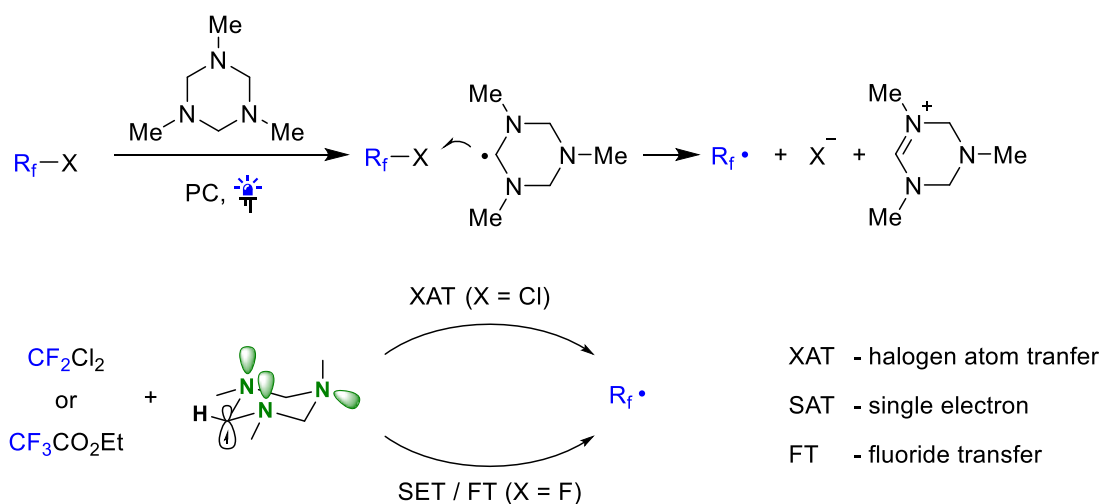
А. Д. Дильман

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Фотокатализ является одним из наиболее динамично развивающихся направлений органической химии. В докладе обсуждаются новые направления в области фотокатализа, а также результаты, полученные в нашей научной группе.

Для генерирования органических радикалов используется метод на основе α -аминолакильных радикалов. Мы показали, что радикалы могут эффективно генерироваться из фторированных соединений (дифтордихлорметана, этилтрифторацетата) при воздействии 1,3,5-триметил-1,3,5-триазинана в фотокаталитических условиях. Ключевым интермедиатом является триазиновый радикал, возникающий из исходного реагента при окислении с последующим отщеплением протона. Эффективность триазинового радикала обусловлена анти-перипланарным расположением неподеленных пар соседних атомов азота по отношению к орбитали, содержащей неспаренный электрон. Триазиновый радикал также может выступать в качестве одноэлектронного восстановителя.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-13-00130.

Список литературы:

1. Kostromitin, V. S.; Sorokin, A. O.; Levin, V. V.; Dilman, A. D., *Chem. Sci.* **2023**, 14, 3229–3234.
2. Kostromitin, V. S.; Sorokin, A. O.; Levin, V. V.; Dilman, A. D., *Org. Lett.* **2023**, 25, 6598–6602.

НОВЫЙ ТИП НЕЙТРАЛЬНЫХ СМЕШАННОВАЛЕНТНЫХ РАДИКАЛОВ И БИРАДИКАЛОВ С ТРЕМЯ ОРТОГОНАЛЬНЫМИ π -СИСТЕМАМИ

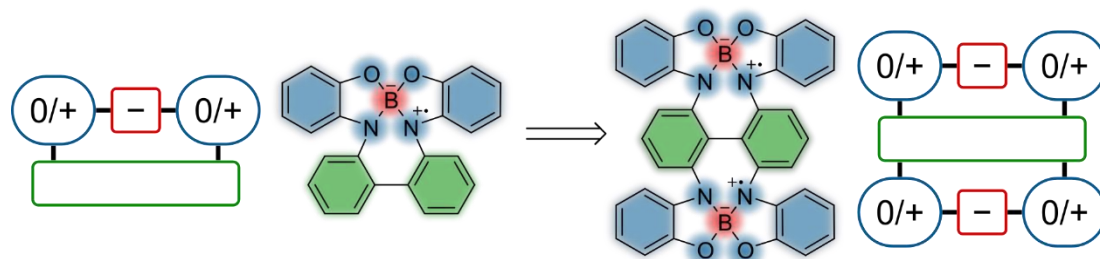
Т.В. Магдесиева, В.В. Сентюрин, О.А. Левицкий

МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет

Ленинские Горы, 1/3. 119991 Москва, E-mail: tvn@org.chem.msu.ru

Разработка новых подходов к стабилизации соединений, содержащих атомы в необычных валентных состояниях, позволяет расширить фундаментальные представления об электронном строении молекул и открывает путь к созданию новых органических материалов. Важным условием, ограничивающим «полет фантазии» исследователя, является устойчивость целевого соединения, достаточная для его успешного функционирования в том или ином качестве. В докладе рассматривается логика молекулярного дизайна, синтез и всестороннее исследование серии устойчивых аминильных радикалов и бирадикалов, относящихся к принципиально новому типу чисто органических нейтральных смешанновалентных систем - «катион-радикалам с погашенным зарядом».

Радикалы обладают высокой стабильностью и хорошей растворимостью в широком наборе растворителей. По данным РСА, NIR и ЭПР спектров, а также результатам квантово-химических расчетов, соединения относятся к смешанновалентным соединениям класса II (по Робину-Дею). Радикалы демонстрируют сильное поглощение во всем видимом интервале и в ближнем ИК, а также проявляют амбиполярные свойства, т.е. способны окисляться и восстанавливаться с образованием устойчивых катионов и анионов. Интересной особенностью новых радикалов является нарушение “Aufbau” принципа, когда SOMO по энергии ниже HOMO. Наличие SOMO-HOMO инверсии подтверждено экспериментальными спектроскопическими исследованиями. Простота синтеза новых радикальных систем, их устойчивость и возможность «настройки» их электронных свойств открывает большие перспективы.



Работа выполнена при поддержке РНФ (Проект № 22-13-00093)

V.Sentyurin, O.Levitskiy, et al, T. Magdesieva, *Chem. Eur. J.*, **2023**, 29, e2023012

ПЛАЗМОН-ОПОСРЕДОВАННЫЙ ГОМОЛИЗ С-ОН СВЯЗЕЙ В СТРУКТУРЕ АЛКОКСИАМИНОВ

П. С. Постников¹, Д. Е. Воткина¹, П. В. Петунин¹, S. R. A. Marque²,

Е. В. Третьяков³, О. А. Гусельникова¹

¹*Томский политехнический университет*

634050 Томск, Ленина просп. 30. E-mail: postnikov@tpu.ru

²*Aix-Marseille University, CNRS, UMR 7273, ICR case 551, Avenue Escadrille Normandie-*

Niemen, 13397 Marseille Cedex 20, Marseille, France

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

119991 Москва, Ленинский просп. 47.

Гомолиз алкоксиаминов является одной из важнейших реакций для контролируемой генерации радикалов, широко использующейся в различных областях химии [1]. Тем не менее, зачастую, активация С-ОН связи требует использования относительно жестких условий, что не всегда удовлетворяет современным требованиям и технологическим потребностям.

В данном докладе будут представлены новые методы генерации радикалов с использованием света видимого диапазона за счет энергии плазмонного резонанса на поверхности наноматериалов. Так, будет показано использование данного подхода для проведения процессов нитроксид-опосредованной полимеризации на поверхности тонких пленок золота [2]. Кроме того, в докладе будут представлены механистические исследования процессов активации алкоксиаминов под действием плазмона [3, 4].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 23-73-00117.

Список литературы:

1. Audran, G.; Bagryanskaya, E. G.; Bikanga, R.; Coote, M. L.; Guselnikova, O.; Hammill, C. L.; Marque, S. R. A.; Mellet, P.; Postnikov, P. S. *Prog. Polym. Sci.*, **2023**, *144*, 101726.
2. Guselnikova, O.; Marque, S. R. A.; Tretyakov, E. V.; Mares, D.; Jerabek, V.; Audran, G.; Joly, J. P.; Trusova, M.; Svorcik, V.; Lyutakov, O.; Postnikov, P. *J. Mater. Chem. A*, **2019**, *7*, 12414-12419.
3. Guselnikova, O.; Audran, G.; Joly, J.-P.; Trelin, A.; Tretyakov, E.; Švorčík, V.; Lyutakov, O.; Marque, S. R. A.; Postnikov, P. S. *Chem. Sci.*, **2021**, *12*, 4154-4161.
4. Votkina, D.; Petunin, P.; Miliutina, E.; Trelin, A.; Lyutakov, O.; Svorcik, V.; Audran, G.; Havot, J.; Valiev, R.; Valiulina, L. I.; Joly, J.-P.; Yamauchi, Y.; Mekkath, J. H.; Henzie, J.; Guselnikova, O.; Marque, S. R. A.; Postnikov, P. *ACS Catal.*, **2023**, *13*, 2822-2833.

ДИЗАЙН КУДИТОВ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОННОГО СПИНА ВЫСОКОСПИНОВЫХ ПОЛИРАДИКАЛОВ

Е. В. Третьяков¹, И. А. Заякин¹, Н. П. Грицан², М. В. Федин³, А. С. Богомяков³,
П. В. Петунин⁴, П. С. Постников⁴

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

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

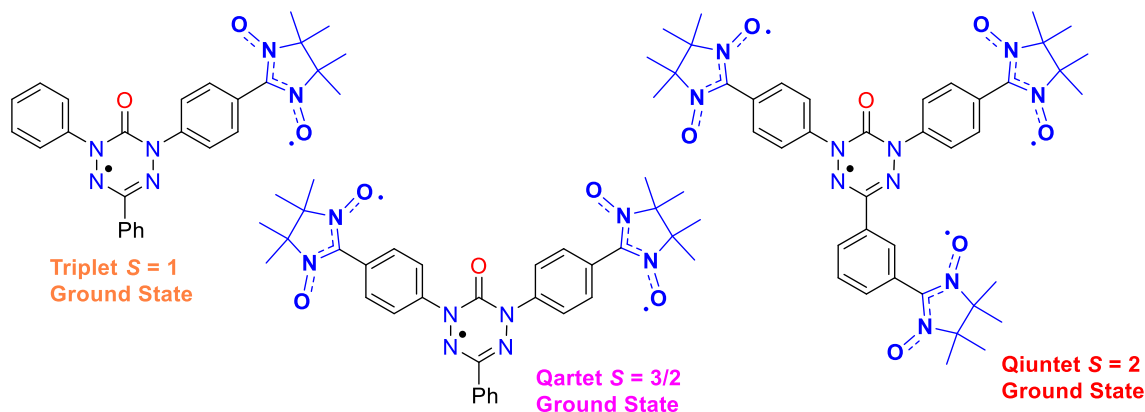
² Институт химической кинетики и горения им В. В. Воеводского СО РАН

³ Институт «Международный томографический центр» СО РАН

⁴ Томский политехнический университет

Полирадикалы с сильными внутримолекулярными обменными взаимодействиями и высокоспиновым основным состоянием способны выступать в качестве квантовых «кудитов», то есть квантовых объектов с размерностью гильбертова пространства $d > 2$. Кодирование кудита на электронном спине полирадикалов имеет преимущества, такие как химический контроль окружения, химическая инженерия квантовых состояний, обуславливающая реализацию точных молекулярных копий.

Нами предложена новая стратегия получения сильносвязанных ди-, три- и тетрарадикалов, состоящих из оксовердазильных (или триазиновых) и нитронилнитроксильных радикалов, с триплетным, квартетным и квинтетным основными состояниями. Синтезированные высокоспиновые полирадикалы обладают высокой термической стабильностью; они полностью охарактеризованы методами РСА, СКВИД-магнетометрии, ЭПР-спектроскопии, ЦВА и квантовой химии [1, 2].



Список литературы:

1. Tretyakov, E.; Zhivetyeva, S.; Petunin, P.; Gorbunov, D.; Gritsan, N.; Bagryanskaya, I.; Bogomyakov, A.; Postnikov, P.; Kazantsev, M.; Trusova, M.; Shundrina, I.; Zaytseva, E.; Parkhomenko, D.; Bagryanskaya, E.; Ovcharenko, V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 20704.
2. Tretyakov, E.; Petunin, P.; Zhivetyeva, S.; Gorbunov, D.; Gritsan, N.; Fedin, M.; Stass, D.; Samoilova, R.; Bagryanskaya, I.; Shundrina, I.; Bogomyakov, A.; Kazantsev, M.; Postnikov, P.; Trusova, M.; Ovcharenko, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 8164.

ПРИМЕНЕНИЕ РАДИКАЛЬНЫХ СПИНОВЫХ ЗОНДОВ В ИССЛЕДОВАНИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОРИСТЫХ СРЕД МЕТОДАМИ ЭПР

М. В. Федин, А. С. Порываев, Д. М. Полюхов, О. Д. Бакулина, М. Ю. Иванов

mfedin@tomo.nsc.ru

Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск, РФ

Нано- и мезопористые материалы вызывают большой интерес в современной химии и науках о материалах и находят широкое применение в катализе, сорбции, разделении смесей, хранении газов и т.д. Введение стабильных радикалов в пористые материалы открывает возможности для их изучения методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

В докладе суммированы недавние исследования ряда нано/мезопористых сред методами ЭПР с использованием радикальных зондов. В частности, инкапсулирование нитроксильных радикалов в металл-органические каркасы (МОК) позволяет изучать и оптимизировать процессы сорбции и разделения смесей углеводов [1-2], а также процессы формования и аморфизации МОК [3]. Введение триазинильных радикалов в мезопористые кремний-органические материалы открывает новые возможности для квантовых вычислений [4] и создания эффективных сорбентов оксида азота NO [5]. Стекла ионных жидкостей (ИЖ) можно рассматривать как условно нанопористые среды, которым присуща внутренняя гетерогенность [6]. В ряде недавних исследований продемонстрированы новые возможности радикальных зондов в изучении наноструктурирования в ИЖ [7-8]. Работа выполнена при поддержке РНФ (19-13-00071-П).

Список литературы:

1. Polyukhov D. M., Poryvaev A. S., Gromilov S. A., Fedin M. V., *Nano Lett.* **2019**, 19, 6506.
2. Polyukhov D. M., Poryvaev A. S., Sukhikh A. S., Gromilov S. A., Fedin M. V., *ACS Appl. Mater. Interf.* **2021**, 13, 40830.
3. Poryvaev A. S., Polyukhov D. M., Fedin M. V., *ACS Appl. Mater. Interf.* **2020**, 12, 16655.
4. Poryvaev A. S., Gjuzi E., Polyukhov D. M., Hoffmann F., Fröba M., Fedin M. V., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 8683.
5. Poryvaev A. S., Gjuzi E., Yazikova A. A., Polyukhov D. M., Albrekht Y. N., Efremov A. A., Kudriavikh N. A., Yanshole V. V., Hoffmann F., Fröba M., Fedin M. V., *ACS Appl. Mater. Interf.* **2023**, 15, 5191.
6. Ivanov M. Yu., Surovtsev N. V., Fedin M. V., *Russ. Chem. Rev.* **2022**, 91, RCR5031 ()
7. Ivanov M. Yu., Bakulina O. D., Polienko Y. F., Kirilyuk I. A., Prikhod'ko S. A., Adonin N. Yu., Fedin M. V., *J. Mol. Liquids* **2023**, 381, 121830.
8. Bakulina O. D., Ivanov M. Yu., Prikhod'ko S. A., Adonin N. Yu., Fedin M. V.: *Nanomaterials* **2023**, 13, 2164.

РЕДОКС-ИЗОМЕРИЯ В СОЕДИНЕНИЯХ ЛАНТАНОИДОВ

И. Л. Федюшкин

Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН
606950 Нижний Новгород, ул. Тропинина 49. E-mail: igorfed@iomc.ras.ru

Обратимый внутримолекулярный перенос электрона – один из наименее изученных динамических процессов в металлокомплексах. Этот процесс приводит к появлению редокс-изомеров (валентных таутомеров) и происходит не спонтанно, а при внешнем воздействии, например, при изменении температуры, давления или магнитного поля, при облучении светом или рентгеном [1]. Редокс-изомеры могут появиться только в тех молекулах, которые содержат как минимум два различных по своей природе редокс-активных центра, например, органический лиганд и ион металла. Контролируемый перенос электронов, протонов и атомов в молекулярных кристаллах, стимулированный извне, позволяет контролируемо изменять физические свойства кристаллических материалов. Это важно для решения различных прикладных задач, включая разработку сенсоров, дисплеев, квантовых вычислителей, молекулярной электроники и спинтроники, устройств памяти. В настоящее время описаны десятки примеров редокс-изомерных систем на основе переходных металлов. В ряду лантаноидов известно только два соединения, которые демонстрируют термически-индуцированный перенос электрона металл-лиганд в кристаллическом состоянии, оба – комплексы иттербия с дииминовым лигандом [2, 3]. При этом обратимый термически-индуцированный перенос электрона в соединениях лантаноидов наблюдался и в растворе, а также в слоях Лэнгмюра при внешнем давлении [4, 5].

Список литературы:

1. Tezgrevska, T.; Alley, K.G.; Boskovic, C. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, 268, 23.
2. Fedushkin, I.L.; Maslova, O.V.; Morozov, A.G.; Dechert, S.; Demeshko, S.; Meyer, F. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 10584.
3. Lukina, D.A.; Skatova, A.A.; Romyantsev, R.V.; Demeshko, S.V.; Meyer, F.; Fedushkin, I.L. *Inorg. Chem.* Submitted.
4. Selektor, S.L.; Shokurov, A.V.; Arslanov, V.V.; Gorbunova, Y.G.; Birin, K.P.; Raitman, O.A.; Morote, F.; Cohen-Bouhacina, T.; Grauby-Heywang, C.; Tsivadze, A.Y. *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118, 4250.
5. Shokurov, A.V.; Kutsybala, D.S.; Martynov, A.G.; Bakirov, A.V.; Shcherbina, M.A.; Chvalun, S.N.; Gorbunova, Y.G.; Tsivadze, A.Y.; Zaytseva, A.V.; Novikov, D.; Arslanov, V.V.; Selektor, S.L. *Langmuir*, **2020**, 36, 1423.

Исследования по теме выполнены при поддержке РФФИ (грант 19-13-00336).

III Всероссийская конференция им. академика В.И. Овчаренко "Органические радикалы и органическая электрохимия: фундаментальные и прикладные аспекты",
13 – 15 ноября 2023, ИОХ РАН, г. Москва
ЭЛЕКТРООКИСЛИТЕЛЬНАЯ C-H ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ АЗИНОВ

А. В. Щепочкин

Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрОРАН
620108 Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской 22/20. E-mail: avs@ios.uran.ru

Долгое время углерод-водородные (C-H) связи, присутствующие в большинстве органических молекул, считались нереакционноспособными из-за их высокой энергии диссоциации. Однако в последние десятилетия активация и прямая функционализация C-H связи стали одной из наиболее исследуемых областей органической химии. В отличие от реакций кросс-сочетания, эти превращения выгодно отличаются с точки зрения «зеленой» химии, так как позволяют избежать стадию предварительной функционализации субстратов и упростить синтез, тем самым повысив атомную экономию. К настоящему времени накоплен огромный объем литературных данных по реакциям C-H функционализации, при этом отсутствует их четкая классификация. Как правило, выделяют свободные от катализа переходными металлами и металл-катализируемые взаимодействия. Кроме того, существует разделение по субстратам и природе образующейся связи, а также отдельной группой стоят радикальные процессы. Между тем, все эти реакции объединяет обязательное наличие окислителя [1].

Одним из немногих экологичных и доступных окислителей является энергия электрического тока [2]. Отказ от стехиометрических количеств химических окислителей и переход к электрохимическим методам представляется очень привлекательным направлением современной научной мысли.

В докладе представлены результаты, полученные в нашей лаборатории, и посвященные вопросам арилирования, гетарилирования, аминирования, фосфорилирования и введению других гетероатомных фрагментов в гетероциклические структуры в условиях электрохимического окисления.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-13- 00298.

Список литературы:

1. Josephitis, C. M.; Nguyen, H. M. H.; McNally, A. *Chem. Rev.* **2023**, 123, 7655.
2. Chupakhin, O. N.; Shchepochkin, A. V.; Charushin, V. N. *Advances in Heterocyclic Chemistry* **2020**, 131, 1.

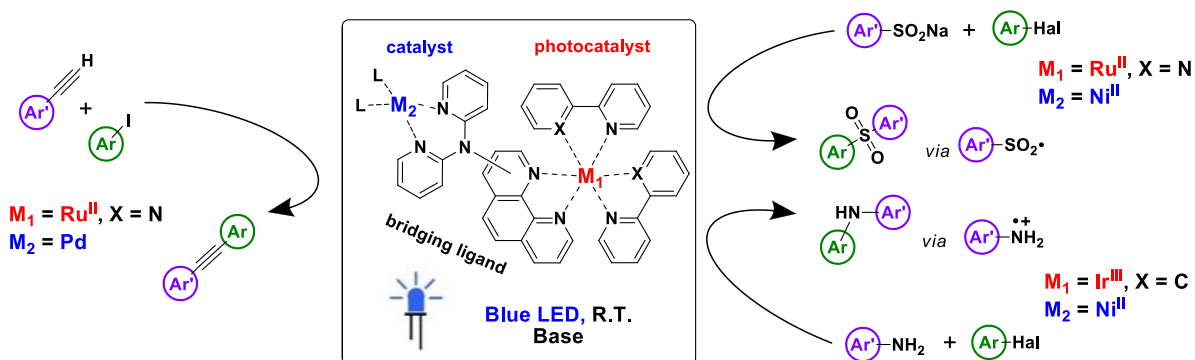
КЛЮЧЕВЫЕ ДОКЛАДЫ

ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

А.С. Абель, В.А. Ионова, А.Д. Аверин, И.П. Белецкая.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет
119234 Москва, Ленинские горы. 1/3. E-mail: antonabel@list.ru

Фоторедокс катализ под действием видимого света широко применяется в органическом синтезе, так как позволяет проводить разнообразные реакции с участием радикалов в мягких условиях. Сочетание фоторедокс катализа и металлокомплексного катализа – металлофоторедокс (metallaphotoredox) катализ — позволяет объединить такие преимущества методов, как мягкость условий, хемо-, регио- и энантиоселективность [1]. Перенос электрона или энергии между фотокатализатором и металлокомплексом является важной стадией, во многом определяющей активность каталитической системы. Целью настоящей работы является создание более активных фотокатализаторов путем ковалентного связывания данных компонентов каталитической системы.



Разработан подход к синтезу новых дитопных лигандов – ди(придин-2-ил)амино-1,10-фенантролинов (L) – удобной платформы для селективного синтеза биядерных комплексов; направленно или *in situ* получены фотоактивные биядерные комплексы состава Ru(L)Pd, Ru(L)Ni и Ir(L)Ni. Данные биядерные комплексы исследованы в качестве фотокатализаторов в реакциях кросс-сочетания с образованием связи C–C, C–S и C–N. Изучено влияние структуры мостикового лиганда на активность каталитической системы. Во всех реакциях выявлено, что активность биядерного фотокатализатора кратно превышает активность соответствующей раздельной каталитической системы фотокатализатор/металлокомплекс.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-73-00031.

Список литературы:

1. Chan, A.Y.; Perry, I.B.; MacMillan, D.W.C.; et al.; *Chem. Rev.*, **2022**, 122, 1485.

ПИРАЗОЛИЛ-ЗАМЕЩЕННЫЕ НИТРОНИЛНИТРОКСИЛЫ В ДИЗАЙНЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАГНЕТИКОВ

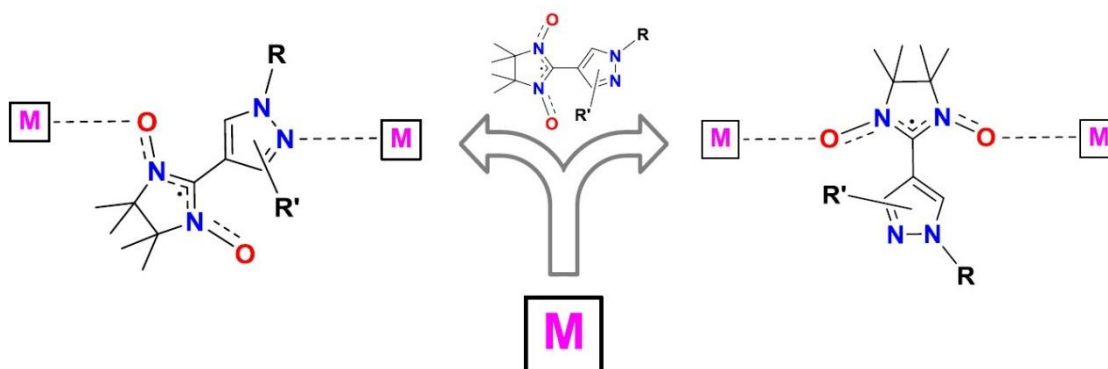
А.С. Богомяков

Институт "Международный томографический центр" СО РАН

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

Нитроксильные радикалы широко используются в дизайне молекулярных магнетиков благодаря их стабильности и широким возможностям модификации структуры и введения функциональных заместителей методами синтетической органической химии. Систематическое исследование гетероспиновых комплексов с пиразолил-замещенными нитронилнитроксилами показало, что свойства соединений чрезвычайно чувствительны к незначительным изменениям в упаковке соединений, связанных с варьированием заместителей в парамагнитном лиганде [1-5].

В докладе будут представлены особенности строения и магнитного поведения гетероспиновых соединений на основе комплексов переходных металлов с производными пиразолил-замещенных нитронилнитроксилов.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 23-13-00014).

Список литературы:

1. Ovcharenko V., Bagryanskaya E. Breathing Crystals from Copper Nitroxyl Complexes // Spin-Crossover Materials / ed. Halcrow M.A. Oxford, UK: John Wiley & Sons Ltd, 2013. P. 239–280.
2. Ovcharenko V. I., Romanenko G. V., Maryunina K. Y., Bogomyakov A. S., Gorelik E. V. // Inorg. Chem. 2008. Vol. 47, № 20. P. 9537–9552.
3. Romanenko G. V., Fokin S. V., Chubakova E. T., Bogomyakov A. S., Ovcharenko V. I. // J. Struct. Chem. 2022. Vol. 63, № 1. P. 87–99.
4. Ovcharenko V., Fokin S., Chubakova E., Romanenko G., Bogomyakov A., Dobrokhotova Z., Lukzen N., Morozov V., Petrova M.M., Petrova M.M., Zueva E., Rozentsveig I., Rudyakova E., Levkovskaya G., Sagdeev R. // Inorg. Chem. 2016. Vol. 55, № 12. P. 5853–5861.
5. A. S. Bogomyakov, G. V. Romanenko, S. V. Fokin, E. T. Chubakova, E. V. Tretyakov, and V. I. Ovcharenko // Rus. J. of Coord. Chem., 2022, Vol. 48, No. 12, pp. 772–783.

III Всероссийская конференция им. академика В.И. Овчаренко "Органические радикалы и органическая электрохимия: фундаментальные и прикладные аспекты",
13 – 15 ноября 2023, ИОХ РАН, г. Москва

**РАДИКАЛЬНОЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ С–О, С–N И С–С СОЧЕТАНИЕ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ N,O-ЦЕНТРИРОВАННЫХ РАДИКАЛОВ**

И. Б. Крылов^{1,2}, А. С. Будников^{1,2}, Е. Р. Лопатьева¹, Д. А. Лапшин^{1,2}, М. И. Шевченко^{1,2}, Ф. К. Монин^{1,3}, А. О. Терентьев^{1,2}

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, 119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 47. E-mail: krylovigor@yandex.ru

² Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева", 125047, Россия, г. Москва, Миусская площадь, д. 9.

³ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», 119991, Россия, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

В докладе будут представлены результаты нашей исследовательской группы по применению электронодефицитных N,O-центрированных радикалов в окислительной функционализации органических соединений и установлению фундаментальных закономерностей в реакционной способности O-, N-, и C-центрированных радикалов в процессах С–О, С–N и С–С сочетания.

Электронодефицитные N,O-центрированные радикалы находят широкое применение в окислительной функционализации органических соединений в качестве редокс-органокатализаторов,^{1–4} и O-реактивов^{1,5–8} для окислительного С–О сочетания.

Работа ведется при поддержке гранта РНФ 21-13-00205.

Список литературы:

1. Третьяков, Е.В.; Овчаренко, В.И.; Терентьев, А.О.; Крылов, И.Б.; Магдесиева, Т.В.; Мажукин, Д.Г.; Грицан Н.П. *Успехи химии*. **2022**, 91, RCR5025.
2. Lopat'eva, E.R.; Krylov, I.B.; Lapshin, D.A.; Terent'ev, A.O. *Beilstein J. Org. Chem.* **2022**, 18, 1672–1695.
3. Krylov, I.B.; Lopat'eva, E.R.; Subbotina, I.R.; Nikishin, G.I.; Yu, B.; Terent'ev, A.O. *Chin. J. Catal.* **2021**, 42, 1700–1711.
4. Lopat'eva, E.R.; Krylov, I.B.; Segida, O.O.; Merkulova, V.M.; Ilvaysky, A.I.; Terent'ev, A.O. *Molecules* **2023**, 28, 934.
5. Budnikov, A.S.; Krylov, I.B.; Kuzmin, I.V.; Segida, O.O.; Lastovko, A.V.; Shevchenko, M.I.; Nikishin, G.I.; Terent'ev, A.O. *Org. Chem. Front.* **2023**, 10, 388–398.
6. Lopat'eva, E. R.; Krylov, I. B.; Terent'ev, A. O. *Catalysts* **2023**, 13, 1306.
7. Lopat'eva, E. R.; Krylov, I. B.; Paveliev, S. A.; Emtsov, D. A.; Kostyagina, V. A.; Korlyukov, A. A.; Terent'ev, A. O. *J. Org. Chem.* **2023**, 88, 13225–13235.
8. Budnikov, A. S.; Krylov, I. B.; Lastovko, A. V.; Dolotov, R. A.; Shevchenko, M. I.; Terent'ev, A. O. *Org. Biomol. Chem.* **2023**, 21, 7758–7766.

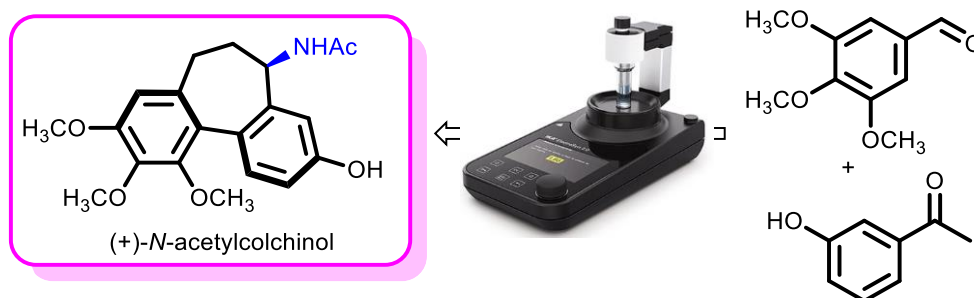
РАЗВИТИЕ МЕТОДОЛОГИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОРГАНИЧЕКОГО СИНТЕЗА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В СИНТЕЗЕ ПРИРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

А. Е. Рубцов

Пермский государственный национальный исследовательский университет

614068 Пермь, ул. Букирева 15. E-mail: rubtsov@psu.ru

Синтез органических соединений в электрохимической ячейке, вызывает большой интерес. По сравнению с обычными окислительно-восстановительными реакциями, электросинтез иногда обеспечивает улучшенную селективность и выходы, а главное, в большинстве случаев соответствует принципам PASE. В докладе будут представлены наши разработки в области развития методологий с использованием электрохимических методов и их применения в органическом синтезе и синтезе природных соединений [1-3].



В качестве примера применения электрохимических методов в полном синтезе будет рассмотрен короткий синтез N-ацетилколчинола с использованием более экологичного и экономичного пути, в котором все окислительно-восстановительные реакции, за исключением асимметричного восстановления, проводились электрохимически, заменяя методологии, в которых используются переходные металлы или токсичные реагенты. В 4-ступенчатой рацемической последовательности хемоселективное восстановление халкона и внутримолекулярное окислительное сочетание были выполнены в электрохимической ячейке с получением целевого N-ацетилколчинола с общим выходом 41%. В 7-стадийном асимметричном варианте электрохимия также использовалась для снятия защиты с п-метоксифениламина.

Список литературы:

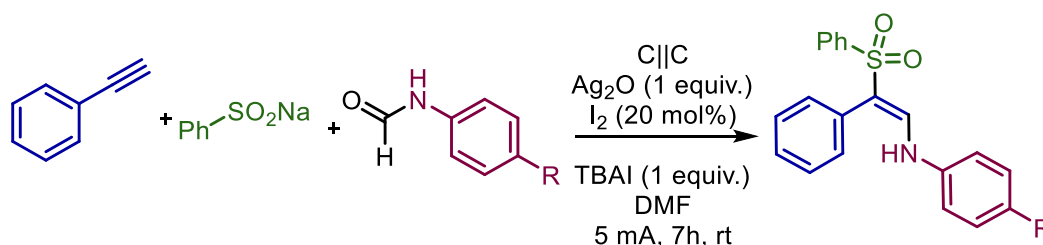
1. Du, Y.; Lunga, A.; Rubtsov, A. E.; Malkov, A. V., *Green Chemistry* **2022**, 24 (18), 7220-7226.
2. Fukazawa, Y.; Rubtsov, A. E.; Malkov, A. V., *European Journal of Organic Chemistry* **2020**, 2020 (22), 3317-3319.
3. Fukazawa, Y.; Vaganov, V. Y.; Shipilovskikh, S. A.; Rubtsov, A. E.; Malkov, A. V., *Organic Letters* **2019**, 21 (12), 4798-4802.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ АМИНОСУЛЬФОНИЛИРОВАНИЕ АЛКИНОВ СУЛЬФИНАТАМИ И N-(ФОРМИЛ)АНИЛИДАМИ

А.А. Феста, О.А. Стороженко, В.Л. Бондарев, А.А. Круглова, Воскресенский Л.Г.

*Российский университет дружбы народов,
117198 Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6. E-mail: festa_aa@pfur.ru*

Дифункционализация алкинов представляет интерес для создания непредельных соединений, несущих несколько функциональных групп. В докладе будут изложены результаты изучения новой трехкомпонентной реакции аминосульфонолирования арилацетиленов сульфинатами и формамидами, протекающей с необычной региоселективностью в электрохимической ячейке или под действием видимого света [1].



Список литературы:

[1] R.R. Aleti, A.A. Festa, O.A. Storozhenko, V.L. Bondarev, O.O. Segida, S.A. Paveliev, Victor B. Rybakov, A.V. Varlamov, L.G. Voskressensky. *Org. Lett.*, **2022**, 24 (50), 9337–9341

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ по проекту № 22-13-00038.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

ЭФФЕКТ ДАБЦО КАК ЭЛЕКТРОННОГО ШАТТЛА ПРИ ФОТОГЕНЕРАЦИИ И ЦИКЛИЗАЦИИ ИМИНИЛЬНОГО РАДИКАЛА

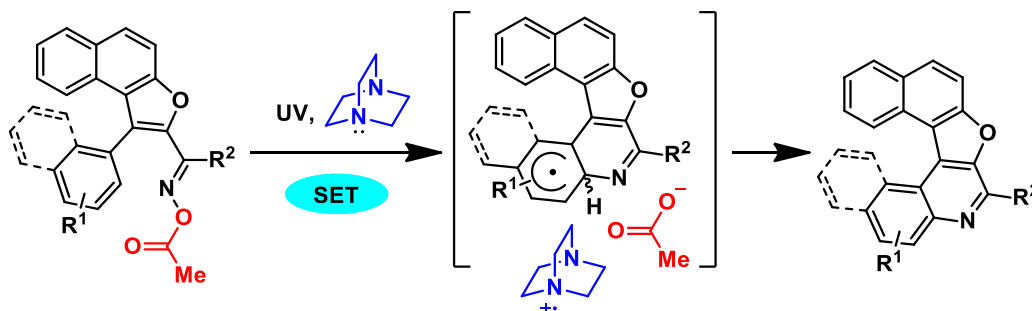
Р. Ю. Балахонов¹, И. С. Мекеда^{1,2}, А. В. Захаров¹, В. З. Ширинян¹

¹ Институт Органической Химии им. Н. Д. Зелинского, Российская Академия Наук 119991,
Москва, Россия. E-mail: balakhnvrman3@gmail.com

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

N-центрированные радикалы являются актуальным предметом изучения в современной органической химии. За счёт образования новой C-N связи они позволяют получать разнообразные азотсодержащие гетероциклические системы, которые могут быть применены, например, в качестве флуоресцентных зондов или биологически активных соединений.

Иминильный радикал может быть легко сгенерирован при разрыве связи N-O ацилоксима, например, термически, фотохимически, при действии инициаторов, а также металлических катализаторов. Особый интерес представляет собой фотохимическая стратегия, которая позволяет проводить реакцию в большинстве своём в мягких условиях при комнатной температуре.



В данной работе исследовано влияние природы растворителей и аддитивов на процесс фотогенерации и внутримолекулярной циклизации иминильного радикала при помощи методов ¹H ЯМР- и УФ-спектроскопии. Было найдено, что без каких-либо добавок или в присутствии акцепторов электронов реакция протекает по радикальному пути и с низкой хемоселективностью, тогда как использование ДАБЦО в качестве электронного шаттла способствовало протеканию внутримолекулярной циклизации с образованием нафтофурохинолинов. На основе полученных данных разработан *one-pot* протокол синтеза нафтофурохинолинов гелицевого типа, которые могут служить платформой для создания перспективных флуоресцентных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 23-73-01123.

**ПРООКСИДАНТНЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ
АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТОЙ НАНОЧАСТИЦ Fe_3O_4 В МАТРИЦЕ
МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОГО КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИМЕРА**

Л.С. Бондаренко¹, Р.К. Баймуратова², А.Г. Кичеева³, Е. Ковель³, А.А. Дзеранов^{1,2}, Д.Г. Саман¹, Н.С. Кудряшева⁴, Г.И. Джардималиева^{1,2}, Е.Б. Прокудина¹, К.А. Кыдралиева¹

1. Московский авиационный институт, Москва

2. ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка

3. ФГБНУ ФИЦ «Красноярский научный центр Сибирского отделения РАН»

4. Институт биофизики СО РАН – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН

E-mail: l.s.bondarenko92@gmail.com

Альтернативная терапия рака путем контролируемого ферроптоза требует разработки эффективных полифункциональных железосодержащих препаратов, способных контролируемо индуцировать АФК в высоких концентрациях в условиях опухолевого микроокружения. Нами получены препараты, содержащие наночастицы (НЧ) магнетита Fe_3O_4 , включая модифицированные аскорбиновой кислотой (АК), в матрице металлорганического координационного полимера (МОКП) на основе оксо-центрированного комплекса железа (III) и 1,4-бензолдикарбоновой кислоты (MIL 88b). Состав и структура полученных соединений подтверждены методами элементного и текстурного анализа, РФА, Мессбауэровской, Рамановской и ИК-спектроскопии, РФЭС, СЭМ и ПЭМ. Модификация наночастиц аскорбиновой кислотой не изменяет стехиометрический состав наночастиц Fe_3O_4 ($2\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$), что способствует усилению окислительного стресса за счет высвобождения ионов железа (II, III), генерирующих АФК в реакциях Фентона и Хабера-Вейса.

При исследовании кинетики образования $\bullet\text{OH}$ при деградации метиленового синего показано, что добавление АК к Fe_3O_4 -МОКП увеличивает скорость образования $\bullet\text{OH}$. Мониторинг токсичности и анти-(про-)оксидантной активности НЧ с использованием бактериального билюминесцентного биотеста и хемилюминесцентного люминольного метода выявил токсическое действие Fe_3O_4 , АК и МОКП/ Fe_3O_4 -АК при высоких концентрациях ($>10^{-2}$ мг/л), связанное с накоплением АФК в бактериальных суспензиях; стимулирование продукции АФК бактериями для Fe_3O_4 , МОКП- Fe_3O_4 и МОКП/ Fe_3O_4 -АК в широком диапазоне концентраций (10^{-15} – 1 мг/л), за исключением Fe_3O_4 -МОКП. При высоких концентрациях ($>10^{-3}$ мг/л) бактериальный биотест продемонстрировал высокую, сравнимую с АК, прооксидантную активность МОКП/АК- Fe_3O_4 , что позволяет далее исследовать его в качестве перспективного ферроптоз-индуцирующего препарата.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-73-10222.

АЗОЭФИРЫ ОКСИМОВ – НОВЫЙ ЛЕГКОДОСТУПНЫЙ

СТРУКТУРНЫЙ КЛАСС ФУНГИЦИДОВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ РАСТЕНИЙ

А. С. Будников,^{1,2} М. И. Шевченко,¹ О. О. Сегида,^{1,2} И. Б. Крылов,^{1,2} А. И. Иловайский,^{1,2} А. О. Терентьев^{1,2}

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

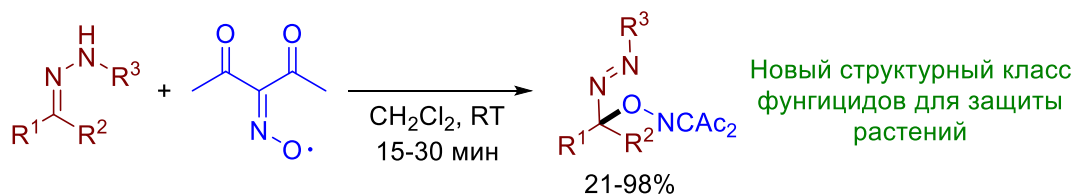
119991 Москва, Ленинский просп. 47.

²Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии, Московская обл.

E-mail: alsbudnikov@ioc.ac.ru

Разработка новых типов фунгицидов для сельского хозяйства обусловлена развитием грибковой резистентности к широко используемым соединениям. В настоящее время только четыре семейства агрохимических фунгицидов (классифицированных по способу действия) занимают около 80% мирового рынка.[1] Наиболее важными из них являются ингибиторы деметилирования (DMI, например, триазолы), «мультисайтовые» фунгициды, такие как дитиокарбаматы, ингибиторы Qo-сайта комплекса III, такие как производные стробилуринов, и ингибиторы сукцинатдегидрогеназы (SDHI). Из этого следует, что соединения с различными способами действия необходимы для расширения спектра фунгицидного контроля и минимизации риска развития резистентности.

В качестве нового структурного класса фунгицидов нами были предложены азоэфиры оксимов. [2] В настоящей работе нами показано селективное окислительное C–O сочетание различных гидразонов с диацетилиминоксидом, который играет роль как окислителя (акцептора атома водорода), так и O-компоненты по сочетанию. Обнаруженное превращение протекает за считанные минуты, а отсутствие необходимости в каких-либо добавках и стехиометрическое соотношение реагентов, делает этот процесс атом-экономичным. Синтезированные соединения показали высокую фунгицидную активность в отношении широкого спектра фитопатогенных грибов (*Venturia inaequalis*, *Rhizoctonia solani*, *Fusarium oxysporum*, *Fusarium moniliforme*, *Bipolaris sorokiniana*, *Sclerotinia sclerotiorum*). Ингибирование роста мицелия сравнимо или превосходит активность крезоксим-метила и триадимефона – широко применяемых и коммерчески доступных фунгицидных препаратов.



Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 19-73-20190.

**СОЛЮБИЛИЗИРОВАННЫЕ ФОРМЫ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀: МЕХАНИЗМ
БИОЛОГИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ
НАРОДНОХОЗЯЙСТВЕННОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ**

В.А. Волков¹, М.В. Воронков¹, В.С. Романова², Е.В. Калабашкина³, О.М. Цивилева⁴

¹ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук
119334, Москва, ул. Косыгина, 4. E-mail: vl.volkov@mail.ru

²ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской
академии наук 119991, Москва, ул. Вавилова, 28.

³ФГБНУ ФИЦ «Немчиновка» 143026, Московская область, г. Одинцово, п. Новоивановское,
ул. Агрохимиков, 6.

⁴ФГБУН ФИЦ «Саратовский научный центр Российской академии наук» 410028, Саратов,
ул. Рабочая, 24.

В ходе лабораторных экспериментов [1] с использованием 10^{-6} – 10^{-11} М водной дисперсии фуллерена C₆₀ и его монозамещенных аминокислотных производных в качестве регуляторов роста было продемонстрировано, что при погруженном культивировании мицелия базидиальных лекарственных грибов величины биомассы составляют от 104 до 240% в сравнении с контролем. Полевые испытания по выращиванию ярового ячменя сорта «Московский-86» показали, что предпосевная обработка семян с последующей обработкой вегетирующих растений или без таковой 10^{-9} М растворами вышеуказанных веществ дают величины урожайности до 107 – 132% по сравнению с контролем.

При выращивании грибов наиболее выраженный ростостимулирующий эффект наблюдается в отношении вида *Laetiporus sulfureus*, обладающего исходно высоким уровнем свободнорадикального перекисного окисления липидов, снижаемым почти вдвое при добавлении испытуемых биорегуляторов. Сравнительными экспериментами по выращиванию грибного мицелия на свету и в темноте установлено, что потенциальная способность фуллерена генерировать при фотовозбуждении активные формы кислорода не является физико-химической основой росторегуляторного действия испытуемых веществ.

Принимая во внимание антирадикальные и мембранотропные свойства фуллерена C₆₀, механизм биологического действия соединений фуллерена на таксономически весьма удаленные виды связан с их способностью регулировать окислительный гомеостаз. Эти соединения, учитывая выраженность эффектов при применении низких доз, имеют существенные перспективы практического использования в биотехнологии и сельском хозяйстве.

Список литературы: 1.Voronkov, M.; Tsivileva, O.; Volkov, V.; Romanova, V.; Misin, V. *Processes*. **2023**, 11(6), 1695; <https://doi.org/10.3390/pr11061695>

ВЫСОКОСПИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ Co(II) НА ОСНОВЕ БИС-ГЕТАРИЛГИДРАЗОНА ДИАЦЕТИЛА, ПРОЯВЛЯЮЩИЕ СВОЙСТВА МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ МАГНЕТИКОВ

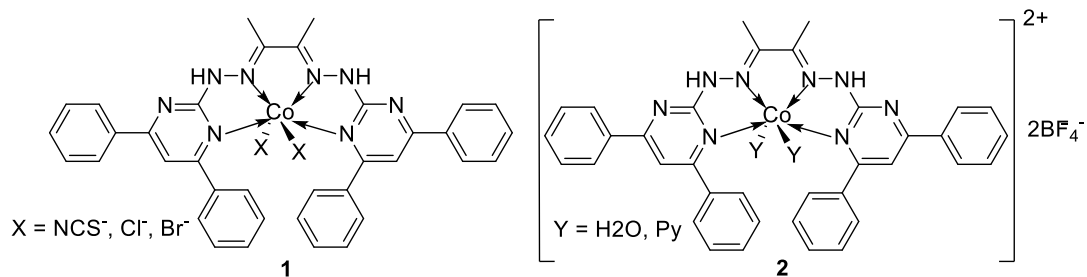
А. С. Галкина, Ю. П. Туполова, И. Н. Щербаков, В. Е. Лебедев

Южный федеральный университет

344058 Ростов-на-Дону, ул. Зорге 7. E-mail: algal@sfedu.ru

Использование современных ферромагнитных материалов в качестве накопителей информации ограничено из-за явления суперпарамагнетизма. Решение данной проблемы может быть найдено в применении мономолекулярных магнетиков – материалов, которые проявляют магнитные свойства на уровне одной молекулы, что обусловлено наличием у них барьера перемагничивания ($U_{эфф}$), зависящего от параметра магнитной анизотропии (D), знак которого должен быть отрицательным.

С целью исследования влияния природы лигандов на параметр магнитной анизотропии высокоспиновых металлохелатов, нами были проведены квантово-химическое моделирование структуры и расчет параметров расщепления в нулевом поле для ряда комплексных соединений Co(II) на основе 4,6-дифенилпиримидилгидразона диацетила (L) с общей формулой $Co^{II}LX_2$ ($X = NCS^-, Cl^-, Br^-$) (типа **1**) и с общей формулой $[Co^{II}LY_2] 2BF_4$ ($Y = H_2O, Py$) (типа **2**) (см. рисунок).



Рассчитанные значения параметра D составили -99.35 , -123.96 и -116.40 cm^{-1} для комплексов на основе роданида, хлорида и бромиды кобальта(II) типа **1** соответственно; и -40.10 и -51.55 cm^{-1} для водного и пиридинового аддуктов типа **2** соответственно.

Опираясь на многообещающие результаты расчетов, мы осуществили синтез нового бис-гетарилгидразона диацетила (L) – продукта конденсации диацетила и 2-гидразино-4,6-дифенилпиримидина, и на его основе получили серию комплексных соединений с хлоридом, роданидом и тетрафторборатом Co(II).

В дальнейшей работе планируется экспериментальное подтверждение структуры и предсказанных значений параметров магнитной анизотропии всех синтезированных комплексных соединений.

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РАДИКАЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

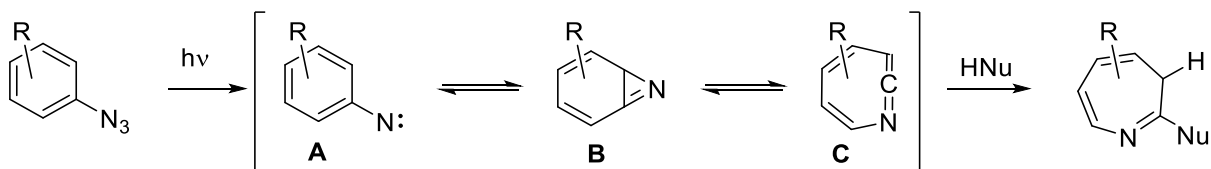
АРИЛАЗИДОВ В НУКЛЕОФИЛЬНЫХ СРЕДАХ

М. А. Гиричева, А. В. Будруев

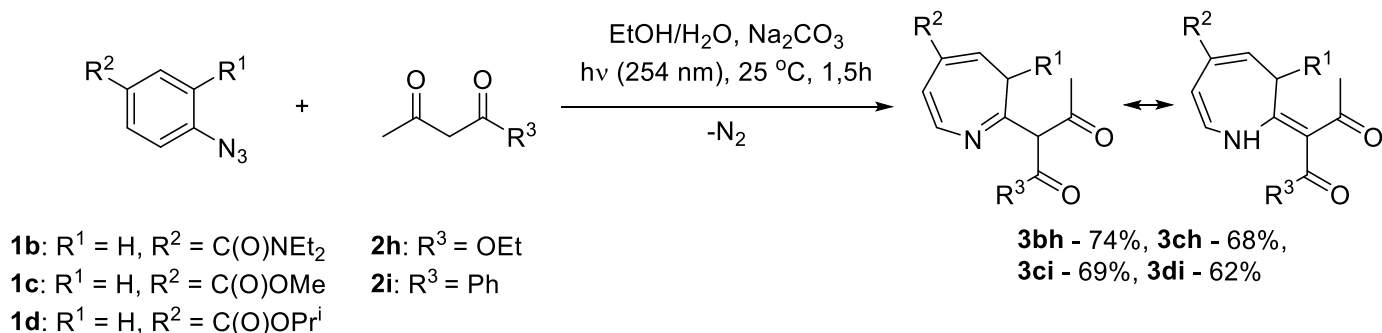
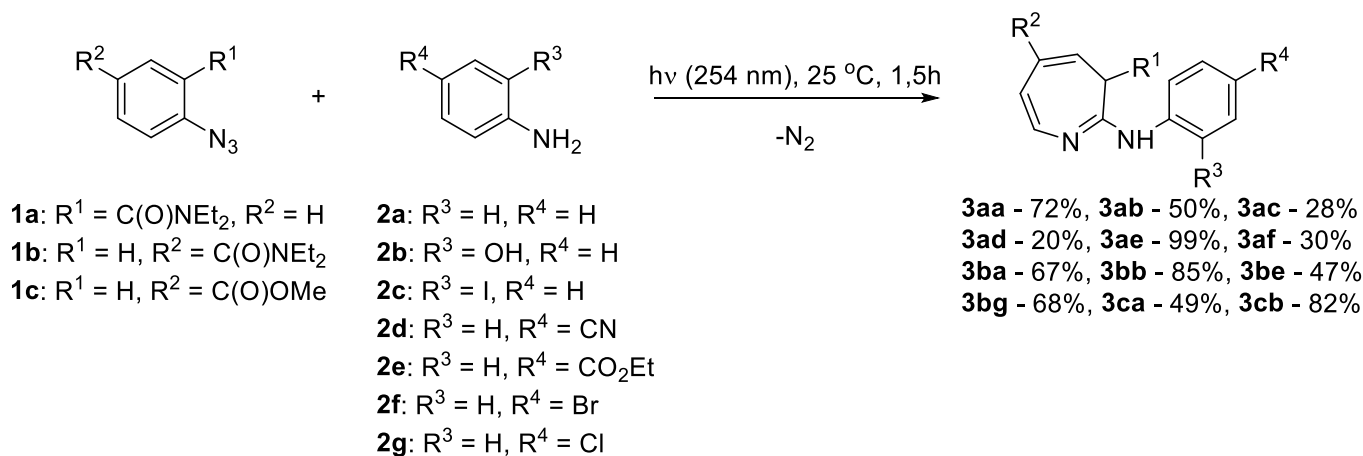
Нижегородский государственный университет имени Н.И.Лобачевского

603022 Нижний Новгород, просп. Гагарина 23. E-mail: m.a.giricheva@gmail.com

Одной из характерных фотохимических реакций арилазидов является образование 2-замещенных-3Н-азепинов. Эта реакция протекает путем фотоинициируемого образования синглетного арилнитрена **A** и дальнейшего расширения бензольного кольца с последовательным образованием бензазирина **B** и его $\beta\lambda$ -электроциклическим раскрытием до 1,2-дидегидроазепина **C**. Далее нуклеофил атакует электронодефицитный центр кетениминового фрагмента 1,2-дидегидроазепина с образованием соответствующего 3Н-азепина.



В качестве нуклеофилов могут выступать как амины, в результате чего образуются 2-аминозамещённые 3Н-азепины, так и углеродные нуклеофилы, например, 1,3-дикетоны. В результате данной работы фотоиницированным методом получен ряд замещённых азепинов



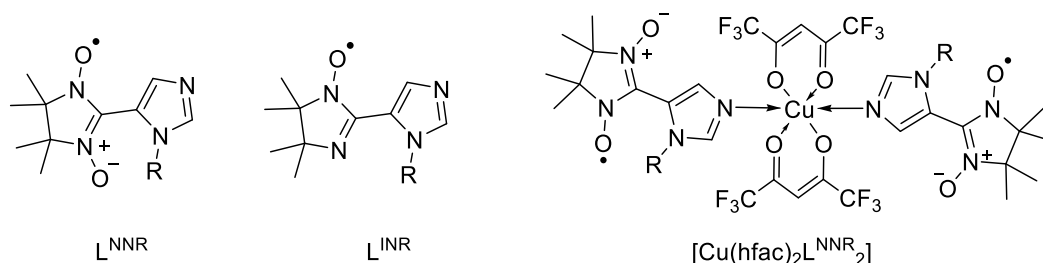
КОМПЛЕКСЫ Cu(II) с N-АЛКИЛИМИДАЗОЛИЛЗАМЕЩЕННЫМИ НИТРОНИЛ- И ИМИНОНИТРОКСИЛАМИ.

И. В. Голомолзина, С.Е. Толстиков, Г.В. Романенко, К. А. Смирнова,

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

Институт "Международный томографический центр" СО РАН, г. Новосибирск
630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3А. E-mail: i.golomolzina@tomo.nsc.ru

Высокая кинетическая устойчивость N-алкилимидазолилзамещенных нитронил- (L^{NNR}) и иминонитроксильных (L^{INR}) радикалов делает их привлекательными объектами для использования в области молекулярного дизайна магнетиков [1]. Показано, что на основе N-метилимидазолил-замещенного нитронилнитроксила (L^{NNMe}) было получено семейство комплексов состава $[M(hfac)_2(L^{NNMe})_2]$ ($M = Mn, Co, Ni, Cu$), кристаллы которых под действием света при комнатной температуре совершали прыжки и перемещения, в связи с чем они получили название «прыгающие» кристаллы. Было обнаружено что в результате фотохимической реакции происходит процесс восстановления нитронилнитроксила L^{NNMe} в соответствующий иминонитроксил L^{INMe} и такие изменения в структуре комплекса приводят к разрыву кристаллов. Установлено, что данный эффект возможен благодаря уникальной упаковки молекул комплекса, благоприятной для процесса дезоксигенирования [2].



В продолжение данного исследования мы разработали подходы к синтезу серии нитроксильных радикалов L^{NNR}/L^{INR} ($R = Et, n-Pr, i-Pr, n-Bu$) и гетероспиновых комплексов с ними, аналогичных по составу «прыгающим» кристаллам. В докладе будут представлены результаты исследования строения и свойств полученных нитроксильных L^{NNR} , L^{INR} и аналогичных $[M(hfac)_2(L^{NNMe})_2]$ по составу комплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта (23-13-00014).

Список литературы:

1. Tretyakov E.V., Ovcharenko V.I., Terent'ev A.O., Krylov I.B., Magdesieva T.V., Mazhukin D.G., Gritsan N.P. Russ. Chem. Rev. **2022**. Vol. 91, № 2. P. RCR5025.
2. Ovcharenko, V. I.; Fokin, S. V.; Fursova, E. Yu.; Kuznetsova, O. V.; Tretyakov, E. V.; Romanenko, G. V.; Bogomyakov, A. S. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 4307

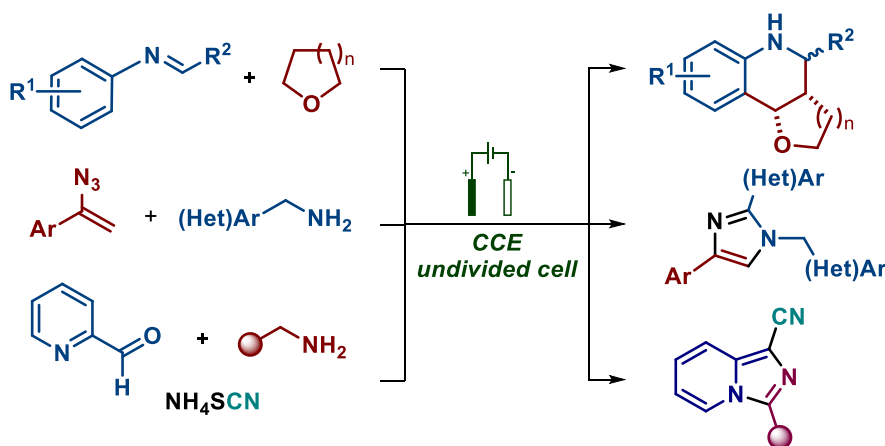
СИНТЕЗ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА

С.С. Гришин, В. А. Виль, А. О. Терентьев

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: greench007@mail.ru

Настоящее исследование посвящено развитию новых методов построения гетероциклических каркасов в результате окислительных процессов образования связей углерод-углерод и углерод-гетероатом в условиях электрохимического синтеза.



Предложен электрохимический синтез производных тетрагидрохинолина из иминов и циклических эфиров [1]. В обнаруженном процессе происходит окисление циклических простых эфиров до эфиров енола, в то время как электрохимически лабильные имины не подвергаются побочным процессам на электродах.

Разработан электрохимически индуцированный синтез имидазолов из винилазидов и бензиламинов [2]. Несмотря на возможное катодное восстановление различных ненасыщенных промежуточных интермедиатов, содержащих C=N связь, конечные продукты образовывались с хорошими выходами.

Было показано, что система NH₄SCN / электрический ток является синтетическим прекурсором CN-группы в синтезе гетероциклов. На основе этой находки был разработан электрохимический синтез 1-цианоимидазо[1,5-а]пиридинов из пиридин-2-карбоксальдегида, бензиламинов и NH₄SCN.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 22-23-00476.

Список литературы:

1. V.A. Vil', S.S. Grishin, E.P. Baberkina, A.L. Alekseenko, A.P. Glinushkin, A.E. Kovalenko, A.O. Terent'ev, *Adv. Synth. Catal.* **2022**, 364, 1098–1108.
2. V.A. Vil', S.S. Grishin, A.O. Terent'ev, *Molecules* **2022**, 27, 7721.

ЦИКЛИЗАЦИЯ БЕРГМАНА В РЯДУ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ЕНДИИНОВЫХ СИСТЕМ

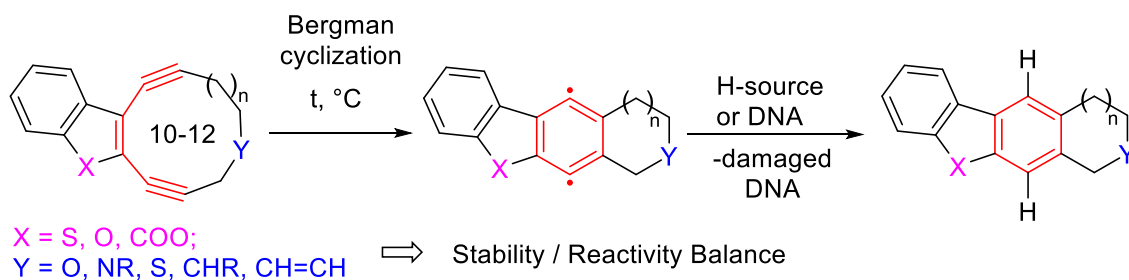
Н. А. Данилкина, И. А. Балова

Санкт-Петербургский государственный университет

199034 Санкт-Петербург, Университетская наб. 7/9. E-mail: n.danilkina@spbu.ru

Ендиино́вые антибиоти́ки – природные соединения, обладающие выраженным противоопухолевым действием. Ключевым структурным элементом ендииновых антибиотиков является (Z)-гекса-3-ен-1,5-диинный фрагмент, включенный в 10-членный цикл. Циклоароматизация Бергмана ендииновой системы приводит к образованию 1,4-фенилендирадикалов, повреждающих молекулу ДНК и вызывающих апоптоз клеток.

Цель нашей работы заключается в поиске простых синтетических аналогов природных ендииновых антибиотиков с оптимальным балансом стабильность/реакционная способность в циклизации Бергмана [1,2].



Нами были разработаны синтетические методы, позволяющие проводить рациональный дизайн ендиинов, варьируя размер ендиинового цикла, а также природу аннелированного гетероцикла и гетероатома. В докладе будет рассмотрено влияние различных структурных и электронных параметров на реакционную способность ендиинов в циклизации Бергмана, а также показаны пути химической модификации структур с оптимальным балансом стабильность/реакционная способность для получения активных противоопухолевых агентов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 21-13-00218.

Список литературы:

1. Lyapunova, A.; Danilkina N.; Rumyantsev, A.; Khlebnikov, A.; Chislov, M.; Starova, G.; Sambuk, E.; Govdi, A.; Bräse, S.; Balova, I. *J. Org. Chem.* **2018**, 83, 5928;
2. Danilkina, N.; D'yachenko, A.; Govdi, A.; Khlebnikov, A.; Korniyakov, I.; Bräse, S.; Balova, I. *J. Org. Chem.* **2020**, 85, 9001.
- 3.

БЕНЗИЛАЗИДЫ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ОКИСЛИТЕЛЬНОМ N-O СОЧЕТАНИИ

А. Дворецкий, С.А. Павельев, А.О. Терентьев

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

119991, г. Москва, Ленинский проспект д. 47

E-mail: 19dv.and.99@gmail.com

Органические азиды – это доступные и реакционноспособные субстраты, которые могут выступать предшественниками многих классов органических соединений. Значительная часть известных радикальных реакций с участием азидов протекает через образование *N*-центрированного иминильного радикала, который, в зависимости от условий, может приводить к большому числу различных продуктов [1].

В настоящее время препаративная органическая электрохимия является одной из наиболее быстроразвивающихся областей современной органической химии [2]. Среди всего разнообразия электрохимических процессов можно выделить малоизученную группу реакций, в которых участвуют стабилизированные *N*-окисльные радикалы [3].

В настоящей работе было обнаружено, что имид-*N*-окисльные радикалы, генерируемые на аноде из *N*-гидроксифталимида, селективно взаимодействуют с бензилазидами с образованием *O*-замещённых оксимов с фрагментом *N*-*O*-*N*. Главной особенностью данной работы является образование новой *N*-*O* связи в ходе рекомбинации иминильного и имид-*N*-окисльного радикалов, синтезированных электрохимически.

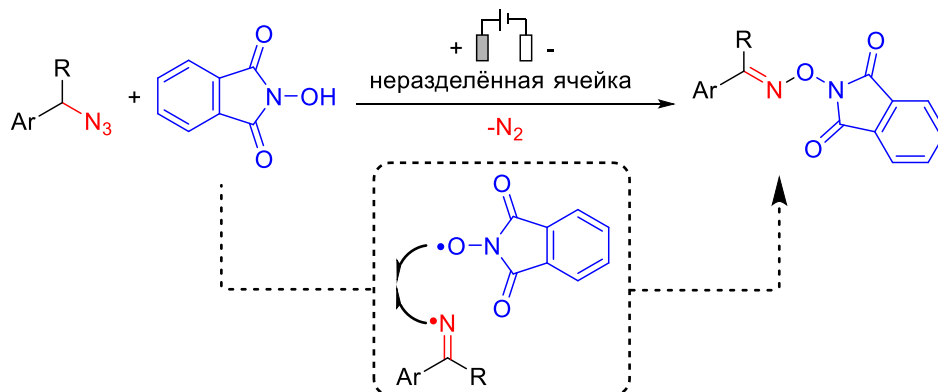


Схема 1. Реакция электрохимического N-O сочетания.

Список литературы:

- [1] Minozzi M., Nanni D., Spagnolo P. // Chemistry – A European Journal. 2009. Т. 15, №32, С. 7830–7840.
- [2] Frontana-Urbe B. A., Little R. D., Ibanez J. G., Palma A., Vasquez-Medrano R. // Green Chemistry. 2010. №12. С. 2099-2119.
- [3] Nutting J. E., Rafiee M., Stahl S. S. // Chemical reviews. 2018. Т. 118, №9, С. 4834–4885.

III Всероссийская конференция им. академика В.И. Овчаренко "Органические радикалы и органическая электрохимия: фундаментальные и прикладные аспекты",
13 – 15 ноября 2023, ИОХ РАН, г. Москва

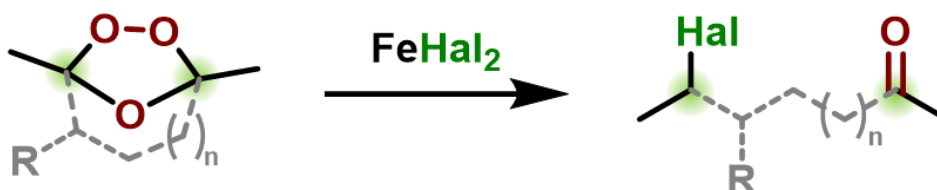
СЕЛЕКТИВНАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ ОЗОНИДОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГАЛОГЕНИДОВ ЖЕЛЕЗА (II)

А. А. Демина, И. А. Яременко, П. С. Радулов, Ю. Ю. Белякова, А. О. Терентьев

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: d.arina903@mail.ru

Органические пероксиды находят широкое применение в различных областях человеческой деятельности. Несмотря на то, что пероксиды уже более полувека используются в качестве лекарственных препаратов, механизм их действия до конца не изучен. Многочисленные исследования, посвященные противомаларийной активности природного пероксида Артемизинина показали, что определяющую роль в нём играет способность пероксидного фрагмента вступать во взаимодействие с гемовым железом, которое приводит к образованию C-центрированных радикалов, приводящих к гибели малярийного плазмодия [1]. Современные аналоги, превосходящие по противомаларийной активности Артемизинин, содержат в своём составе 1,2,4-триоксолановый (озонидный) цикл, что актуализирует изучение превращений синтетических озонидов под действием солей Fe(II).



В настоящей работе было обнаружено, что озониды под действием галогенидов железа(II) образуют алкоксильные радикалы, череда дальнейших превращений которых приводит к селективному образованию галогензамещенных кетонов. На основе контрольных экспериментов и литературных данных был предложен механизм формирования галогензамещенных кетонов из озонидов под действием галогенидов железа.

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

Список литературы:

1. Yang J. et al. // *Pharmacology & Therapeutics*. – 2020. – Т. 216. – С. 107697.
2. Nureye D., Salahaddin M., Zewudie A. // *Pharmacology & Pharmacotherapeutics*. – 2020. – Т. 11. – №. 3. – С. 90-99.

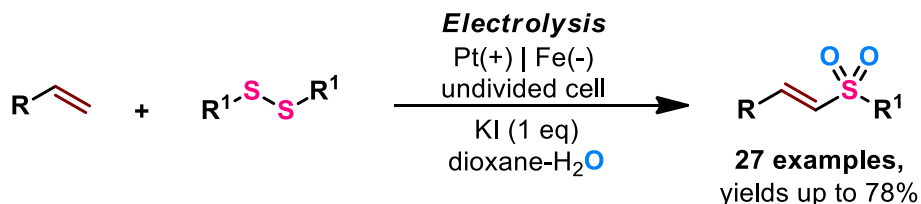
ДИСУЛЬФИДЫ – УНИВЕРСАЛЬНЫЕ ПРЕКУРСОРЫ ДЛЯ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СУЛЬФОНИЛИРОВАНИЯ

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

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Электрохимия все активнее внедряется в органический синтез, предлагая большое разнообразие методов генерации высокореакционных интермедиатов. Такой интерес к этому подходу обусловлен тем, что многие электрохимические процессы протекают в мягких условиях без необходимости стехиометрического количества некоторых реагентов. Однако многие реакции, протекающие в условиях электролиза, требуют тщательного подбора параметров [1]. Особое внимание заслуживают процессы образования связей C-S в электрохимических условиях, поскольку они позволяют разнообразить методы получения сераорганических соединений сложного строения в одну синтетическую стадию. Основными S-компонентами в этих реакциях часто выступают тиолы, для которых характерны побочные процессы димеризации с образованием относительно инертных в электросинтезе дисульфидов. Однако же, до настоящего исследования, не было известно о возможности дисульфидов выступать в роли сульфолирующих агентов в условиях электролиза.



Нами был обнаружен редкий пример использования относительно инертных в электрохимических условиях дисульфидов, приводящий исключительно к продуктам сульфолирования алкенов. Тщательный подбор системы растворителей, электролита и материалов электродов способствует эффективному протеканию сульфолирования алкенов с образованием *транс*-винилсульфонов диастереоспецифично [2].

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

Список литературы:

1. Kingston, C.; Palkowitz, M. D.; Takahira, Y.; Vantourout, J. C.; Peters, B.K.; Kawamata, Y.; Baran, P.S. Acc. Chem. Res. **2020**, 53, 72-83.
2. Mulina, O.M.; Doronin, M.M.; He, L.-N.; Terent'ev, A. O.; Org. Chem. Front., **2023**, 10, 3559-3566.

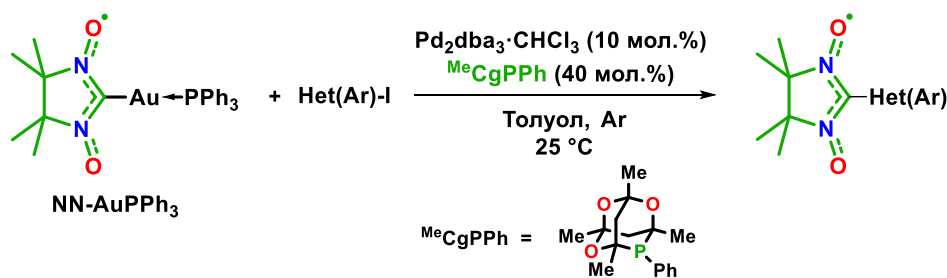
Pd-КАТАЛИЗИРУЕМОЕ КРОСС-СОЧЕТАНИЕ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ВЫСОКОСПИНОВЫХ СИСТЕМ

И. А. Заякин, Е. В. Третьяков

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

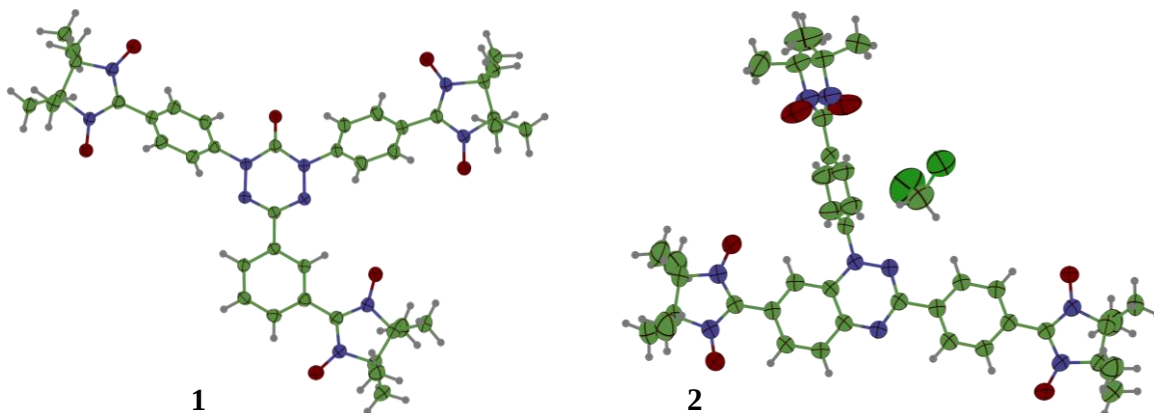
119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: zavnc3@gmail.com

Нитронилнитроксилы перспективны в качестве носителей спина в современных областях исследований, таких как создание фотопереключаемых молекулярных систем, разработка магнетиков на молекулярной основе и редокс-активных компонентов гибридных и органических батарей [1]. В результате систематического исследования была разработана высокоактивная Pd(0)-каталитическая система ($\text{Pd}_2\text{dba}_3 \cdot \text{CHCl}_3 / \text{MeCgPPh}$ (1:4)), позволяющая эффективно получать функционально-замещенные нитронилнитроксилы путем реакции кросс-сочетания золотоорганического производного NN-AuPPh_3 и соответствующего арил(гетарил)иодида при комнатной температуре.



- Улучшенная каталитическая эффективность
- Реакции при комнатной температуре

С использованием разработанного метода удалось реализовать синтез уникальных вердазил- (1) и триазилилзамещенных (2) нитронилнитроксильных тетрарадикалов с основным высокоспиновым состоянием и сильным внутримолекулярным ферромагнитным обменным взаимодействием, способных выступать в качестве квантовых «кудитов».



Список литературы:

1. Tretyakov, E.V.; Ovcharenko, V.I.; Terent'ev, A.O.; Krylov, I.B.; Magdesieva, T.V.; Mazhukin, D.G.; Gritsan, N.P. *Russ. Chem. Rev.* **2022**, 91, RCR5025.

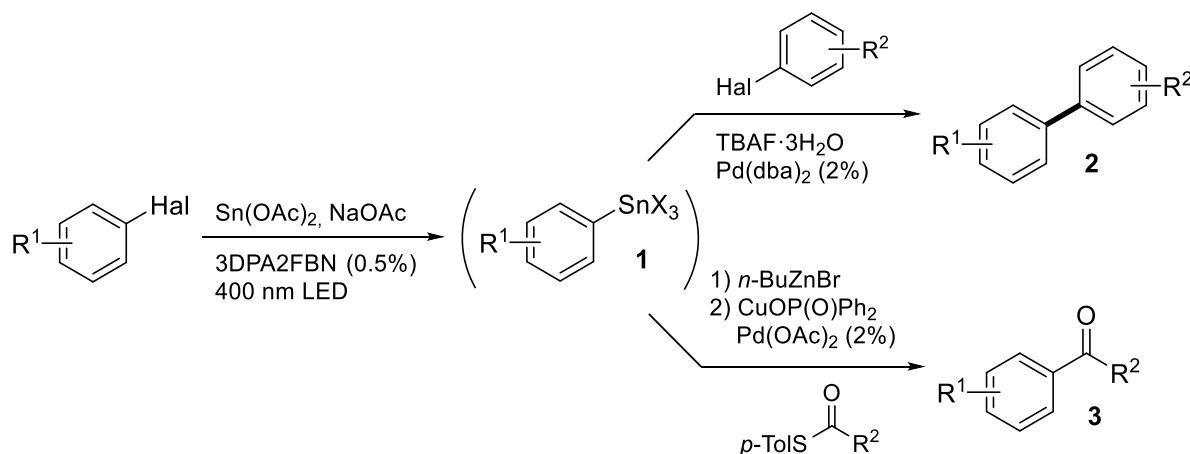
ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ АРИЛГАЛОГЕНИДОВ С АЦЕТАТОМ ОЛОВА (II)

А. А. Земцов, В. И. Супранович, В. В. Левин, А. Д. Дильман

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Органические соединения олова широко применяются в качестве субстратов для тонкого органического синтеза, однако лабораторная работа с ними зачастую осложнена из-за необходимости использования дорогих и агрессивных реагентов, а также из-за высокой токсичности соединений R_nSnX_{4-n} , которая лишь растёт по мере увеличения числа органических заместителей на атоме олова. Мы предложили простой метод синтеза соединений моноарилолова (IV) **1**, основанный на найденной нами фотокаталитической реакции арилгалогенидов с дешёвым и малотоксичным ацетатом олова (II).¹ Процесс предположительно протекает через одноэлектронное восстановление арилгалогенида с последующим перехватом арильного радикала оловом (II).



Соединения **1** напрямую вводили в реакцию палладиевого кросс-сочетания Стилле с арилгалогенидами, в результате чего была получена серия биариллов **2**. Также была продемонстрирована возможность трансформации **1** в традиционные трибутилоловянные реагенты $ArSnBu_3$, которые далее без дополнительной очистки вводили в реакцию кросс-сочетания Либскинда-Срогля с тиоэфирами карбоновых кислот, в результате чего были выделены соответствующие кетоны **3**.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 23-13-00130.

Список литературы:

1. Zemtsov A.A., Supranovich V.I., Levin V.V., Dilman A.D. *ACS Catal.* **2023**, 13, 12766. DOI: 10.1021/acscatal.3c03626

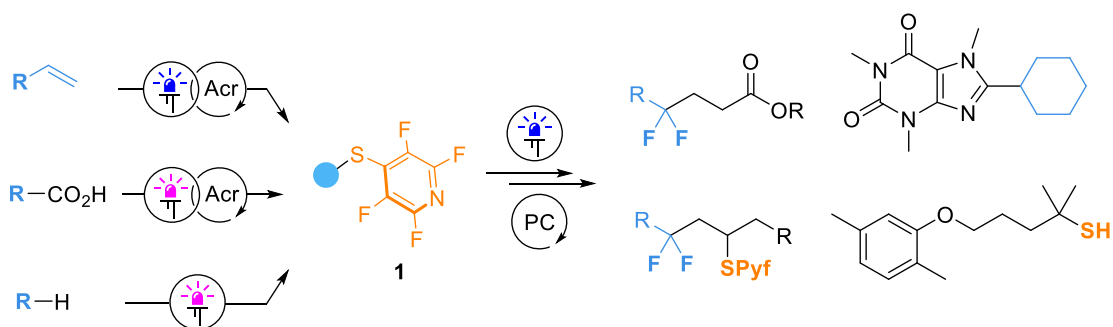
ПЕРФТОРАРИЛИРОВАНИЕ КАК СТРАТЕГИЯ ДЛЯ ГЕНЕРАЦИИ АЛКИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

М. О. Зубков, М. Д. Кособоков, А. Д. Дильман

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Одной из актуальных задач современной органической химии является разработка мягких и селективных методов активации химических связей. Уникальные подходы к решению этой задачи в последние годы были найдены в области фотокатализа. Мы предложили новый источник радикалов **1**, основанный на производных 4-(меркапто)-перфторпиридина [1]. Алкильные радикалы, образующиеся из данных сульфидов в условиях фотокатализа, присоединяются к донорным и акцепторным алкенам [1], а также вступают в реакции C–H активации гетероциклов [2].



Однако, перфторированные ароматические фрагменты могут применяться для активации и других связей, таких как N–O, I–O, C–O и P–S [3-5]. Данные реакции протекают как в условиях фотокатализа видимым светом, так и в классических радикальных условиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 21-73-10129).

Список литературы:

1. Zubkov, M. O.; Kosobokov, M. D.; Levin, V. V.; Kokorekin, V. A.; Korlyukov, A. A.; Hu, J.; Dilmann, A. D. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 737.
2. Panferova, L.I.; Zubkov, M. O.; Kokorekin, V. A.; Levin, V. V.; Dilmann, A. D. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2021**, *60*, 2849.
3. Zhang, J.-J., Duan, X.-H.; Wu, Y., Yang, J.-C.; Guo, L.-N. *Chem. Sci.*, **2019**, *10*, 161.
4. Li, G.-X.; Hu, X.; He, G.; Chen, G. *Chem. Sci.*, **2019**, *10*, 688.
5. Nassir, M., Ociepa, M., Zhang, H.-J., Grant, L. N., Simmons, B. J.; Oderinde, M. S.; Kawamata, Y.; Cauley, A. N.; Schmidt, M. A. et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, *145*, 15088.

III Всероссийская конференция им. академика В.И. Овчаренко "Органические радикалы и органическая электрохимия: фундаментальные и прикладные аспекты",
13 – 15 ноября 2023, ИОХ РАН, г. Москва

МЕТАЛЛОФОТОРЕДОКС КАТАЛИЗ БИЯДЕРНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ

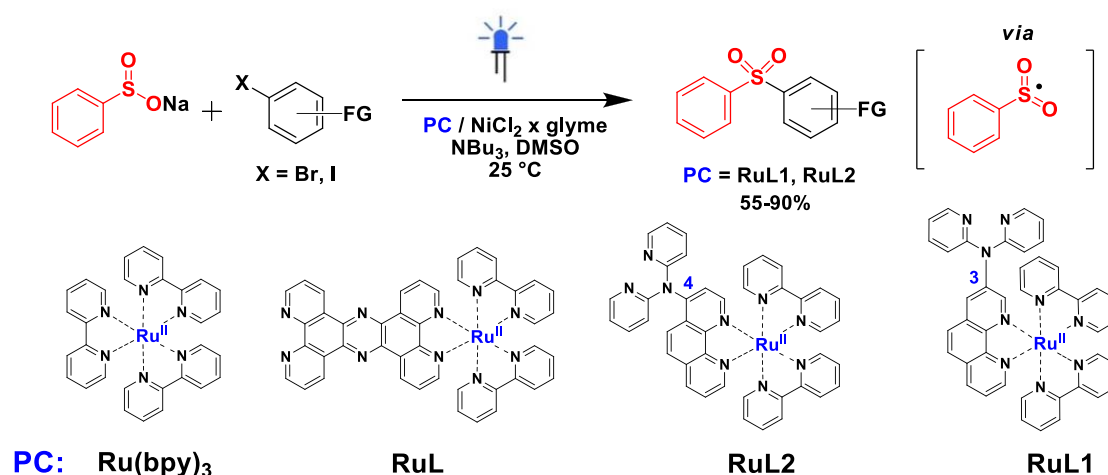
Ru(II)-Ni(II) В СИНТЕЗЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ДИАРИЛСУЛЬФОНОВ

В. А. Ионова, А.С. Абель, А.Д. Аверин, И.П. Белецкая.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет

119234 Москва, Ленинские горы. 1/3. E-mail: v-ionova@mail.ru

Металлофоторедокс (metallaphotoredox) катализ – сочетание фоторедокс катализа и металлокомплексного катализа – перспективный метод для осуществления различных превращений в мягких условиях под действием видимого света. Важным фактором, определяющим эффективность каталитической системы в металлофоторедокс катализе, является перенос электрона между фотокатализатором и металлокомплексом. В настоящей работе исследована возможность увеличения активности каталитической системы путем ковалентного связывания фотоактивного и каталитического компонентов на примере реакции создания связи C(sp²)-S.



В качестве фотокатализаторов (PC) исследованы комплексы Ru(II), содержащие дополнительный хелатирующий блок и способные образовывать биядерные комплексы. Показано, что образующийся *in situ* биядерный комплекс **RuL1Ni** на основе разработанного нами дитопного лиганда значительно превосходит по эффективности отдельную каталитическую систему **Ru(bpy)₃/Ni/bpy** [1]. Эффективность новой каталитической системы продемонстрирована на примере синтеза более 15 замещенных диарилсульфонов, в том числе – биологически активных соединений и их предшественников.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 22-73-00031.

Список литературы:

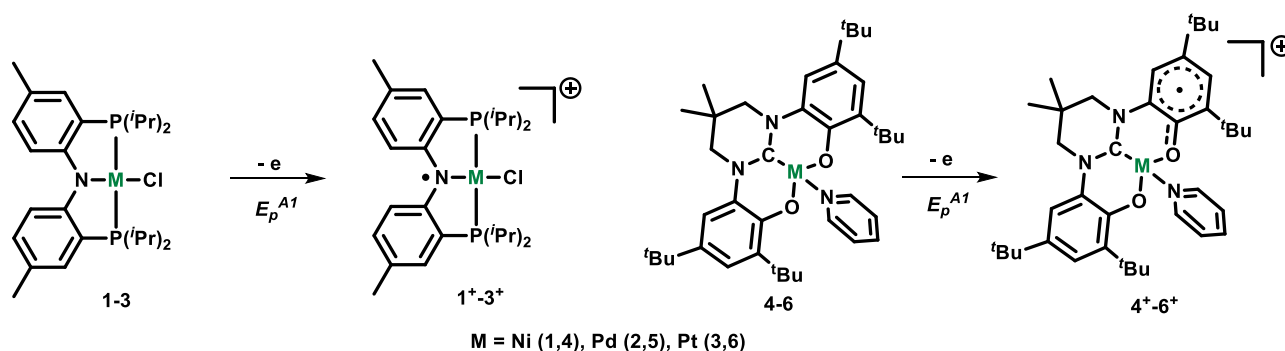
1. Liu, N.W.; Hofman, K.; Herbert, A.; Manolikakes, G.; *Org. Lett.* **2018**, 20, 760.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ГЕНЕРИРОВАНИЕ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ НИКЕЛЯ С АМИНИЛ- И ФЕНОКСИЛ- РАДИКАЛЬНЫМИ ПИНЦЕРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

А.А. Кагилев, З.Н. Гафуров, И.К. Михайлов, В.И. Морозов, И.Ф. Сахапов, Д.Г. Яхваров

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, 420088 Казань, ул. Академика Арбузова, 8. E-mail: al-kagilev@mail.ru

Пинцерные комплексы переходных металлов с неинноцентными лигандами привлекают большое внимание благодаря своим уникальным окислительно-восстановительным свойствам [1]. В данной работе получены новые пинцерные комплексы металлов подгруппы никеля с неинноцентными диариламидобис(фосфиновым) и ННС-бис(фенолятным) лигандами, являющиеся эффективными электрокатализаторами процесса окисления аминов. Установлено, что электрохимическое окисление полученных комплексов приводит к образованию стабильных лиганд-центрированных аминильных или феноксильных радикалов. Разработан фотохимический метод демеаллирования радикальных комплексов, заключающийся в разрыве связей метал–лиганд, что является актуальной задачей современной координационной химии и может найти широкое применение в синтезе биологически активных молекул [2].



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для поддержки ведущих научных школ Российской Федерации (проект № 4078.2022.1.3).

Список литературы:

1. Mikhailov, I.K.; Gafurov, Z.N.; Kagilev, A.A.; Yakhvarov, D.G. et al. *Catalysts*, **2023**, *13*, 1291.
2. Gafurov, Z.N.; Kantuykov, A.O.; Kagilev A.A.; Sinyashin O.G.; Yakhvarov D.G. *Coord. Chem. Rev.*, **2021**, *442*, 213986.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ТИОЦИАНИРОВАНИЕ

1,3-ДИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

А. С. Кириллов, В. А. Виль, О. В. Битюков, А. О. Терентьев

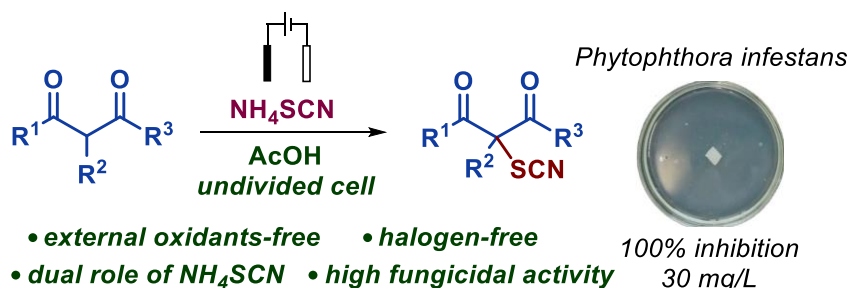
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Методы синтеза органических соединений, основанные на использовании электрического тока, в настоящее время активно развиваются и находят широкое применение в различных областях современной химии. Электрический ток позволяет заменить «материальные» окислители или восстановители на анод и катод, соответственно, снижая, таким образом, количество образующихся в ходе процесса отходов. Однако достижение высокой селективности в электрохимических процессах из-за большого количества варьируемых параметров (сила и плотность тока, количество пропускаемого электричества, потенциал, материал электродов) является нетривиальной задачей.

Метод, основанный на анодном окислении SCN-аниона с целью введения тиоцианогруппы в органические молекулы, являются «зелёной» альтернативой традиционной стратегии нуклеофильного замещения галогенов на анион SCN или окислительного тиоцианирования с использованием избыточного количества реагентов.

Настоящая работа [1] посвящена электрохимическому тиоцианированию 1,3-дикарбонильных соединений. В ходе исследования удалось подобрать такое сочетание параметров процесса, при которых достигаются высокие показатели селективности и выхода целевых продуктов, а также конверсии исходных веществ.



Исследование противогрибковой активности на различных культурах грибов показали, что полученные тиоцианаты 1,3-дикарбонильных соединений эффективно подавляют рост фитопатогенов пшеницы и картофеля.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 21-73-10016.

Список литературы:

1. Kirillov A. S., Semenov E. A., Bitjukov O. V., Kuznetsova M. A., Demidova V. N., Rogozhin A. N., Glinushkin A. P., Vil' V. A. and Terent'ev A. O. *Org. Biomol. Chem.*, **2023**, 21, 3615-3622.

РАЗДЕЛЕНИЕ ПРОМЫШЛЕННОЙ СМЕСИ ПРОДУКТОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ФТОРИРОВАНИЯ ДЕКАЛИНА ИЛИ НАФТАЛИНА

А. В. Кисель, Е. В. Лупачев, А. В. Полковниченко, С. Я. Квашнин, Н. Н. Кулов,

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

119991 Москва, Ленинский просп. 31. E-mail: kisel.al@mail.ru

Разработан и реализован в лабораторном масштабе процесс разделения промышленной смеси перфтор(7-метилбицикло[4.3.0]нонан) (МБЦН) – перфтор(бутилциклогексан) (БЦГ) – цис-перфтордекалин (цис-ПФД) – транс-перфтордекалин (транс-ПФД) на чистые компоненты. Сама система образуется при электрохимическом фторировании декалина или нафталина и представляет собой смесь близкокипящих пространственных и структурных изомеров [1]. Рассматриваемые алициклические перфторциклоалканы широко используются в медицине и биохимии, являются коммерчески востребованными и, в тоже время, дорогостоящими и отчасти труднодоступными соединениями, чем обусловлена актуальность настоящей работы.

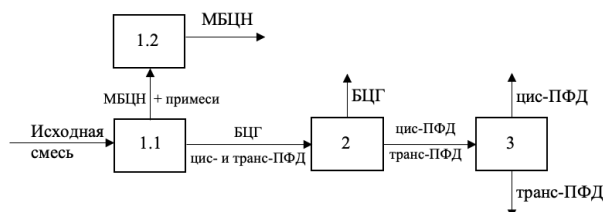


Рис. 1. ПТСР промышленной смеси МБЦН – БЦГ – цис-ПФД – транс-ПФД.

Принципиальная технологическая схема разделения (ПТСР) смеси МБЦН – БЦГ – цис-ПФД – транс-ПФД представлена на Рис. 1. Технологическая последовательность включает в себя ректификационное выделение МБЦН (стадия 1.1) с последующей гетероазеотропной ректификацией в присутствии ацетона (стадия 1.2 [2]). Стадия 2 представляет собой разделение системы на БЦГ и смесь изомеров ПФД методом гетероазеотропной ректификации в присутствии воды. Полученный на стадии 2 ПФД представляет собой готовый коммерческий продукт, который для специфических задач может быть далее разделен методом кристаллизации на отдельные изомеры: транс-ПФД и цис-ПФД (стадия 3 [3]).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-00791

Список литературы:

1. Polkovnichenko, A.V. et al. *J. Chem. Eng. Data* **2023**, 68, 3, 499–517.
2. Полковниченко, А. В. и др. *Теор. Осн. Хим. Техн.* **2023**, 5, 495-506
3. Kisel, A.V. et al. *Eng. Proc.* **2023**, 37

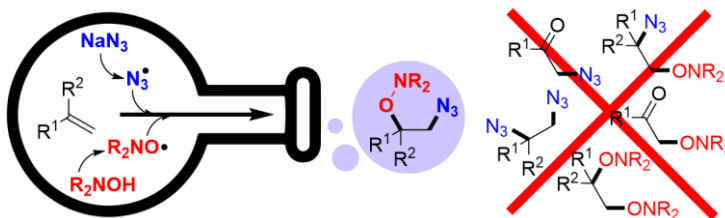
**СЕЛЕКТИВНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ АЗИДНЫХ И N-ОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ К
АЛКЕНАМ**

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

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Радикальные реакции дифункционализации – это востребованная группа методов современного органического синтеза. В большинстве таких реакций участвует только один радикал, способный присоединяться к двойным связям, благодаря чему селективность реакции определяется только структурой субстрата. Бóльшего синтетического разнообразия можно добиться с использованием двух типов радикалов, каждый из которых присоединяется к алкену, но в таком случае велика вероятность большого числа побочных процессов. Успешно обойти эту проблему можно используя два сильно отличающихся по реакционной способности радикала: короткоживущий и долгоживущий, например, алкильный радикал и ТЕМРО, фталимид-N-оксил и кислород. В нашем исследовании мы нашли условия для селективного присоединения двух короткоживущих радикалов к алкенам: азидных и N-оксильных.¹



В качестве источников N-оксильных радикалов могут выступать N-гидроксиимиды, оксимы и гидроксамовые кислоты, а источником азидных радикалов выступает NaN₃. В реакцию вступают как стиролы, так и алифатические алкены и α,β-ненасыщенные карбонильные соединения. Благодаря исследованию механизма нам удалось сформулировать «формулу успеха» радикальной дифункционализации с использованием двух типов радикалов: необходимо чтобы один из радикалов был более реакционноспособен по отношению к двойным связям, а второй более стабилен, чтобы накапливаться в высокой концентрации для селективного перехвата промежуточного C-центрированного радикала.

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

Список литературы:

1. Lopat'eva, E. R., Krylov, I. B., Paveliev, S. A., Emtsov, D. A., Kostyagina, V. A., Korlyukov, A. A., Terent'ev, A. O. *J. Org. Chem.* **2023**.

ФОТОРЕДОКС АКТИВАЦИЯ ПРОИЗВОДНЫХ А-ФТОРАЛКИЛЬНЫХ СПИРТОВ

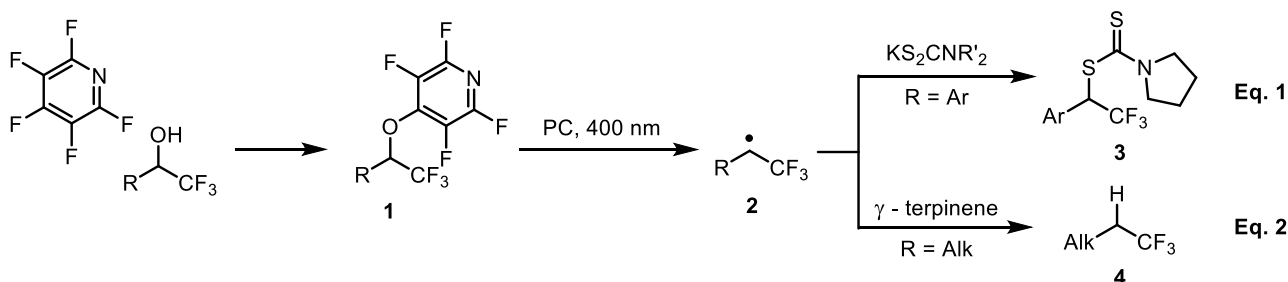
С. С. Луньков, А. А. Земцов, В. В. Левин, А. Д. Дильман

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: sergei.lunkov@chemistry.msu.ru

Соединения, содержащие фторированные фрагменты, представляют высокую ценность для медицинской химии, поскольку обладают лучшими фармакологическими характеристиками по сравнению с нефторированными аналогами. В частности, в современных лекарствах довольно часто встречаются трифторметильные группы, введение которых возможно с использованием фторсодержащих строительных блоков.

В нашей группе была обнаружена возможность фоторедокс генерации трифторметилзамещенных радикалов **2** из синтетически легкодоступных производных 2,2,2-трифторэтанола **1**, активированных тетрафторпиридиновым остатком ($R = Ar$; PC = фотокатализатор, Eq 1). Образующиеся радикалы **2** оказались способны вступать в реакции с солями дитиокарбаматов в присутствии солей меди (I) с образованием дитиокарбаматов **3**. На нескольких примерах нами была показана возможность легкой трансформации соединений **3** в соответствующие бензилтиолы, синтез которых не описан в литературе. Участие свободных радикалов **2** в ходе реакции было непосредственно подтверждено методом спиновой ловушки и наблюдением ЭПР сигнала образовавшегося нитрокильного радикала [1]. Также было показано, что радикалы **2** могут отрывать атом водорода от восстанавливающего реагента с образованием трифторалканов **4** (Eq 2, $R = Alk$). Лучшим восстановителем оказался γ -терпинен. Найденный нами процесс может рассматриваться как альтернатива реакции Бартона-МакКомби, не требующая использования токсичных соединений триалкилолова [2].



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта 23-43-00026.

Список литературы:

1. A. A. Zemtsov, S. S. Lunkov, V. V. Levin, A. D. Dilman, *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, 6, 1007.
2. S. S. Lunkov, A. A. Zemtsov, V. V. Levin, A. D. Dilman, *Mendeleev Commun.* **2023**, 33, 387.

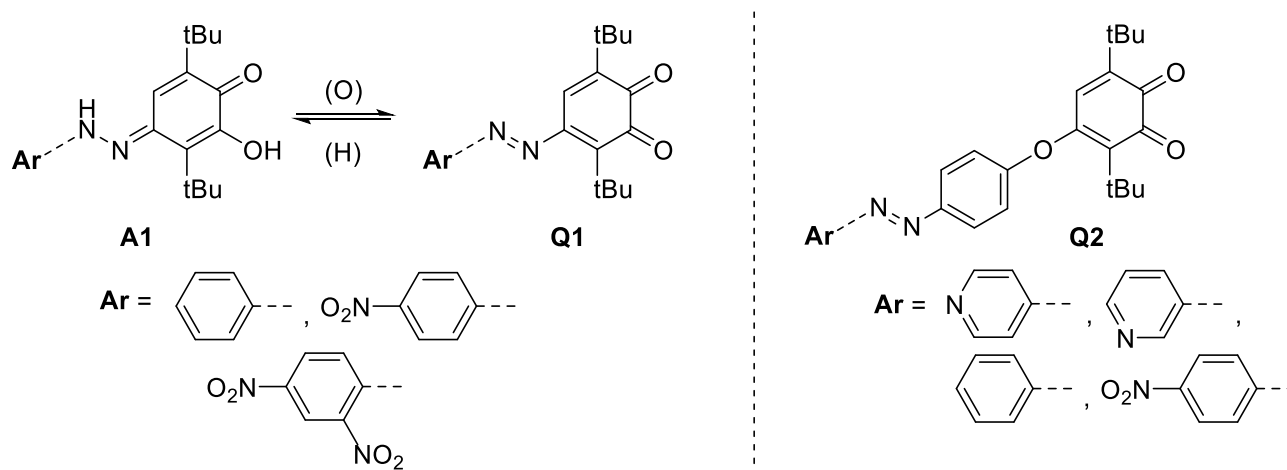
ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫЕ О-ХИНОНЫ С АЗОБЕНЗОЛЬНЫМ ФРАГМЕНТОМ

К. А. Мартянов, В. А. Куропатов

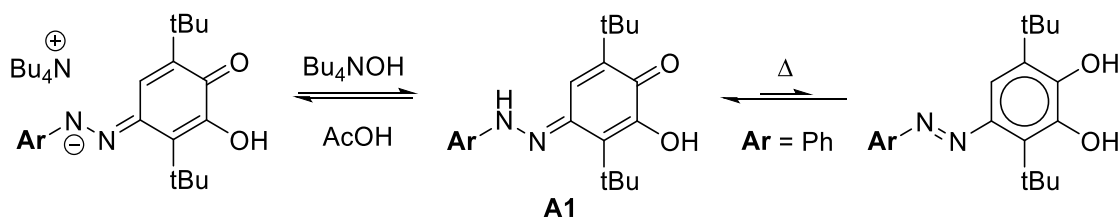
Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН

603950, Нижний Новгород, Бокс-445, ул. Тропинина, 49. E-mail: konmart@iomc.rac.ru

Большой интерес к координационной химии редокс-активных о-хиноновых лигандов сохраняется благодаря их способности являться структурными блоками бистабильных полиспиновых систем, находясь в анион-радикальном о-семихиноновом состоянии. Введение фотохромных функциональных групп в структуру о-хинона делает возможным поиск бистабильности, инициированной светом. В данной работе представлен ряд пространственно-затрудненных о-хиноновых лигандов, содержащих в своей структуре фотохромные азобензольные фрагменты.



В синтезе ряда лигандов **Q1** промежуточными соединениями являются п-иминохиноны **A1** с гидразоновым фрагментом, переходящие в анионную форму при добавлении оснований. Переход является обратимым, а также сопровождается существенным увеличением экстинкции и изменением оттенка раствора, что открывает перспективы использования соединений в качестве pH-сенсоров. Установлено, что гидразоны **A1** могут находиться в равновесии с изомером, содержащим азобензольный и пирокатехиновый фрагменты.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №23-73-01250.

ФЕРРОЦЕНИЛ-ЗАМЕЩЁННЫЙ НИТРОНИЛ НИТРОКСИЛ В ДИЗАЙНЕ МАГНИТНО-АКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ

К. Ю. Марюнина,^{1,2} Д. Д. Нигомедьянова,^{1,2} В. А. Морозов,¹ Г. В. Романенко,¹

К. А. Смирнова,^{1,2} Н. Н. Ефимов,³ А. С. Богомяков^{1,2}

¹Институт "Международный томографический центр" СО РАН

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

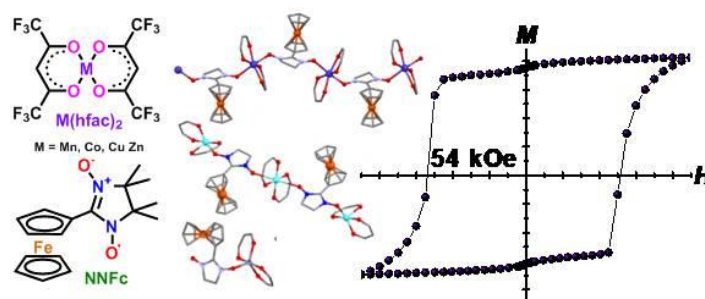
²Новосибирский Государственный Университет

630090 Новосибирск, ул. Пирогова 1

³Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 31

Получены первые примеры комплексов на основе ферроценил-замещённого нитронил нитроксила (NNFc) [1]: мооядерный $[\text{Zn}(\text{hfac})_2(\text{NNFc})]$, трёхъядерный $[\{\text{Cu}(\text{hfac})_2\}_3(\text{NNFc})_2]$ и полимерно-цепочечные $[\text{M}(\text{hfac})_2(\text{NNFc})]_n$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Co}$). Все координационные соединения характеризуются сильными внутримолекулярными магнитными обменными взаимодействиями при гораздо меньших вкладах по межмолекулярным каналам. Это чрезвычайно благоприятно для ферромагнитного выстраивания спинов монарадикала NNFc и ионов $\text{Mn}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ в гетероспиновых цепочечных системах с реализацией магнитного упорядочения ($T_N \sim 7$ K) для $[\text{Mn}(\text{hfac})_2(\text{NNFc})]_n$ и медленной магнитной релаксации ($T_V \sim 13$ K) наряду с высокими коэрцитивными полями (52-54 kOe при 2 K) для $[\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{NNFc})]_n$. Таким образом, использование ферроценил-замещённых производных нитронил нитроксилов в качестве полифункциональных лигандов открывает новые перспективны в дизайне одномерных магнитных материалов.



Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Grant No. 075-15-2020-779).

Список литературы:

1. Owtscharenko, W. I.; Huber, W.; Schwarzhans, K. E. *Zeitschrift für Naturforschung B* **1986**, 41, 1587.

ОРГАНОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ФОТООКИСЛЕНИЕ СПИРТОВ

В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

В. Г. Меркулов,^{1,2} Е. А. Иванова,^{1,2} М. Н. Жарков²

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

²Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: merkulovvlad068@gmail.com

Исследован процесс фотокаталитического окисления жидких и твердых моно- и полиатомных спиртов в среде scCO_2 с помощью молекулярного кислорода (Схема 1, слева). Впервые использован эффективный катализатор – 2-фторантрахинон (**2-FAQ**); найдены оптимальные условия реакции – 8.4 МПа, 45°C, плотность $\text{scCO}_2 \sim 0.3$ г/мл. В настоящем исследовании детально изучено влияние условий процесса (давление, температура и плотность) на его эффективность [1–3]. Проведён ряд специальных экспериментов по исследованию механизма процесса и найдены подтверждения предложенного нами пути реакции (Схема 1, справа).

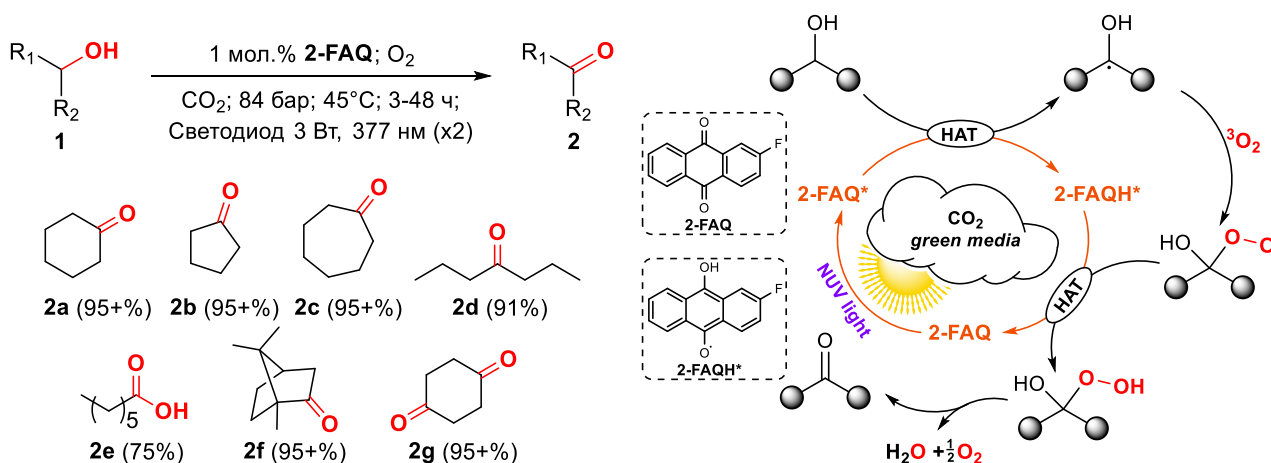


Схема 1. Окисление спиртов в среде диоксида углерода (слева)
и предполагаемый механизм реакции (справа)

Также получен необычный результат в окислении терминальных диолов. При введении в реакцию 1,4-бутандиола преобладающим продуктом является соответствующий лактон, т.е. наблюдается реакция окислительной дегидроциклизации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-73-00071).

Список литературы и ссылки:

- [1] В.Г. Меркулов, Р.Е. Иванов, М.Н. Жарков, И.В. Кучуров, Международная конференция Ломоносов – 2023 (Секция “Химия”), 2023, с. 660.
- [2] В.Г. Меркулов, М.Н. Жарков, Р.Е. Иванов, И.В. Кучуров, С.Г. Злотин, X Молодежная конференция ИОХ РАН, 2023, с. 46.
- [3] В.Г. Меркулов, Р.Е. Иванов, М.Н. Жарков, И.В. Кучуров, С.Г. Злотин, Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации, 2023, с. 190–193.

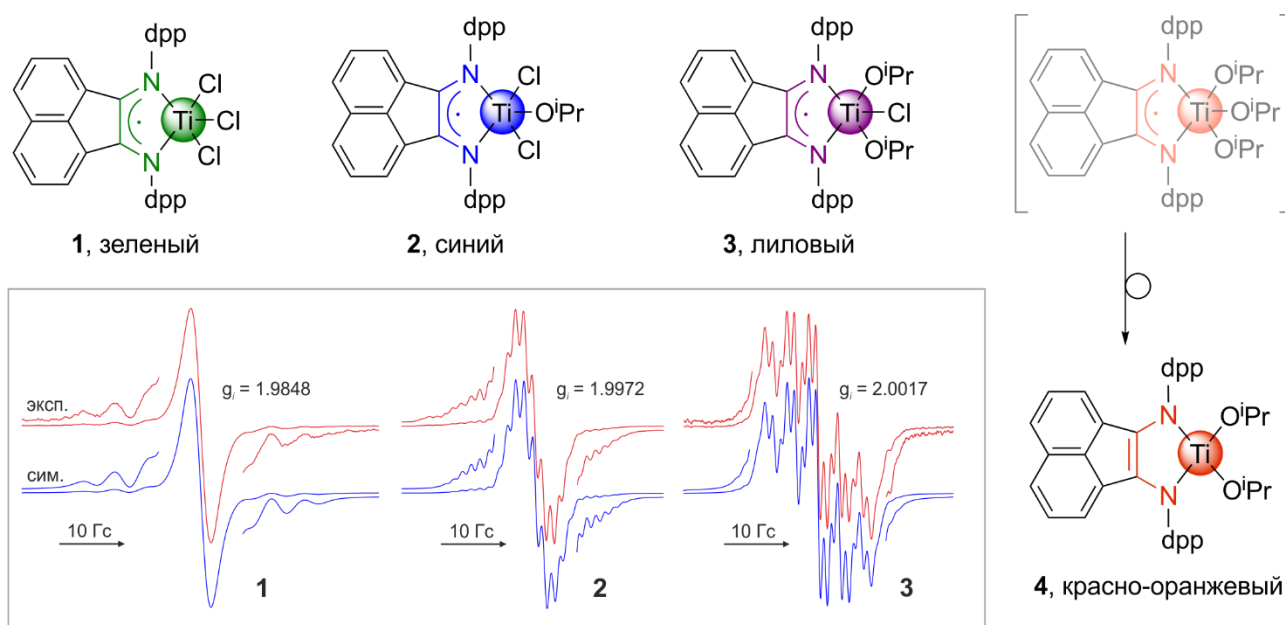
ЛИГАНД-ИНДУЦИРОВАННЫЕ РЕДОКС-ПРЕВРАЩЕНИЯ В КОМПЛЕКСАХ ТИТАНА
С АЦЕНАФТЕН-1,2-ДИИМИНОВЫМ ЛИГАНДОМ

А. Г. Морозов

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН

603137, г. Нижний Новгород, ул. Троицына, 49. E-mail: morozov@iomc.ras.ru

Использование в дизайне координационных соединений лигандов переменной валентности с достаточно низким потенциалом восстановления в сочетании с ионами металлов, способных находиться в различных степенях окисления, является предпосылкой к созданию редокс-активных систем, а также тонко настраиваемых катализаторов органического синтеза. В данной работе представлены данные о строении и показано влияние лигандного окружения металлоцентра на электронные свойства алкоксихлоридных комплексов титана на основе аценафтен-1,2-дииминового лиганда dpp-bian (= 1,2-бис-[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен).



В исследованной серии увеличение количества алкоксидных заместителей на металле приводит к смещению электронной плотности на дииминовый лиганд, что находит отражение в изменении параметров спектров ЭПР металлокомплексов 1–3 (см. рисунок). Рост отрицательного заряда на dpp-bian лиганде обуславливает увеличение полярности и, как следствие, прочности связи Ti–N.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-23-00584.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ГЕНЕРАЦИИ S-ЦЕНТРИРОВАННЫХ РАДИКАЛОВ И РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ С ИХ УЧАСТИЕМ

О.М. Мулина,¹ М.М. Доронин,¹ Л.А. Заикина,^{1,2} А.О. Терентьев¹

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

119991 Москва, Ленинский просп. 47

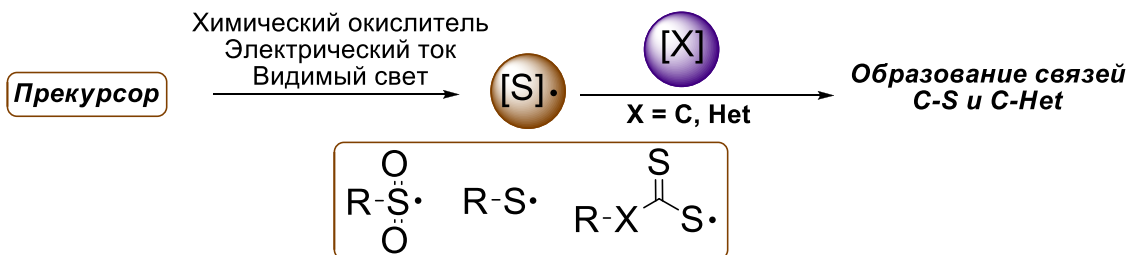
¹ Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

125047 Москва, Миусская пл. 9

E-mail: mulya@ioc.ac.ru

В последние годы стали активно изучаются окислительно-восстановительные превращения с участием S-центрированных радикалов как перспективный метод получения разнообразных сераорганических соединений. Основными преимуществами этих превращений являются мягкость их условий и многообразие механизмов их протекания, что делает возможным синтез структур, получить которые другими способами может быть затруднительно.

В рамках проведенного исследования разработан ряд новых методов генерации S-центрированных радикалов различной природы в условиях химического окисления, а также под действием электрического тока или видимого света. Генерирующиеся радикалы успешно вступали в реакции окислительной функционализации с образованием связей углерод-сера и сера-гетероатом.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 22-23-00476).

ПРИМЕНЕНИЯ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ КАК КОМПОНЕНТ В МЕТАЛЛ-СЕРНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКАХ ТОКА

С.А.Мурадян, В.К.Балезина, Е.Г.Кривобородов

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

125047 Москва, Миусская площадь, 9, стр.1. E-mail: ololomg16@gmail.com

В ходе исследования свойств имидазолиевых ионных жидкостей, было установлено, что в ходе реакции 1,3-диметилфосфата диметилимидазолия с элементарной серой в среде бензола образуется полисульфидный олигомер [1] (рис. 1).

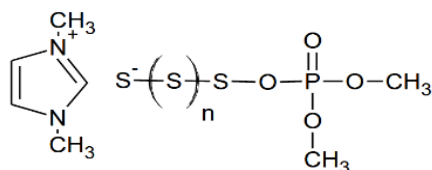


Рис. 1. Продукт реакции диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с серой - (фосфонокси)олигосульфанид 1,3-диметилимидазолия.

Взаимодействие серы с 1,3-диметилфосфатом диметилимидазолия происходит по атому кислорода диметилфосфат-аниона, несущему отрицательный заряд, в соответствии со схемой 1.

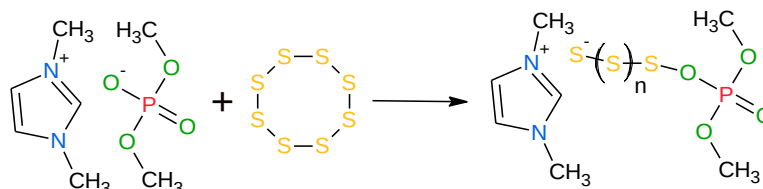


Схема 1. Взаимодействие серы с диметилфосфатом 1,3-диметилимидазолия.

Свойства полученного продукта, а именно: химическая стабильность и низкая температура застывания, - делают их альтернативой элементарной сере в классических натрий - серных аккумуляторах.

При использовании полученного полисульфидного олигомера в качестве одного из электродов была предложена подобная реакция:



Схема 2. Предполагаемая реакция металла и продукта реакции ионной жидкости и серы.

Список литературы:

1. Interaction of ionic liquids with sulfur. N. P. Tarasova, Ya. O. Mezhuev, A. A. Zanin, E. G. Krivoborodov. // Doklady Chemistry, Volume 484, Issue 1, pp 8–11.

АНИЗОТРОПИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ НИТРОНИЛ-НИТРОКСИДОВ

П.В. Петунин¹, П.С. Постников¹, В.Ю. Кукушкин², Е.В. Третьяков³, С.Л. Вебер⁴,
П.А. Абрамов⁵

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

²*Санкт-Петербургский государственный университет, 199034, Санкт-Петербург,
Университетская наб., д. 7–9*

³*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, 119991 Москва, пр. Ленинский 47.*

⁴*Международный томографический центр СО РАН, 630090, г. Новосибирск, ул.
Институтская, 3А*

⁵*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090, Новосибирск,
Проспект Академика Лаврентьева 3*

Анизотропные свойства материалов привлекают внимание исследователей из различных областей знания. Среди прочих свойств материи таких как плотность, прочность, теплопроводность часто выделяется анизотропия оптических свойств. К «необычным» оптически явлениям относится Эффект Фарадея, Эффект Керра, Эффект Коттона — Мутона и двойное лучепреломление.

Нами было найдено, что нитронил-нитроксильные радикалы за счет своей склонности образовывать слоистые структуры в одной проекции посредством пи-стекинга и формировать цепочки в другой проекции за счет водородных связей между метильными группами и фрагментом N--O формируют дифракционную решетку. В случае, если эта решетка оказывается ориентирована строго перпендикулярно одной из граней, то можно наблюдать формирование плоско-поляризованного пучка света на выходе из кристалла. Нами был сделан вывод о том, что это явление следует отнести к двойному лучепреломлению. Интересным оказался и тот факт, что обнаруженный эффект является весьма распространенным среди монокристаллических образцов нитронил-нитроксилов, однако его наблюдение затруднено из-за малого размера образцов.

Наблюдение этого явления невооруженным взглядом стало возможным благодаря применению галогенной связи для формирования кристаллических ансамблей. За счет более высокой энергетической выгоды при кристаллизации нам удалось вырастить крупные пластинчатые кристаллы с размерами около 2×10 мм в которых наблюдалось отличие в светопропускании при повороте кристалла вдоль оси.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-73-00077

<https://rscf.ru/project/22-73-00077/>

**МЕТОД СПИНОВЫХ ЛОВУШЕК КАК ИНСТРУМЕНТ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМА
РЕАКЦИИ ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИИ ФОСФОНИЕВО-ИОДОНИЕВЫХ ИЛИДОВ С
АЛКИНАМИ**

И.Д. Потапов^{1,2}, М.В. Мотякин^{2,3}, Т.Д. Некипелова², Т.А. Подругина¹

¹МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,

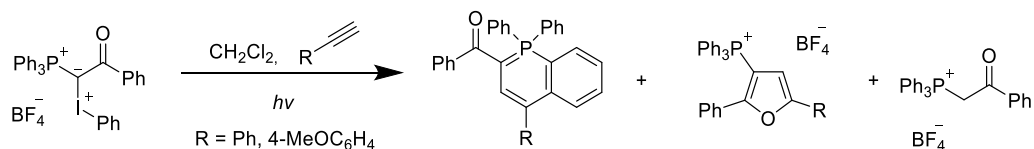
Россия, 119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3

²ИБХФ РАН, Россия, 119334 Москва, Косыгина, 4

³ФИЦ ХФ РАН, Россия, 119991 Москва, Косыгина, 4.

e-mail: redtum@mail.ru

Более 70% медицинских препаратов имеют в своем составе один или более гетероцикл, поэтому создание новых гетероциклических систем является одним из ключевых направлений в современной органической химии. Реакция фосфониево-иодониевых илидов с арилацетиленами приводит к образованию уникальных фосфорсодержащих гетероциклических систем – фосфинолинов и фосфоний-замещенных фуранов [1].



Ранее нами было установлено, что ключевой стадией при образовании фосфинолинов является гомолитический разрыв связи C–I с образованием радикалов. Методом ЭПР были зарегистрированы долгоживущие углерод-центрированные радикалы, и на основании этих экспериментов был предложен механизм реакции гетероциклизации, приводящий к образованию фосфинолинового гетероцикла [2]. Для выявления закономерностей процесса и уточнения структур образующихся радикалов был использован метод спиновых ловушек и проведено сопоставление спиновых аддуктов для двух ловушек PBN и DMPO. Было зафиксировано образование в ходе реакции короткоживущих радикалов и были зарегистрированы новые спиновые аддукты, что позволило уточнить ранее предложенный механизм.

Работа выполнена в рамках гранта РНФ, № 23-23-00166. Регистрацию спектров ЭПР проводили в ЦКП «Новые материалы и новые технологии» ИБХФ РАН в рамках Госзадания ИБХФ РАН № 122041400114-2.

Список литературы:

- Matveeva E.D., Podrugina T.A., Taranova M.A., Borisenko A.A., Mironov A.V., Gleiter R., Zevirov N.S., *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 2, 566-572.
- Некипелова Т.Д., Мотякин М.В., Каспаров В.В., Дегтярев Е.Н., Левина И.И., Потапов И.Д., Подругина Т.А., *Химическая физика*, **2019**, 38, 12, 19-26.

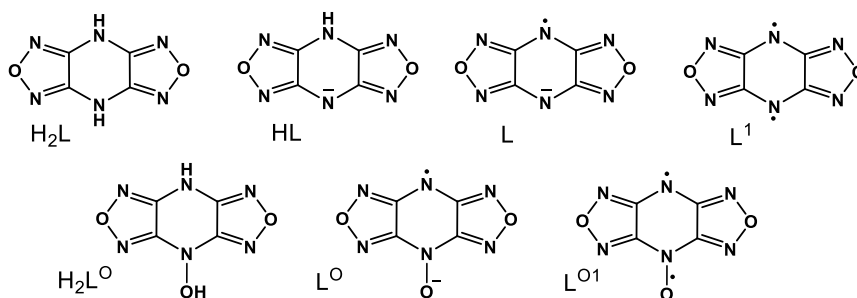
СТРОЕНИЕ СОЛЕЙ Ва С АНИОН-РАДИКАЛЬНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ ДИФУРАЗАНОПИРАЗИНА

Г. В. Романенко

Институт "Международный томографический центр" СО РАН, 630090 Новосибирск, РФ;

e-mail: romanenko@tomo.sc.ru

Образование парамагнитных солей щелочных металлов с анион-радикалом L происходит при окислении H_2L парами PbO_2 или Br_2 в присутствии гидроксида соответствующего металла [1]. В случае щелочноземельных металлов при получении парамагнитных солей вместо гидроксидов удобнее использовать оксиды металлов. Так, окисление 4*H*,8*H*-бис(1,2,5-оксодиазоло)[3,4-*b*:3',4'-*e*]пиразина H_2L парами Br_2 в присутствии BaO приводит к образованию парамагнитных или диамагнитных солей $Ba(II)$ – $[Ba(L)_2(H_2O)_5] \cdot 2H_2O$, $[Ba_2(L)(HL)_2(H_2O)_6](L) \cdot 4H_2O$, $[Ba(HL)(H_2O)_6](HL) \cdot H_2O$. Показано, что основность реакционной смеси играет важную роль при окислении H_2L .



Использование двух окислителей PbO_2 и Br_2 в реакции BaO с H_2L позволило получить парамагнитные соли $[Ba(L^O)_2(H_2O)_6] \cdot 2H_2O$ с новым анион-радикалом бис(1,2,5-оксодиазоло)[3,4-*b*:3',4'-*e*]пиразин-4-оксидом L^O и "синглетный бирадикал" L^{O1} . Установлено, что в зависимости от условий синтеза $[Ba(L^O)_2(H_2O)_6] \cdot 2H_2O$ кристаллизуется в виде нескольких полиморфных модификаций, молекулы которых отличаются значением угла между плоскостями L^O , связанных с ионом Ba . Квантово-химический анализ показал, что наличие N-оксидного фрагмента в анион-радикале L^O приводит к заметному перераспределению спиновой плотности по сравнению с L .

Работа поддержана РНФ (грант 23-13-00014) в части структурных исследований.

СЕЛЕКТИВНАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ВИНИЛАЗИДОВ

Сегидо О.О.¹, Дворецкий А.¹, Фёдорова У.В.^{1, 2}, Павельев С.А.¹, Терентьев А.О.^{1, 2}

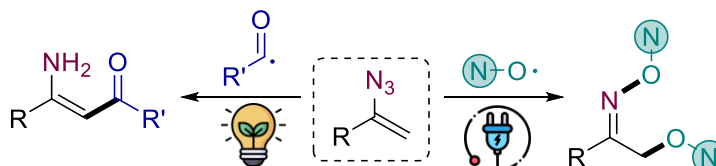
¹Институт органической Химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

²РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

E-mail: segoleg@gmail.com

Одним из наиболее активно развивающихся направлений в органической химии является селективная функционализация алкенов. Проведение ионной функционализация алкенов является хорошо изученной тематикой, в то же время свободнорадикальные процессы для функционализации алкенов изучены в гораздо меньшей степени.

Введение в геминальное положение двойной C=C связи азидной группы приводит к образованию винилазидов. Радикальная химия данных субстратов кардинально отличается от обычных алкенов: присоединение радикалов к связи C=C винилазидов приводит к отщеплению молекулярного азота и образованию нестабильных N-центрированных иминильных радикалов. В зависимости от условий проведения реакции и строения образующего иминильного радикала дальнейшие превращения могут приводить к образованию разнообразных продуктов – енаминов, кетонов, азинов, а также N-гетероциклических соединений.



В настоящей работе обнаружены радикальные процессы, приводящие к функционализации винилазидов. Фотохимическое гидроацилирование винилазидов под действием ацильных радикалов приводит к образованию енаминов. Продуктами электрохимического оксиаминирования винилазидов под действием N-оксильных радикалов являются O-замещенные оксимины с редким для органической химии фрагментом N-O-N. [1,2]

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 22-23-00476.

Список литературы:

1. Paveliev, S. A., Churakov, A. I., et. al. *Adv. Synth. Catal.* **2020**, 18, 3864.
2. Paveliev, S. A., Segida, O. O., et. al. *Org. Lett.* **2022**, 24, 49, 8942

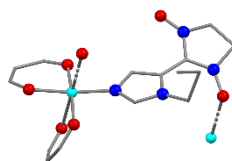
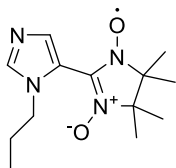
ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В КОМПЛЕКСАХ Cu(II) С ПРОПИЛ-ИМИДАЗОЛИЛ-ЗАМЕЩЕННЫМ НИТРОКСИЛОМ

И. В. Голомолзина, К. А. Смирнова, С. Е. Толстиков, С. В. Фокин, Г. А. Летагин,
Г. В. Романенко, А. С. Богомяков

Международный томографический центр СО РАН

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

Ранее для полимерно-цепочечных комплексов Cu(II) с пиразолил-замещенными нитроксилами, проявляющими неклассический спин-кроссовер, была продемонстрирована чувствительность характеристик фазовых переходов к типу молекул растворителя [1]. В данной работе методами рентгеноструктурного анализа (РСА), рентгенофазового анализа (РФА) и магнетохимии исследованы полимерно-цепочечные кристаллосольваты состава $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}]_\infty \cdot 0.5\text{Solv}$, где L – *n*-пропил-имидазолил-замещенный нитронилнитроксил, Solv = CH_2Cl_2 , CHCl_3 , THF, Me_2CO .



Методом РСА установлено, что изменение типа растворителя практически не влияет на параметры элементарной ячейки и упаковку цепей. По результатам РФА порошковые фазы комплексов $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}]_\infty \cdot 0.5\{\text{THF}, \text{Me}_2\text{CO}\}$ полностью превращаются в биядерный комплекс $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}]_2$ в течение суток, в то время как для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}]_\infty \cdot 0.5\{\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{CHCl}_3\}$ превращение происходит только частично. Показано, что наличие коротких контактов $\sim 3 \text{ \AA}$ между атомами хлора молекулы растворителя и углерода *n*-пропильной группы нитроксила препятствует выходу молекул CH_2Cl_2 и CHCl_3 , что, в свою очередь, затрудняет фазовое превращение их кристаллосольватов в $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}]_2$. Также методами магнетохимии и РСА было установлено, что комплексы $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}]_\infty \cdot 0.5\{\text{THF}, \text{Me}_2\text{CO}\}$ испытывают магнитно-структурный переход при 190 К, вызванный изменением расстояния между Cu(II) и атомом кислорода нитроксила.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 23-13-00014

Список литературы:

1. Romanenko, G. V. et al. *Inorganic Chemistry*. **2011**, 14, 6597.

III Всероссийская конференция им. академика В.И. Овчаренко "Органические радикалы и органическая электрохимия: фундаментальные и прикладные аспекты",
13 – 15 ноября 2023, ИОХ РАН, г. Москва

**БИЯДЕРНЫЙ КОМПЛЕКС Fe^{III} - ПРОДУКТ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО
ОКИСЛЕНИЯ $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{5Cl-thsa})_2]^-$ АНИОНОВ**

Н. Г. Спицына,¹ М. А. Благов,¹ А. С. Лобач,¹ Р. А. Манжос,¹ А. Г. Кривенко,¹

В. А. Лазаренко,² Л. В. Зорина,³ С.В. Симонов³

¹ФИЦ ПХФ и МХ РАН, 142432 Московская обл., г. Черноголовка, пр-кт акад. Семенова, д.1.

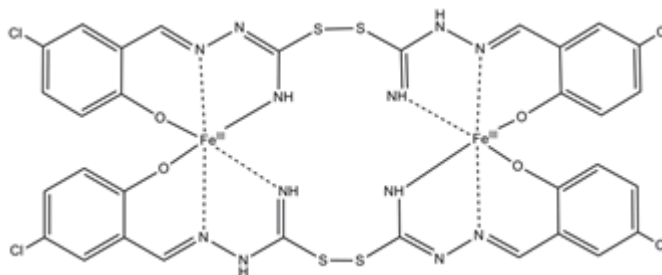
E-mail: spitsina@icp.ac.ru

²НПС, Курчатовский институт, 123182 Москва, пл. акад. Курчатова, д.1.

³ИФТТ РАН, 142432 Московская обл., г. Черноголовка, ул. акад. Осипяна д.2

Особое место в координационной химии занимают октаэдрические анионные комплексы $\text{Fe}(\text{III})$, на основе производных салицилальдегида (sa) тиосемикарбазона(th), проявляющие выраженные обратимые спиновые переходы (СП) $\text{LS}(\text{S}=1/2) \leftrightarrow \text{HS}(\text{S}=5/2)$ вблизи комнатных температур. Функциональные материалы, получаемые при электрохимическом окислении комплексов переходных металлов с полидентатными основаниями Шиффа, активно исследуются рядом научных групп, в частности, предметом дискуссий является их строение [1].

В представленной работе установлено, что в результате процесса двух электронного электрохимического окисления СП анион $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{5Cl-thsa})_2]^-$ с координацией магнитного центра $\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_2$ превращается в биядерный N_4O_2 -координированный электронейтральный димерный комплекс $\text{Fe}(\text{III})$, проявляющий спин-переменные свойства [2].



Работа выполнена по теме Государственного задания, № гос. Регистрации: АААА-А19-119092390079-8, АААА-А19-119032690060-9, АААА-А19-119061890019-5 и частично по государственному заданию ИФТТ РАН.

Список литературы:

1. Leovac, V; Bjelica, L.; Jovanovic, L. *Polyhedron*. **1985**, 4(2), 233-242.
2. Blagov, M; Spitsyna, N.; Lazarenko, V.; et all. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2023**.

DOI: 10.1002/ejic.202300239

СТИЛЬБЕНЫ И АЗОБЕНЗОЛЫ КАК ОСНОВА ОРГАНИЧЕСКИХ СПИНОВЫХ ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛЕЙ: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

А. Г. Стариков, А. А. Старикова, М. Г. Чегерев, В. И. Минкин

*НИИ физической и органической химии Южного федерального университета,
344090, Ростов-на-Дону, просп. Стачки, 194/2. E-mail: agstarikov@sfedu.ru*

Одно из активно развиваемых направлений молекулярного магнетизма связано с поиском и изучением органических фотопереключаемых систем. Необычные магнитные и оптические свойства органических бирадикалов позволяют ожидать их использования при создании материалов для устройств органической электроники, нелинейной оптики и спинтроники. Значительный вклад в разработку методов синтеза и исследование данного класса соединений внесли работы, выполненные под руководством академика РАН В.И. Овчаренко. Несмотря на несомненные преимущества органических радикалов как основы магнитных переключателей и ячеек памяти будущих поколений электронных устройств (низкая плотность, пластичность и богатые возможности модификации), примеры успешного управления спиновыми состояниями таких соединений редки.

В настоящей работе посредством квантово-химических расчетов изучено электронное строение и предсказаны магнитные свойства бирадикальных производных стильбенов и азобензолов, способных к обратимой изомеризации в результате облучения светом. В ходе проведенного исследования обнаружена зависимость силы и характера обменных взаимодействий от природы радикала и фотоактивного остова; выявлены соединения, в которых наведенная внешними воздействиями изомеризация сопровождается переходом из триплетного состояния в синглетное вследствие двухэлектронных многоцентровых взаимодействий. Полученные данные открывают перспективы использования предложенного механизма управления спиновыми состояниями органических бирадикалов при разработке молекулярных магнитных переключателей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-23-01006).

III Всероссийская конференция им. академика В.И. Овчаренко "Органические радикалы и органическая электрохимия: фундаментальные и прикладные аспекты",
13 – 15 ноября 2023, ИОХ РАН, г. Москва

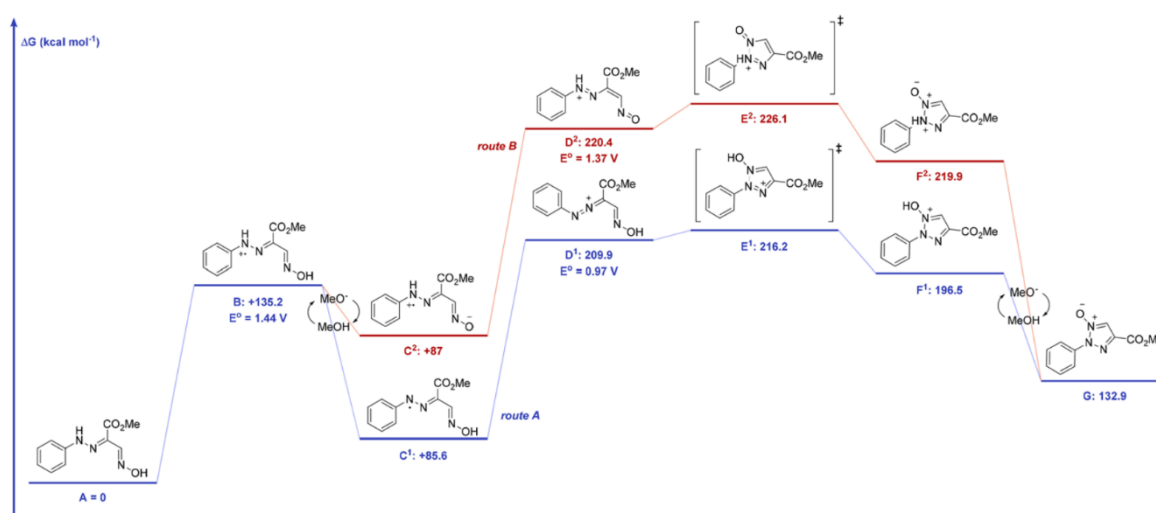
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА 1,2,3-ТРИАЗОЛ-1-ОКСИДОВ

Ф.Е. Тесленко, А.Д. Шуваев, К.Ю. Титенкова, Е.С. Жилин, Л.Л. Ферштат

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: fete01@mail.ru

Электрохимические реакции постепенно становятся всё более и более частыми в арсенале химиков-синтетиков. Реакции такого рода позволяют избежать использования переходных металлов и значительно упрощают эксперимент [1]. Другим важным фактором являются радикально новые механизмы электрохимического превращения, основанные на специфичном окислении отдельных функциональных групп. В ходе исследования превращения исходных оксиминогидразонов в 1,2,3-триазол-1-оксиды было предложено 2 механизма, которые соответствуют окислению гидразонной или же оксиминиевой группы. Рассчитанный механизм реакции, представленный на рисунке, показывает, что разрыв связи с помощью электрогенерируемого метоксид-аниона приводит к более стабильному продукту именно вследствие разрыва связи N-H.



Расчёт потенциалов окисления при введении в различные положения молекулы электронодонорных и электроноакцепторных групп и их сравнение может также указать на окисляемую группу. Ещё одним методом подтверждения служили функции Фукуи, прямо указывающие на увеличение заряда на определённых атомах.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 23-43-00090.

Список литературы:

1. K. Titenkova, A. D. Shuvaev, F. E. Teslenko et al. *Green Chemistry*. **2023**, 25, 6686.

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНОВ. СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА

М.А. Фараонов, Д.В. Конарев

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН

142432 Черноголовка, просп. акад. Семенова 1. E-mail: maksimfaraonov@yandex.ru

Металлофталочианины (МРС) и их аналоги широко применяются для получения различных функциональных материалов. Координация различных фрагментов на центральный атом металла МРС или на периферию макроцикла является одним из способов модификации структуры и свойств таких материалов.

Нами разработаны методы синтеза координационных соединений на основе МРС и родственных фталочианину макрогетероциклов со связью металл - металл с различными соединениями переходных металлов. В виде кристаллов получена серия координационных комплексов, исследованы их структуры, оптические и магнитные свойства. Показано, что в таких системах ред-окс активный Рс лиганд может находиться в дианионном, трианион-радикальном или тетраанионном состояниях. В соединениях с трианион-радикальным макроциклом неспаренный электрон, делокализованный на макроцикле, участвует в магнитных взаимодействиях. Особый интерес представляют формально нейтральные комплексы с парамагнитным трианион-радикальным макроциклом. В таких комплексах наблюдается плотная упаковка макроциклов, что приводит к сильным магнитным взаимодействиям (обменное взаимодействие J достигает - 180 К).

Разработанные методы могут быть использованы для направленного синтеза материалов с заданными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-10207).

Список литературы:

1. Faraonov M.A., Yudanov E.I., Kuzmin A.V., Khasanov S.S., Troyanov S.I., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Konarev D.V. *CrystEngComm* **2023**, 25, 4620.
2. Faraonov M.A., Yudanov E.I., Kuzmin A.V., Yakushev I.A., Khasanov S.S., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Konarev D.V. *Dalton Trans.* **2023**, 52, 12049.
3. Faraonov M.A., Kuzmin A.V., Yakushev I.A., Khasanov S.S., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Konarev D.V. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2023**, e202300407.

НЕТИПИЧНЫЙ ПРОЦЕСС C-S СОЧЕТАНИЯ С УЧАСТИЕМ ГИДРОПЕРОКСИДОВ

Фоменков Д.И.,¹ Будехин Р.А.,^{1,2} Мулина О.М.,¹ Терентьев А.О.^{1,2}

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

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, 125047,
Москва, Миусская площадь, д. 9.

E-mail: cpl.fom@gmail.com

Органические пероксиды являются уникальным классом соединений, представители которого широко востребованы в качестве инициаторов радикальной полимеризации и реагентов для сшивки полимеров, дезинфектантов и отбеливателей, действующих веществ в лекарственных препаратах. В органическом синтезе пероксиды нашли применение, в первую очередь, в качестве окислителей и предшественников свободных радикалов.

Органические пероксиды могут быть восстановлены в мягких условиях с образованием алкоксильных радикалов – перспективных предшественников C-центрированных радикалов для процессов сочетания. [1] Несмотря на то, что серасодержащие соединения ранее неоднократно применялись для восстановления органических пероксидов, процессов сочетания на основе их взаимодействия известно исчезающе мало.

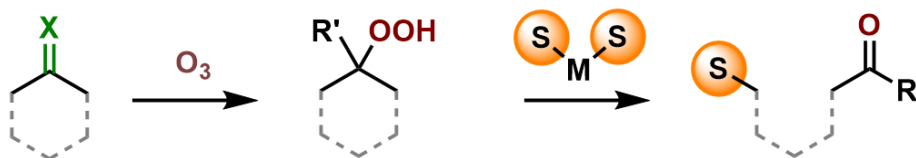


Схема 1. Обнаруженный процесс C-S сочетания.

В настоящей работе нами был обнаружен нетипичный процесс восстановления гидропероксидов серасодержащими комплексами металлов переменной валентности, приводящий к образованию продукта C-S сочетания. На основе открытого процесса был разработан общий метод синтеза эфиров дитиокарбаминовых кислот.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-13-00205).

Список литературы:

1. Dehnert, B.W., J.H. Dworkin, and O. Kwon, *Synthesis*, **2023**(EFirst).

ДИАЦЕТИЛИМИНОКСИЛЬНЫЙ РАДИКАЛ КАК РЕАГЕНТ ДЛЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ АЛКЕНОВ С ОБРАЗОВАНИЕМ СВЯЗИ С-О

М. И. Шевченко,^{1,2} А. С. Будников,¹ И. Б. Крылов,¹ А. О. Терентьев¹

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

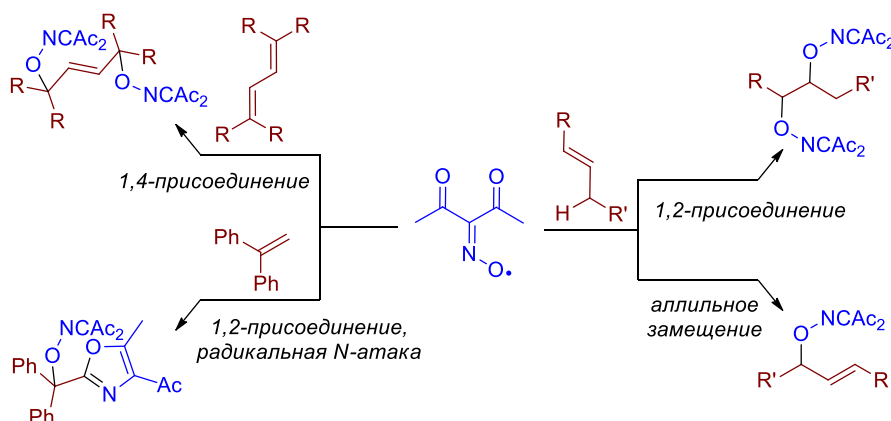
119991 Москва, Ленинский просп. 47; ²Российский химико-технологический университет им.

Д. И. Менделеева 125047 Москва, Миусская пл. 9.

E-mail: mishashev4enko@yandex.ru

Селективная дифункционализация непредельных соединений представляет интерес в качестве удобного и прямого подхода к синтезу сложных структур для органического синтеза, поскольку позволяет вводить две функциональные группы в одну стадию одновременно. Радикальная функционализация открывает доступ к синтезу соединений, которые трудно получить методами, основанными на ионных и металл-катализируемых реакциях.

В настоящей работе исследуются процессы присоединения по кратной С=С связи алкенов диацетилиминоксильного радикала – стабильного и стерически незатрудненного оксимного радикала, синтезированного в нашей лаборатории [1]. Было исследовано взаимодействие диацетилиминоксила с различными виниларенами, алифатическими алкенами и сопряженными диенами. В зависимости от структуры алкена наблюдалось образование продуктов ди-присоединения или аллильного замещения атома водорода. Помимо этого, на ряде виниларенов наблюдалась нехарактерная для радикальных реакций закономерность, заключавшаяся в том, что более стерически затрудненные алкены вступали в реакции с более высокими выходами продуктов С–О сочетания.



Список литературы:

1. Alexander S. Budnikov et al. *Org. Biomol. Chem.*, **2023**, 21, 7758-7766.

РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ СИНТЕЗА 2-Н-1,2,3-ТРИАЗОЛОВ И 2-Н-1,2,3-ТРИАЗОЛ-1-ОКСИДОВ

Шуваев А.Д.^{1,2}, Титенкова К.Ю.^{1,2}, Ферштат Л.Л.¹

¹Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия

119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 47.

²Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

119991, Россия, г. Москва ул. Ленинские Горы, д. 1

Aleksandrbrauer17@gmail.com

Производные 2-Н-1,2,3-триазола (2-Н-1,2,3-триазолы, 2-Н-1,2,3-триазол-1-оксиды)

являются важными представителями гетероциклических соединений, находящих свое применение в качестве строительных блоков при создании высокоэнергетических и фармакологически активных соединений. Синтез соединений, содержащих триазольный и триазолоксидный фрагменты зачастую осложнен необходимостью использования соединений тяжелых металлов и агрессивных сред. Создание электрохимического метода синтеза позволит добиться мягких условий проведения процесса, а также поможет достичь высокой атом-экономичности и селективности и уменьшить общую экологическую нагрузку.

В ходе исследований было обнаружено, что при использовании углерод-платиновой и углерод-никелевой электродных пар в полярных растворителях происходит окисление атома азота гидразонной группы с последующим взаимодействием с функциональной группой в α -положении. Данный факт позволил провести две серии синтезов с использованием α -третбутилимино-, α -оксиминогидразонов **1** в качестве исходных соединений (Рисунок 1).

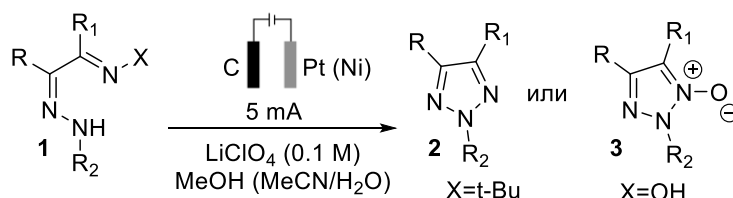


Рисунок 1. Общая схема проведенных серий синтезов

Разработанный метод отличается толерантностью к функциональным группам и позволил синтезировать более 50 соединений **2-3** с высокими выходами (40-98%).

Особенностью метода стоит отметить проведение реакции прямого окисления без использования медиаторов, что значительно повышает атомэкономичность метода, а также позволяет проводить выделение полученных соединений без использования хроматографических методов очистки. Также был разработан протокол регенерации электролита после проведения реакции при использовании индивидуального растворителя, что позволило уменьшить расход растворителей и неорганических добавок [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 21-73-10109.

1. Titenkova, K., Shuvaev, A. D., Teslenko, F. E., Zhilin, E. S., & Fershtat, L. L. Green Chemistry, 2023, 25(17), 6686-6693.

ГАЛОГЕННАЯ СВЯЗЬ МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ ПЕРФТОРИРОВАННОГО НИТРОНИЛ-НИТРОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА

М. К. Шуриков, П. В. Петунин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Россия, 634050, г. Томск, проспект Ленина, дом 30. E-mail: mks10@tpu.ru

Специфичность и направленность галогенной связи позволяют использовать такой тип невалентного взаимодействия для организации нитронил-нитроксильных радикалов в супрамолекулярный ансамбль. Подбирая таким образом структуру донора и акцептора галогенной связи, представляется возможным контролировать путь спин-спинового взаимодействия между радикальными центрами: непосредственно через галогенную связь, либо через пространство между близкорасположенными радикальными центрами. Нами был синтезирован нитронил-нитроксильный радикал, содержащий перфторированное бензольное кольцо с иодом в пара-положении. В твердой фазе такие молекулы организуются в цепочечную структуру, где наблюдаются короткие контакты: координация двух атомов иода на кислород радикального центра (Рис. 1, **A**). Сокристаллизация такого радикала с его пиридил-содержащим аналогом позволила получить короткий контакт между атомом иода радикалом-донора и атомом азота радикала-акцептора галогенной связи (Рис. 1, **B**).

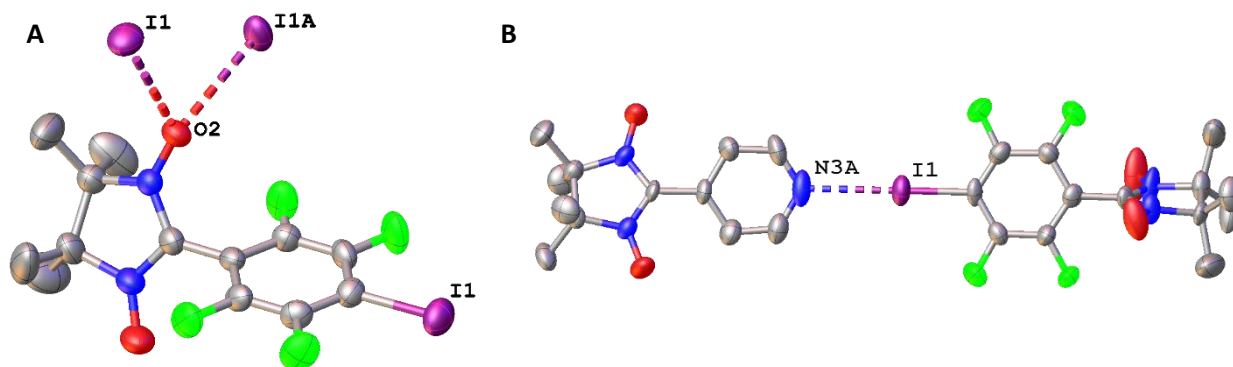


Рис. 1 — Организация перфторированного радикала в твердой фазе

Таким образом было показано, что в кристалле молекулы нитронил-нитроксильного радикала формируют «обратный» бифуркат — когда на один акцептор галогенной связи координируют два донора. При этом, такой радикал способен формировать короткие контакты не только между собственными молекулами, но и с молекулами другого радикала, что в перспективе открывает новые возможности в дизайне супрамолекулярных полимеров.

Работа выполнена при поддержке проекта Мегагранта Министерства науки Российской федерации No. 075-15-2021-585.

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

III Всероссийская конференция им. академика В.И. Овчаренко "Органические радикалы и органическая электрохимия: фундаментальные и прикладные аспекты",
13 – 15 ноября 2023, ИОХ РАН, г. Москва

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНДОТРИКАРБОЦИАНИНОВЫХ
КРАСИТЕЛЕЙ С РАЗНОЙ СТРУКТУРОЙ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ
И ИХ ДИКАТИОН-РАДИКАЛОВ**

Н. В. Белько¹, А. М. Мальтанова^{1,2}, А. П. Луговский¹, С. К. Позняк², М. П. Самцов³

¹*Институт прикладных физических проблем имени А. Н. Севченко БГУ*

220045 Минск, ул. Курчатова 7, Республика Беларусь. E-mail: samtsov@mail.ru

²*Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ*

220006 Минск, ул. Ленинградская 14, Республика Беларусь

Фотодинамическая терапия является эффективным и в то же время минимально инвазивным методом лечения злокачественных новообразований. Цианиновые красители считаются перспективными фотосенсибилизаторами, однако необходимо исследование механизма их фотоактивности. В данной работе исследуются свойства индотрикарбоцианиновых красителей, релевантных для фотодинамической терапии, при помощи электрохимических методов, спектроскопии электронного поглощения и электронного парамагнитного резонанса, а также квантово-химических расчетов. Введение 4-мезо-хлорида и 3,5-ортофениленового мостика в полиметиновую цепь приводит к гипсохромному смещению спектра поглощения на 30 нм и смещению уровней энергии пограничных молекулярных орбиталей вниз на 0,1–0,3 эВ. Кроме того, дикатион-радикалы таких красителей отличаются высокой стабильностью (время жизни около 20 мин). Присутствие в полиметиновой цепи 4-мезо-хлорида и 3,5-триметиленового мостика вызывает батохромное смещение спектра поглощения на 40 нм и сближение уровней энергии пограничных молекулярных орбиталей на 0,1 эВ. Дикатион-радикалы такого красителя особенно стабильны (время жизни несколько часов). Дикатион-радикалы красителя с незамещенной полиметиновой цепью нестабильны вследствие своей склонности к быстрой димеризации. Показано, что заместители при гетероциклических остатках практически не влияют на оптические и электрохимические свойства индотрикарбоцианиновых красителей. Дикатион-радикалы красителей с ортофениленовым мостиком способны окислять бромид-ионы, в отличие от дикатион-радикалов красителей с незамещенной полиметиновой цепью или триметиленовым мостиком. Полученные данные могут применяться для создания новых, более эффективных фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии на основе цианиновых красителей.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ «Конвергенция – 2025» (задание 3.03.6) и проектов БРФФИ № Ф22МВ-014 и № Ф22УЗБ-044.

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И СВОБОДНОРАДИКАЛЬНЫЕ
ИНТЕРМЕДИАТЫ СПИРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ РОДАМИНА Б**

Н. В. Белько¹, А. М. Мальтанова^{1,2}, А. П. Луговский¹, С. К. Позняк², М. П. Самцов³

¹*Институт прикладных физических проблем имени А. Н. Севченко БГУ*

220045 Минск, ул. Курчатова 7, Республика Беларусь. E-mail: samtsov@mail.ru

²*Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ*

220006 Минск, ул. Ленинградская 14, Республика Беларусь

Гидразид и ацилгидразон родамина Б являются спироциклическими соединениями, которые могут эффективно использоваться для создания колориметрических и флуоресцентных сенсоров с откликом на определенные химические вещества или электрический потенциал. В данной работе исследуются электрохимические превращения гидразида и ацилгидразона родамина Б. Неводная электрохимия красителей исследуется при помощи комбинации циклической вольтамперометрии, спектроскопии электронного парамагнитного резонанса в режиме *in situ*, электролиза, спектроскопии электронного поглощения и флуоресценции, а также хромато-масс-спектрометрии. В циклических вольтамперограммах ацилгидразона родамина Б присутствуют две обратимые волны электроокисления с пиками при 0,54 и 0,69 В относительно ферроциния/ферроцена. Данные волны могут быть отнесены к генерации катион-радикала и дикатиона соответственно. Электроокисление гидразида родамина Б происходит при более низких потенциалах и является химически и электрохимически необратимым. Лимитирующей стадией в электроокислении обоих красителей является диффузия их молекул к электродной поверхности. Возникновение сигнала электронного парамагнитного резонанса в процессе анодной поляризации рабочего электрода свидетельствует об участии нескольких свободнорадикальных продуктов в электроокислении ацилгидразона родамина Б. Электроокисление гидразида родамина Б приводит к образованию азо-продуктов, катионов диазония и ацилия, а конечными продуктами являются катион родамина Б и производные фенантренона и фталазинона. При электроокислении ацилгидразона родамина Б образуются диметилкарбен и 2-диазопропан. Защита гидразида в молекулах ацилгидразона родамина Б приводит к существенному повышению обратимости процесса электроокисления. Таким образом, даже небольшие модификации молекулярной структуры могут приводить к существенным изменениям электрохимических свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ «Конвергенция – 2025» (задание 3.03.6) и ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия» (задание 2.1.04.02).

АЛКОКСИГИДРОПЕРОКСИДЫ КАК ИСТОЧНИК

ω -КАРБАЛКОКСИАЛКИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

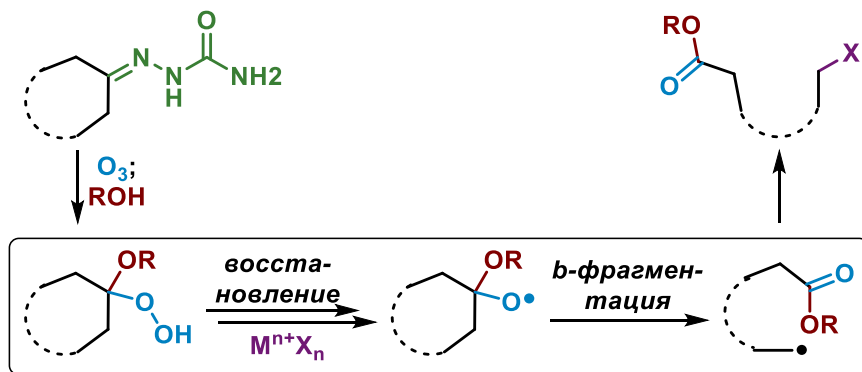
Р. А. Будехин^{1,2}, Д. И. Фоменков¹, И. А. Ярёмченко^{1,2}, А. О. Терентьев^{1,2}

¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Россия, 119991, Москва,
Ленинский проспект, д. 47;

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, 125047,
Москва, Миусская площадь, д. 9. E-mail: budekhin.r@yandex.ru

Органические пероксиды являются одним из наиболее доступных источников свободных радикалов. Благодаря данной особенности пероксидные соединения широко востребованы в различных отраслях химической промышленности, например, в качестве инициаторов радикальной полимеризации и инициаторов радикальных процессов окисления, а также в качестве реагентов для сшивки полимеров.

Внутримолекулярные перегруппировки алкоксильных радикалов, перспективным источником которых являются органические пероксиды, открывают широкие синтетические перспективы. Для данного класса радикалов характерна β -фрагментация, в результате которой может быть расщеплена даже прочная углерод-углеродная связь [1].



В настоящем исследовании представлен селективный метод генерирования ω -карбалкоксиалкильных радикалов путем разложения алкоксигидропероксидов циклоалканонов под действием стехиометрических количеств солей металлов переменной валентности. На основе данного процесса разработан метод синтеза ω -функционализированных сложных эфиров из простейших производных карбонильных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 21-43-04417).

Список литературы:

1. Murakami, M.; Ishida, N. *Chemistry Letters* **2017**, 46, 1692.

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ ПРОИЗВОДНОГО 1,4- ДИГИДРОПИРИДИНА

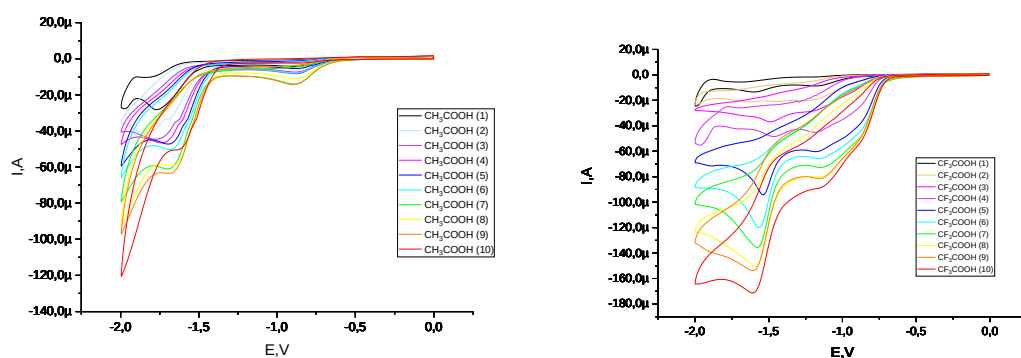
Т. В. Бойкова, А. В. Долганов

Институт Наук оёмких Технологий и Новых Материалов

430005 Саранск, Большевикская 68А. E-mail: tanbi25@yandex.ru

Одним из перспективных методов получения альтернативного вида топлива является электрохимическая реакция выделения водорода с использованием катализаторов. Используемые металлические катализаторы имеют ограниченную доступность, в связи с этим актуальной задачей является изучение механизма реакции в присутствии органических катализаторов.

Объектом исследования методом циклической вольтамперометрии является органическое соединение класса пиридинов: 1,1'-(2,6-диметил-1,4-дигидропиридин-3,5-диил)бис(этан-1-он).



Циклические вольтамперограммы 1,1'-(2,6-диметил-1,4-дигидропиридин-3,5-диил)бис(этан-1-она) в присутствии уксусной (слева) и трифторуксусной (справа) кислот

Исходя их полученных зависимостей было рассчитано значение TOF_{max}, которое составило максимальное значение для хлорной кислоты – 31,55, а минимальное для трифторуксусной кислоты – 4,44. Ценные сведения о механизме реакции можно получить проведением реакции в присутствии дейтерированных кислот. В системах кислота-катализатор кинетический изотопный эффект составил максимальное значение для уксусной кислоты – 1,87. В случае с уксусной кислотой наблюдается механизм PCET и отличный от него с трифторуксусной кислотой.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 121111000064-5) в рамках государственного задания Мордовского государственного национального исследовательского университета им. Н.П. Огарёва (создание новых молодёжных лабораторий).

НОВЫЙ МАГНИТНО-БИСТАБИЛЬНЫЙ 1,3,2-БЕНЗОДИТИАЗОЛИЛ

А. А. Буравлев,^{1,3} Г. В. Романенко,² А. С. Богомяков,² И. Г. Иртегова,¹ И. К. Шундрин,¹
И. Ю. Багрянская,¹ А. Ю. Макаров,¹ А. В. Зибарев¹

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

630090 Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 9.

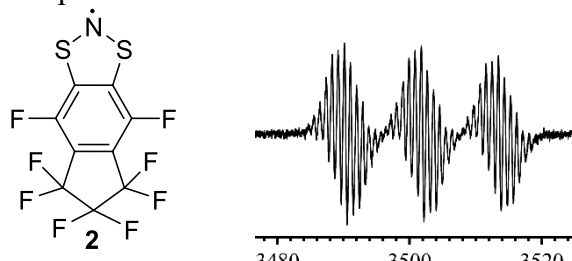
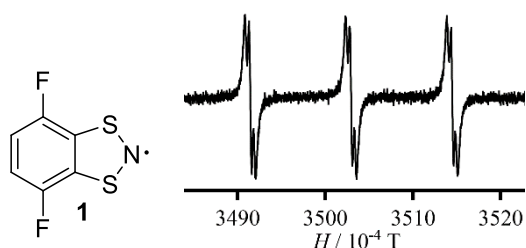
²Международный томографический центр СО РАН

630090 Новосибирск, ул. Институтская 3а.

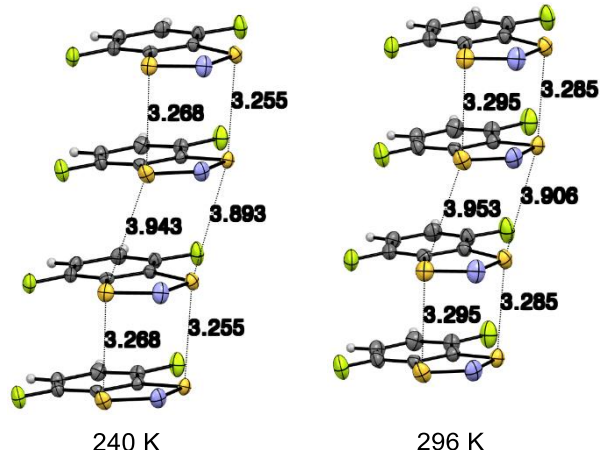
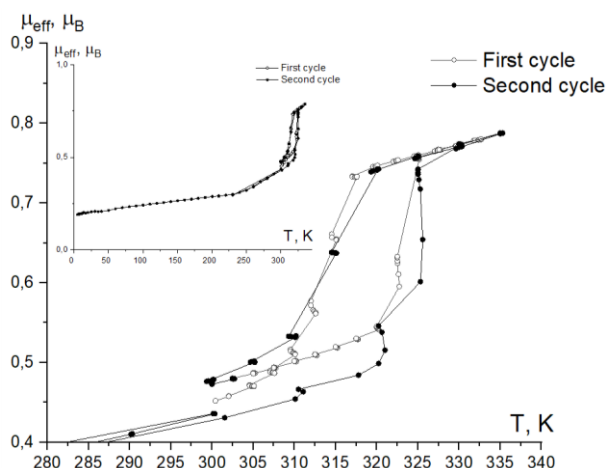
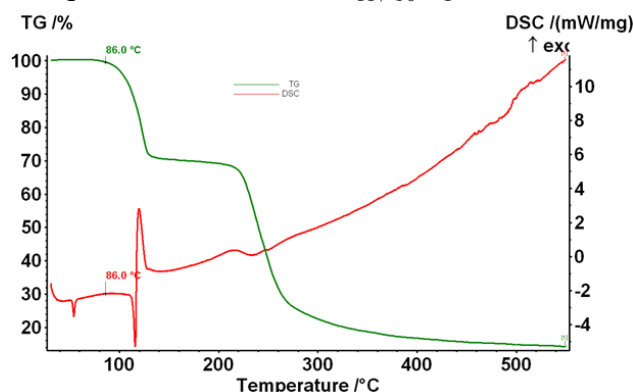
³Национальный Исследовательский Новосибирский государственный университет

630090 Новосибирск, ул. Пирогова 1. E-mail: a.buravlev@g.nsu.ru

4,7-Дифтор-1,3,2-бензодитиазолил **1** и перфториндано[5,6-*d*][1,3,2]дитиазолил **2** синтезированы восстановлением соответствующих 1,3,2-дитиазолиев и охарактеризованы методом ЭПР в растворе. Радикал **1** выделен и охарактеризован РСА.



Для **1** в области 310-325 К обнаружен обратимый переход из диамагнитного состояния в парамагнитное с гистерезисом ~10 К. По данным РСА, диамагнитная фаза состоит из π -димеров, образующих бесконечные стопки ...**1**₂...**1**₂... . Повышение температуры от 240 до 296 К приводит к относительному выравниванию расстояний между радикалами в стопках, предполагающему ...**1**...**1**... структуру парамагнитной фазы выше 310 К.



ПАРАМАГНИТНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ПЕРФТОРБИФЕНИЛА

Н. В. Гадимов,^{1,3} Д. А. Гуляев,¹ Г. В. Романенко,² Е. В. Третьяков¹

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

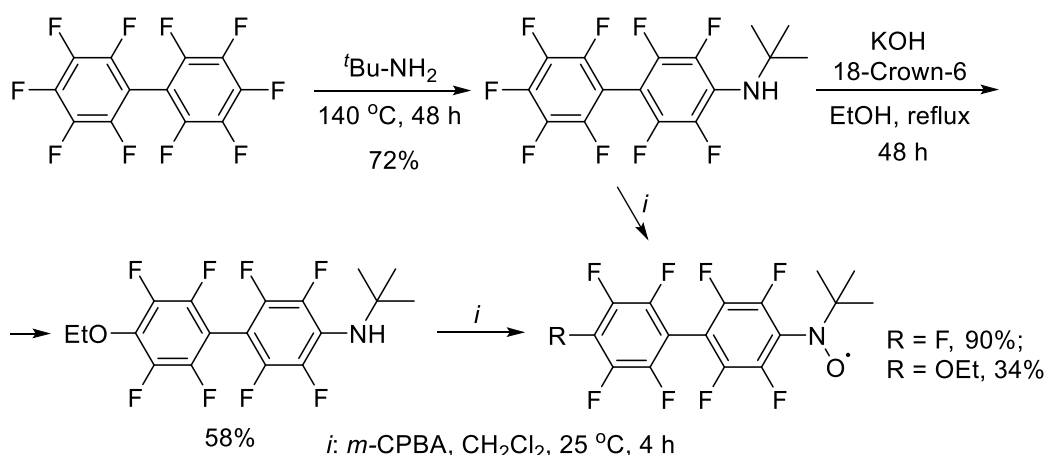
119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: nurik1vip@gmail.com

²Институт «Международный томографический центр» СО РАН

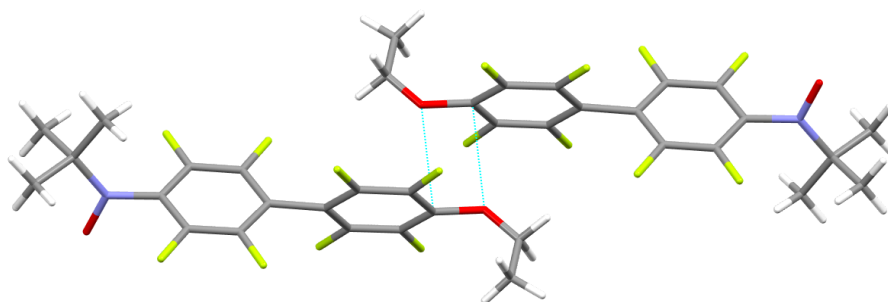
³Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева,

125047 Москва, Миусская пл., 9

Полифторарил-замещенные нитроксильные радикалы обладают более высокой стабильностью по сравнению с нефторированными аналогами [1]. В рамках исследования, направленного на разработку подходов к функциональным производным перфторарилнитроксидов, получены полифторбифенил-*трет*-бутилнитроксиды. Парамагнетики выделены в свободном виде; они представляют собой кристаллы ярко-красного цвета, количественно возгоняющиеся при 95 °С и 0.5 Торр.



Молекулярная и кристаллическая структура полученных нитроксидов установлена методом рентгеноструктурного анализа. Ниже на рисунке приведен фрагмент упаковки радикала с R = OEt.



Список литературы:

1. Третьяков, Е. В.; Федюшин, П. А. *Изв. АН. Сер. хим.* **2021**, 2298.

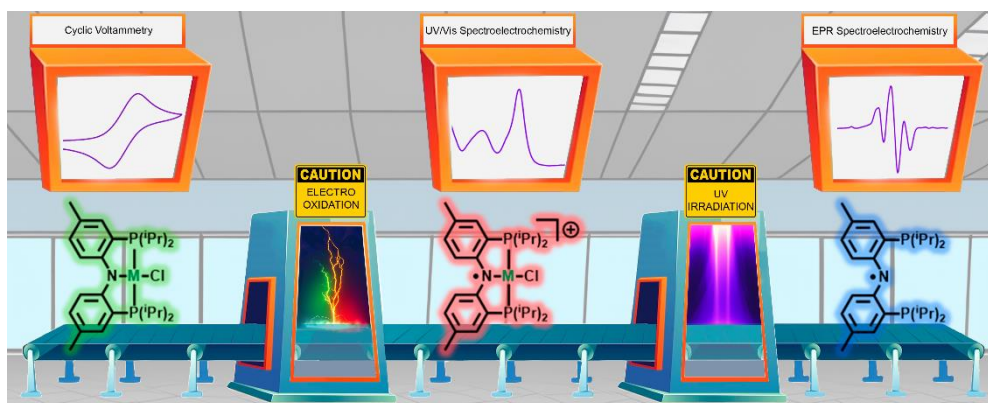
**АМИНИЛ-РАДИКАЛЬНЫЕ PNP ПИНЦЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ
МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ НИКЕЛЯ: ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ
ГЕНЕРИРОВАНИЕ И ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ДЕМЕТАЛЛИРОВАНИЕ**

З.Н. Гафуров,¹ И.Ф. Сахапов,¹ И.К. Михайлов,¹ В.И. Морозов,¹ А.А. Кагилев,¹ Е.И. Гуцул,²
В.А. Куликова,² В.А. Киркина,² Н.В. Белкова,² Д.Г. Яхваров¹

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, 420088 Казань, ул. Академика Арбузова, 8. E-mail: zufargo@gmail.com

²ИНЭОС РАН, 119334 Москва, ул. Вавилова, 28 стр. 1.

Химия комплексов переходных металлов с редокс-активными лигандами интенсивно развивается в последние десятилетия благодаря богатому разнообразию их практически полезных свойств [1].



В данной работе, при использовании методов циклической вольтамперометрии, препаративного электролиза, а также *in situ* ЭПР- и УФ-спектроскопии, показано, что окисление комплексов (PNP)MCl (M = Ni, Pd, Pt) с пинцерным PNP-лигандом на основе дифениламина приводит к стабильным катион-радикалам, в которых неспаренный электрон локализован преимущественно на лиганде. При фотовозбуждении окисленных комплексов происходит процесс деметаллирования, приводящий к разрыву связей метал–азот и метал–фосфор с образованием свободного аминильного радикала.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для поддержки ведущих научных школ Российской Федерации (проект № 4078.2022.1.3).

Список литературы:

1. Gafurov, Z.N.; Kantyukov, A.O.; Kagilev, A.A.; Kagileva, A.A.; Sakhapov, I.F.; Mikhailov, I.K.; Yakhvarov, D.G. *Molecules*, **2021**, 26, 4063.

**МЕТОДЫ СПИНОВОЙ МЕТКИ И СПИНОВОГО ЗОНДА ДЛЯ
УСТАНОВЛЕНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ И МИКРОДИНАМИКИ
НЕОДНОРОДНОСТЕЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

Голубева Е.Н., Зубанова Е.М., Иванова Т.А., Сименидо Г.А.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет
119991 Москва, Ленинские горы, 1-3. E-mail:legol@mail.ru*

Гели и водные растворы термочувствительных полимеров являются перспективными материалами для применения в медицине и тканевой инженерии как средства доставки лекарств и подложки для выращивания клеточных пластов [1]. Их применение основано на резком изменении размеров (в случае гелей) или растворимости (в случае растворов) при повышении температуры выше так называемой нижней критической температуры растворения (НКТР). Установление закономерностей процессов коллапсирования полимерных молекул, строения образующихся глобул, их полярности и вязкости необходимо для предсказания свойств биомедицинских изделий.

В качестве перспективного, но на данный момент редко используемого подхода для решения этой задачи может быть использован метод ЭПР в рамках методик спиновой метки и спинового зонда. На примерах одного из самых известных термочувствительных полимеров - поли-N-изопропилакриламида и его графт-сополимеров с олиголактидами с использованием нитроксильных радикалов в качестве спинового зонда или метки показано, что неоднородности нанометрового размера, захватывающие спиновый зонд и характеризующиеся замедленной подвижностью полимерных цепей, образуются в системе при заметно более низких температурах, чем НКТР. Глобулы сколлапсированного полимера могут иметь статический характер, как в случае гомополимера, и не выпускать захваченные молекулы нитроксильного спинового зонда, тогда как глобулы сополимеров могут обмениваться содержимым с окружающей средой. Взаимодействие с белками, входящими в состав клеток, приводит к стимуляции процессов коллапсирования в температурном интервале, характерном для двойных систем, и не влияет на образование глобул при более высоких или более низких температурах. Полученные результаты могут быть использованы при выборе полимерных систем доставки лекарств и выращивания тканей.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РНФ № 22-73-00062.

ПОЛИФТОРИРОВАННЫЕ ТРИАЗИНИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ:

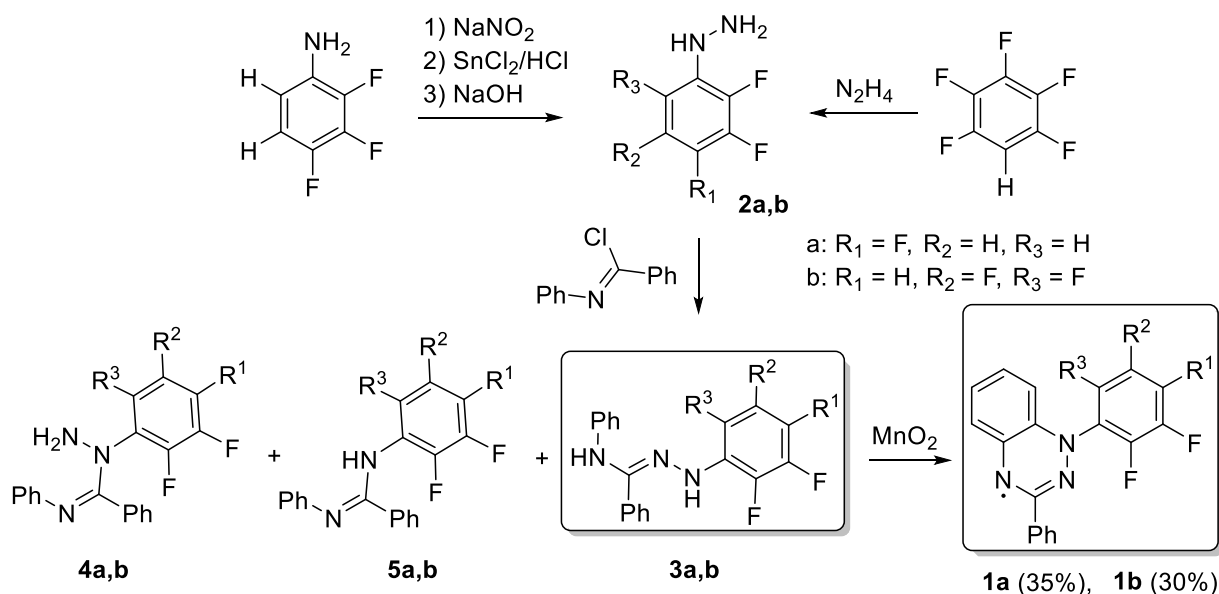
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА

Д. А. Гуляев, А. А. Серых, М. А. Сыроешкин, Е. В. Третьяков

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

1,3-Дифенил-1,4-дигидробензо[е][1,2,4]триазин-4-ильные радикалы были впервые описаны в 1968 году Блаттером; позднее этот класс радикалов был назван в его честь. Радикалы Блаттера приобрели известность благодаря своей высокой стабильности и широкой сферы применения. Например, они используются в молекулярном дизайне магнетиков, в качестве инициаторов полимеризации, при конструировании магнитно-активных сенсоров и органических батарей [1]. В ходе настоящего исследования были получены и полностью охарактеризованы новые полифторированные радикалы Блаттера: 1-(2,3,4-трифторфенил)- **1a** и 1-(2,3,5,6-тетрафторфенил)-3-фенил-1,4-дигидробензо[е][1,2,4]триазин-4-ил **1b**.



Молекулярная и кристаллическая структура парамагнетиков **1a,b** установлена методом РСА, исследование магнитных свойств выполнено с использованием СКВИД-магнетометрии. Радикалы **1a,b** стабильны на воздухе, они окисляются и восстанавливаются химически и электрохимически обратимо.

Список литературы:

1. Berezin, A. A.; Zissimou, G.; Constantinides, C. P.; Beldjoudi, Y.; Rawson, J. M.; Koutentis, P. *A. J. Org. Chem.* **2014**, 79, 314.

СИНТЕЗ N-НЕЗАМЕЩЁННЫХ ЕНАМИНОСУЛЬФОНОВ МЕТОДОМ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО СОЧЕТАНИЯ ВИНИЛАЗИДОВ И СУЛЬФОНИЛГИДРАЗИДОВ

К. Н. Гупта^{1,2}, О. М. Мулина¹, А. О. Терентьев¹

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

119991 Москва, Ленинский просп. 47

²Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова

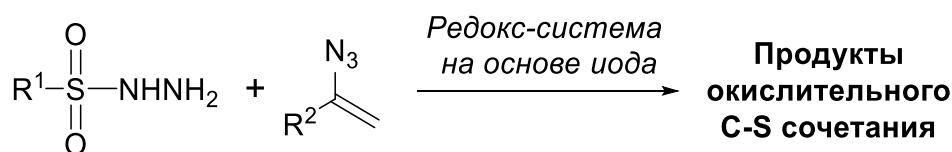
119991 Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3. E-mail: karina_gupta@mail.ru

В последнее время стремительно набирают популярность процессы окислительного сочетания, позволяющие без предварительного введения дополнительных функциональных групп в исходные реагенты сокращать число стадий синтеза, что делает данный метод более экологичным и эффективным. В таких реакциях при воздействии окислителей формируются свободные радикалы, являющиеся основными промежуточными продуктами окислительного сочетания. Однако зачастую подобные реакции сопровождаются многочисленными побочными процессами фрагментации и переокисления.

Сульфонильная группа, будучи важнейшим фрагментом различных агрохимических и медицинских агентов, входит в состав веществ, применяющихся для синтеза разнообразных гетероциклических соединений и в реакциях арилирования.

В ходе проведённой нами работы был предложен метод синтеза N-незамещённых енаминосульфонов, являющихся перспективными интермедиатами для получения хиральных аминов и азотсодержащих гетероциклов. Нам удалось обнаружить, что под действием редокс-системы $\text{NH}_4\text{I}/\text{H}_2\text{O}_2$ в реакции сульфонирования винилазидов сульфонилгидразидами образуются N-незамещённые енаминосульфоны. Изучено влияние времени реакции, растворителя, соотношения исходных реагентов, а также количества компонентов редокс-системы на выход полученных енаминосульфонов, проведено расширение субстратного ряда.

Мы также установили, что при замене источника иода в редокс-системе направление реакции может изменяться. Было выявлено, что при использовании системы $\text{I}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ образуются соответствующие кетосульфоны.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 22-23-00476).

**ЭЛЕКТРОАКТИВАЦИЯ PCN ПИНЦЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ (II) С
ОБРАЗОВАНИЕМ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ РАДИКАЛОВ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО
ПРИМЕНЕНИЯ**

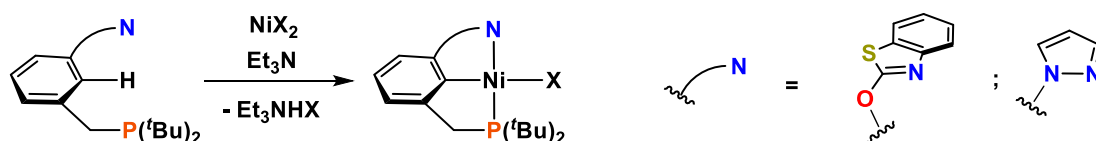
А.О. Кантюков,^{1,2} И.Р. Даянова,¹ З.Н. Гафуров,¹ И.Ф. Сахапов,¹ А.А. Кагилев,^{1,2}
Д.Г. Яхваров^{1,2}

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, 420088 Казань, ул. Академика Арбузова, 8. E-mail: dayanova_ira@mail.ru

²Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский федеральный университет, 420008 Казань, ул. Кремлевская, 18.

Пинцерные комплексы переходных металлов, в том числе комплексы никеля, играют важную роль в металлоорганической химии благодаря своей универсальности, обусловленной многочисленными возможностями регулирования лигандного окружения, и высокой термической стабильности, которая обусловлена главным образом жесткостью пинцерного каркаса. Комплексы на основе фосфора, такие как системы типа PCN, представляют особый интерес, поскольку сочетают в себе уникальные свойства NCN и PCP аналогов.

Пинцерные комплексы никеля, успешно применяются в качестве прекурсоров каталитических систем для процесса олигомеризации этилена [1]. Однако для координации и трансформации этилена необходима активация таких прекурсоров, заключающаяся в образовании потенциально каталитически активной связи металл-водород или металл-углерод, а также вакантного координационного места в координационной сфере металлического центра.



В данной работе представлен синтез комплексов никеля на основе PCN лигандов, а также их электрохимические свойства и новый электрохимический подход к их активации, приводящий к образованию каталитически активных форм на основе безгаллоидных координационно ненасыщенных металлоорганических радикалов [2].

Список литературы:

1. Gafurov, Z.N.; Kantyukov, A.O.; Kagilev, A.A.; Kagileva, A.A.; Sakhapov, I.F.; Mikhailov, I.K.; Yakhvarov, D.G. *Molecules*, **2021**, 26, 4063.
2. Gafurov, Z.N.; Kantyukov, A.O.; Kagilev, A.A.; Sinyashin, O.G.; Yakhvarov, D.G. *Coord. Chem. Rev.*, **2021**, 442, 213986.

III Всероссийская конференция им. академика В.И. Овчаренко "Органические радикалы и органическая электрохимия: фундаментальные и прикладные аспекты",
13 – 15 ноября 2023, ИОХ РАН, г. Москва

**МАГНИТО- И ТЕРМОДИНАМИКА СПИН-ПЕРЕОРИЕНТАЦИОННОГО
ПЕРЕХОДА В НАНОПРОВОЛОКАХ СВЕРХСИЛЬНЫХ МАГНИТОВ
 ϵ -Fe₂O₃, ДИАМАГНИТНО-РАЗБАВЛЕННЫХ ИОНАМИ In³⁺**

А. И. Дмитриев, М. С. Дмитриева

*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики
и медицинской химии РАН*

142432 Черноголовка, просп. Акад. Семенова 1. E-mail: aid@icp.ac.ru

Нанопроволоки ϵ -In_xFe_{2-x}O₃ были изготовлены путем использования двух методов – синтез в обратных мицеллах и золь-гель методом. Нанопроволоки выросли в растворе обратных мицелл в растворе, содержащем нитраты железа и индия. Аттестацию нанопроволок проводили методами масс-спектрометрии, просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции. Нанопроволоки имеют орторомбическую кристаллическую структуру с четырьмя неэквивалентными катионными позициями ионов Fe³⁺. Одна из них имеет тетраэдрическое окружение, а три другие – октаэдрическое окружение. Ионы In³⁺ являются примесью замещения и встраиваются в октаэдрические позиции ионов железа.

Измерения магнитных свойств в области спиновой переориентации обнаруживают температурный гистерезис при охлаждении и нагревании нанопроволок, характерный для фазового перехода первого рода [1, 2]. Разделены вклады высокотемпературной фазы с высоким значением намагниченности и низкотемпературной фазы с низким значением намагниченности в суммарную намагниченность. Установлены основные термодинамические закономерности магнитного фазового перехода. Определены энтальпии и энтропии, а также другие термодинамические характеристики спин-переориентационного перехода, регистрируемого в различных магнитных полях. Обнаружено, что спин-переориентационный переход является магниточувствительным.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания АААА-А19-119092390079-8.

Список литературы:

1. Дмитриев, А.И.; Коплак, О.В.; Namai, A.; Tokoro, H.; Ohkoshi, S.; Моргунов, Р.Б. *ФТТ*. **2013**, 55, 2140.
2. Дмитриев, А.И.; Коплак, О.В.; Namai, A.; Tokoro, H.; Ohkoshi, S.; Моргунов, Р.Б. *ФТТ*. **2014**, 56, 1735.

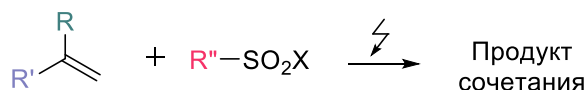
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ СУЛЬФОНИЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО СОЧЕТАНИЯ

Л.А. Заикина^{1,2}, О.М. Мулина², В.А. Виль², А.О. Терентьев²

¹Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева
125047, Москва, Миусская площадь, 9.

²Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН
119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: zaikinalaal@gmail.com

β-Кетосульфоны являются важным классом сераорганических соединений, привлекающим химиков интересными биологическими свойствами и широкой областью применения в тонком органическом синтезе [1]. Однако большинство существующих методов их синтеза имеют ряд ограничений, таких как необходимость предварительной функционализации реагентов и жесткие условия реакции, а также наличие большого количества побочных продуктов. Поэтому по-прежнему существует большой спрос на разработку мягких, удобных и селективных подходов к получению β-кетосульфонон [2].



В ходе проведенных исследований удалось осуществить синтез β-кетосульфонон из винилацетатов и натриевых солей сераорганических кислот в конструктивно простой неразделённой электрохимической ячейке при постоянном токе. Было изучено влияние времени проведения реакции, соотношения реагентов, природы растворителя, плотности тока, наличия фонового электролита и материала электродов. В оптимальных условиях проведено расширение субстратного ряда, получены соединения с выходом до 94%.

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

Список литературы:

1. Wang, H. et al. *Chem. Com.* **2013**, 49(87), 10239;
2. Lei, A. et. al. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135(31), 11481–11484.

III Всероссийская конференция им. академика В.И. Овчаренко "Органические радикалы и органическая электрохимия: фундаментальные и прикладные аспекты",
13 – 15 ноября 2023, ИОХ РАН, г. Москва

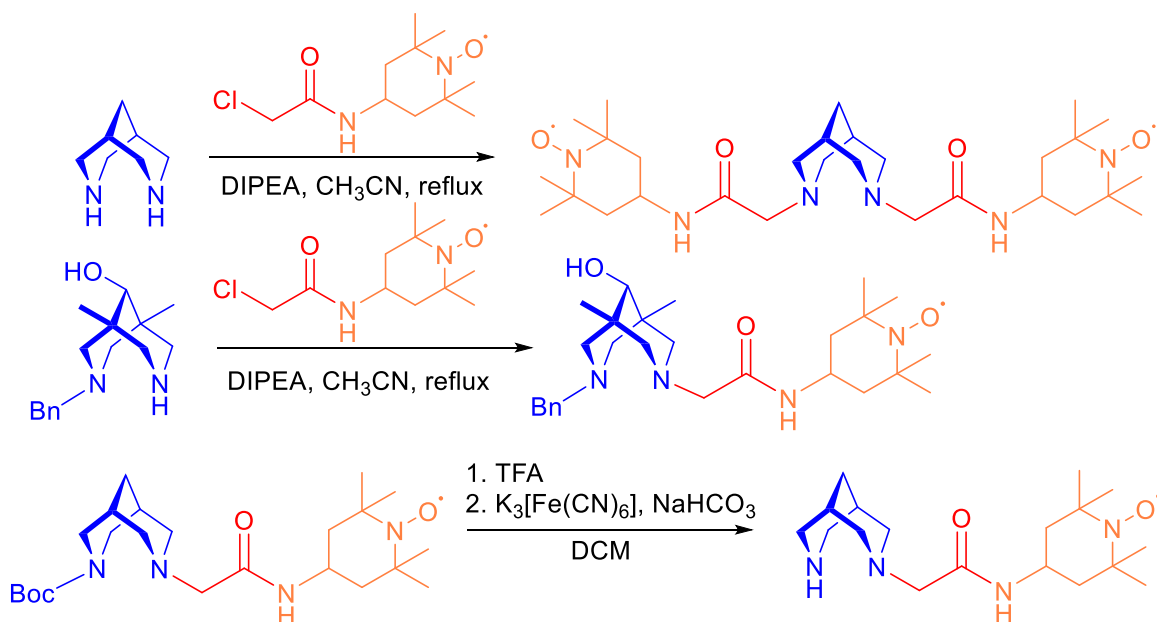
СИНТЕЗ СПИН-МЕЧЕННЫХ ОРГАНОКАТАЛИЗАТОРОВ И ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ИХ ДЕЙСТВИЯ

А. М. Закиров, А. В. Медведько, И. И. Трошин, Е.В. Третьяков, С.З. Вацадзе

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Спиновые метки, такие как стабильные нитроксильные радикалы, позволяют регистрировать информацию о структуре и динамике изучаемого объекта с помощью ЭПР-спектроскопии. Показано, что с их помощью можно определить такие параметры молекулы, как локальная вязкость, индекс полярности ближайшего окружения радикала, взаимодействие между двумя и более радикальными центрами [1]. Моно- и дизамещённые производные 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана (биспидина) хорошо зарекомендовали себя в качестве катализаторов ряда реакций [2, 3]. Однако для большинства реакций открытым остаётся вопрос, как именно происходит каталитический акт. Наличие метки в структуре катализатора может предоставить дополнительную информацию об этом. В данной работе впервые были получены и охарактеризованы производные биспидинов, несущие стабильные парамагнитные группы.



Исследование каталитического действия новых спин-меченых катализаторов продолжается в наших лабораториях.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 23-73-00122.

Список литературы:

1. Ruthstein, S.; Goldfarb, D.; Shi, L. *Electron Paramagn. Reson.* **2008**, *21*, 184.
2. Suslov, E.V. et.al., *Molecules* **2021**, *26*, 7539.
3. Можайцев, Е.С. и др. *Журнал органической химии* **2020**, *56*, 1768.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ КОМПЛЕКСА [Co(Ph₂PCH₂P(Ph)₂PPPPP(Ph)₂CH₂PPh₂)]BF₄ С ОБРАЗОВАНИЕМ НОВОЙ P-C СВЯЗИ

А. С. Иванов,^{1,2} Айрат М. Кучкаев,^{1,2} Айдар М. Кучкаев,^{1,2} А. В. Сухов,^{1,2} Д. Г. Яхваров^{1,2}

¹Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский федеральный университет, 420008
Казань, ул. Кремлевская, 18. E-mail: minandreybit@mail.ru

²Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный
центр РАН, 420088 Казань, ул. Академика Арбузова, 8

Металлокомплексная активация и трансформация белого фосфора представляет большой интерес в качестве экологической альтернативы получения фосфорорганических соединений, современные синтетические методы которых основаны на использовании высокотоксичных и коррозионоактивных реагентов, таких как Cl₂, PCl₃, PCl₅ и др. [1, 2]

В данной работе представлен метод электрохимически индуцированной функционализации комплекса [Co(Ph₂PCH₂P(Ph)₂PPPPP(Ph)₂CH₂PPh₂)]BF₄ (**1**). Методом ЦВА были исследованы электрохимические свойства комплекса **1**. Электровосстановление в присутствии CH₃I приводит к протеканию ЕС процесса между восстановленными формами комплекса **1** и CH₃I. Препаративное электровосстановление комплекса **1** в присутствии CH₃I позволило выделить продукт функционализации лиганда — метиленбис(метилдифенилфосфоний) диодид, образующийся в результате разрыва связей P-P полифосфорного лиганда и образования новых связей P-C. Реакция сопровождается процессом деметаллирования фосфорсодержащего лиганда с выделением свободного фосфорорганического продукта.

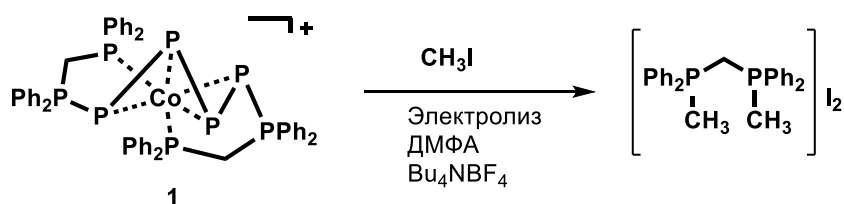


Рис. 1. Электровосстановление комплекса **1** в присутствии CH₃I

Список литературы:

1. Giusti, L.; Landaeta, V.R.; Vanni, M.; Kelly, J.A.; Wolf, R.; Caporali, M. *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *441*, 213927.
2. Hoidn C. M., Scott D. J., Wolf R. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 1886-1902.

Работа выполнена в рамках программы стратегического академического лидерства «Приоритет- 2030»

РЕАКЦИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО C-S И N-N СОЧЕТАНИЯ

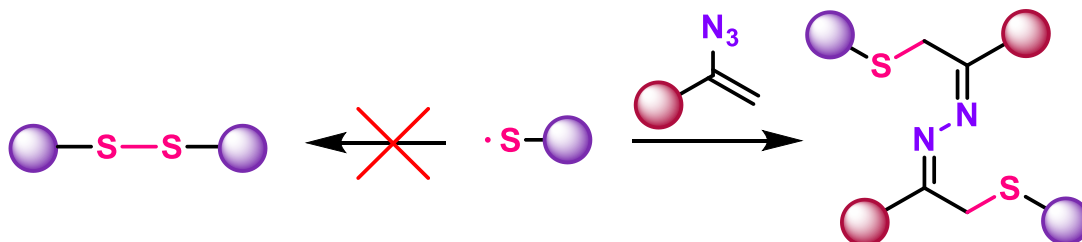
Ю. А. Иванов, М. М. Доронин, О. М. Мулина, А. О. Терентьев

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: derpio568@gmail.com

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеев

В последние десятилетия процессы окислительного сочетания активно используются для образования связей углерод-углерод и углерод-гетероатом. Они позволяют осуществлять реакции без предварительной функционализации исходных веществ, что увеличивает их атомную эффективность [1]. Окислительное C-S сочетание является практичным методом для синтеза различных сераорганических соединений. Поэтому изучение процессов окислительного C-S сочетания представляет большой интерес. Данные реакции в основном протекают с образованием S-центрированных радикалов, которые часто подвергаются димеризации и процессам переокисления [2]. Варьируя различные окислители, акцепторы и прекурсоры радикалов, можно тонко регулировать протекание целевой реакции, минуя побочные процессы. В качестве таких акцепторов свободных радикалов могут быть использованы винилазиды, которые в ходе перехвата радикалов претерпевают элиминирование молекулярного азота с образованием высокореакционноспособных иминильных радикалов [3].



Мы обнаружили процесс, в котором генерируются S-радикалы, а основная реакция идет через последовательное образование связей C-S и N-N. Данный процесс осуществляется за счет перехвата S-центрированных радикалов винилазидом при окислении Ce(IV).

Список литературы:

1. Lei, A.; Shi, W.; Liu, C.; Liu, W.; Zhang, H.; He, C. *Oxidative cross-coupling reactions*. **2016**.
2. Zheng Y.; Huang Y.; Xu X.-H. *Advanced Synthesis & Catalysis*. **2016**, 21, 3477-3481
3. Mulina O. M.; Ilovaisky A. I.; Parshin V. D.; Terent'ev A. O. *Advanced Synthesis & Catalysis*. **2020**, 4579-4654.

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ g-C₃N₄ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ КИСЛОРОДОМ В СРЕДЕ sc-CO₂

Е. А. Иванова,^{1,2} В. Г. Меркулов,^{1,2} М. Н. Жарков¹

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

119991 Москва, Ленинский просп. 47.

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

125047 Москва, Миусская площадь, д. 9. E-mail: elizaveta.an.ivanova@gmail.com

Сульфоксиды – ценные полупродукты тонкого органического синтеза, в том числе биологически активных соединений. Традиционно их получают окислением соответствующих сульфидов, что зачастую сопряжено с высокими температурами, металлическими катализаторами, избытком окислителя, и т.д. В данной работе мы предлагаем использовать доступный молекулярный O₂ в качестве окислителя для сокращения отходов, а также безопасный безметалльный гетерогенный катализатор – графитоподобный нитрид углерод (g-C₃N₄), на поверхности которого под действием видимого света происходит образование активной формы кислорода – анион-радикала (O₂^{•-}, супероксид), способной окислять атом сульфиды. Проведение процесса в сверхкритическом диоксиде углерода (sc-CO₂) делает его более эффективным за счет увеличения времени жизни O₂^{•-} и высокой концентрации растворенного молекулярного кислорода.

Эффективность предложенного подхода показана на примере окисления модельного сульфида – тианизол молекулярным кислородом в среде sc-CO₂ при различных значениях температуры и давления в присутствии частиц g-C₃N₄ при освещении видимым светом. Показано, что в оптимальных условиях за 4 ч конверсия тианизол достигает 80% (Схема 1).

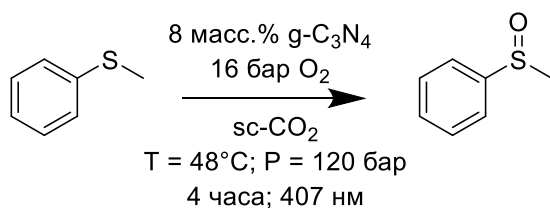


Схема 1. Фотоокисление тианизол

Методом сверхкритической сушки нами получены и исследованы фотокаталитические системы с иммобилизованным g-C₃N₄ в матрице силикатного аэрогеля – ультрапористого композитного материала. Использование данной системы позволило многократно использовать катализатор, исключая механические потерь частиц g-C₃N₄, тем самым делая процесс более эффективным и экологичным.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 23-73-00071.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ 3-АРИЛ-2'H,3H,4H- СПИРО[ФУРО[3,2-С]ПИРАН-2,5'-ПИРИМИДИН]-2',4,4',6'(1'H,3'H)- ТЕТРАОНОВ

В.М. Калашникова^{1,2}, М.Н. Элинсон², Ю.Е. Рыжкова²

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

125047 Москва, Миусская пл., д.9.

²Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: p.varvara2001@gmail.com

Производные 4-гидрокси-2H-пиран-2-онов отмечены как противоопухолевые агенты широкого спектра действия.

Спиробарбитураты широко используются в поиске лекарственных средств и являются ингибиторами ферментов MMP-13 и DHO дегидрогеназы.

Таким образом, соединения, включающие в себя фрагменты 2H-пиран-2-она и спиробарбитурата, представляют особый интерес для фармацевтической химии.

В настоящей работе была проведена мультикомпонентная электрокаталитическая трансформация арилальдегидов **1a-i**, N,N'-диметилбарбитуровой кислоты и 4-гидрокси-6-метил-2H-пиран-2-она в 3-арил-2'H,3H,4H-спиро[фуоро[3,2-с]пиран-2,5'-пиримидин]-2',4,4',6'(1'H,3'H)-тетраоны **2a-i** в метаноле в бездиафрагменном электролизере в присутствии йодида натрия в качестве медиатора при пропускания 2.8 F/моль электричества (Схема 1).

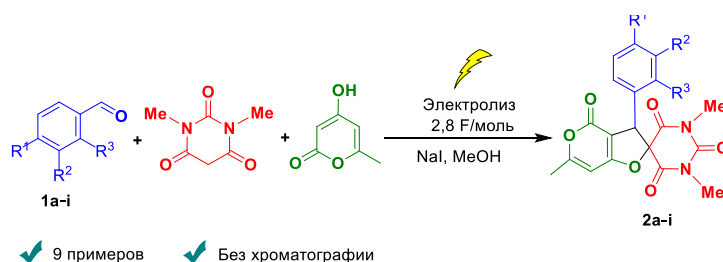


Схема 1. Электрокаталитический мультикомпонентный синтез спиро[фуоро[3,2-с]пиран-2,5'-пиримидинов] **2a-i**

Установлено, что предложенный процесс приводит к образованию замещенных целевых соединений **2a-i** с выходами 73-82%.

Была выполнена автоматизированная процедура молекулярного докинга для оценки биологической активности соединений **2a-i**. Как следует из результатов, все синтезированные соединения могут быть потенциально использованы для лечения нейродегенеративных заболеваний, рака молочной железы, а также проблем, связанных с мочевыводящими путями и сердечно-сосудистой системой.

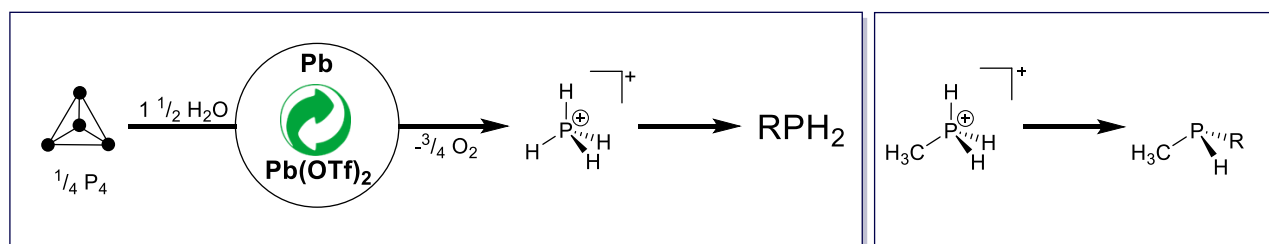
ТРАНСФОРМАЦИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО (БЕЛОГО) ФОСФОРА В МЕТИЛФОСФИНЫ И ФОСФОНИЕВЫЕ СОЛИ, ОТВЕЧАЮЩАЯ ПРИНЦИПАМ УСТОЙЧИВОГО РАЗВИТИЯ

А. О. Кантюков^{1,2}, З. Н. Гафуров¹, Д. Г. Яхваров^{1,2}

¹ Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, 420088 Казань, ул. Академика Арбузова 8. E-mail: kant.art@mail.ru

² Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский федеральный университет, 420008 Казань, ул. Кремлевская 18.

Фосфор является ключевым элементом в ряде биологических процессов и широко используется в различных отраслях промышленности. В наше время производство коммерчески полезных продуктов, содержащих фосфор, связано с получением либо хлорида фосфора (PCl_3), либо фосфина (PH_3) – крайне опасных соединений [1,2].



В данном исследовании рассмотрена трансформация элементного белого фосфора в фосфониевые соли и метилфосфины путём взаимодействия P_4 с радикалами водорода и дальнейшим протонированием трифторметансульфоновой кислотой или кватернизацией метилтрифлатом. Получаемые соли легко реагируют с водой с получением соответствующих фосфинов, а водный раствор, содержащий трифлат свинца, можно подвергнуть электролизу и регенерировать свинец и трифторметансульфоновую кислоту.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для поддержки ведущих научных школ Российской Федерации (проект № 4078.2022.1.3).

Список литературы:

1. Reichl, S.; Mädl, E.; Riedlberger, F.; Piesch, M.; Balázs, G.; Seidl, M.; Scheer, M. *Nat. Commun.* **2021**, 12, 5774.
2. Gafurov, Z.N.; Kagilev, A.A.; Kantjukov, A.O.; Sinyashin, O.G.; Yakhvarov, D.G. *Pure Appl. Chem.* **2019**, 91, 5, 797.

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ C-C СОЧЕТАНИЕ С УЧАСТИЕМ АЛКОКСИГИДРОПЕРОКСИДОВ

Д.Д. Карачёв^{1,2}, Д.И. Фоменков¹, К.В. Скокова¹, В.А. Виль¹, А.О. Терентьев^{1,2}

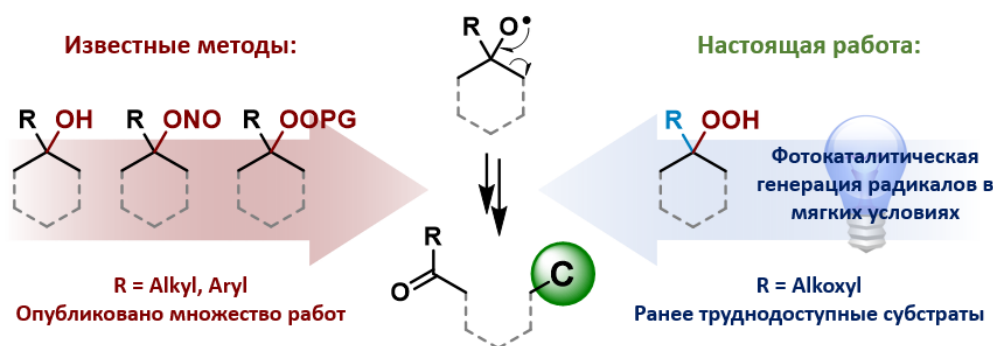
¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, ВХК РАН,
Москва, Россия

E-mail: lorpkarpov@yandex.ru

Селективная активация C(sp³)-C(sp³) связи представляет собой неочевидный подход к генерации активных частиц, участвующих в процессах сочетания. Эффективным инструментом для её осуществления являются алкоксильные радикалы, перегруппировки которых позволяют получать ранее труднодоступные структуры.

Ранее были разработаны методы, в которых алкоксильные радикалы генерируются из нитритов и спиртов [1]. Однако данные процессы осложнены низкой селективностью, образованием побочных радикалов или использованием сильных окислителей, что ограничивает их синтетический потенциал. При этом, существующие методы генерации алкоксильных радикалов из органических пероксидов применимы для узкого структурного ряда и чаще всего предполагают введение защитных групп.



В настоящей работе осуществлена фотокаталитическая генерация алкоксильных радикалов из алкоксигидропероксидов – соединений, ранее редко использовавшихся в аналогичных процессах ввиду их труднодоступности. Показано, что в результате перегруппировки алкоксильных радикалов образуются карбалкоксиалкильные радикалы. Они далее вступают в процесс C-C сочетания с образованием удаленно-функционализированных соединений.

Список литературы:

1. Murakami M., Ishida N. *Chem. Lett.* **2017**, 46, 1692.

СИНТЕЗ И ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ 2,4,5,6-ЗАМЕЩЕННЫХ-4,5-ДИГИДРО-1,2,4,5-ТЕТРАЗИН-3(2Н)-ОНОВ КАК АГЕНТОВ ДЛЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ

Е. С. Ковальская, П. В. Петунин

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050, Россия,
г. Томск, пр. Ленина, 30. E-mail: esk42@tpu.ru*

Актуальной задачей современной онкологии является создание кислородонезависимой фотодинамической терапии. Ее перспективным направлением стала концепция использования в качестве фотосенсибилизаторов органических соединений с лабильными связями, способных к фотоинициируемому гомолизу [1]. Такими соединениями являются исследуемые нами 2,4,5,6-замещенные-4,5-дигидро-1,2,4,5-тетразин-3(2Н)-оны, также называемые алкилвердазилами (AlkVZ), поскольку под действием света они способны генерировать два типа радикалов – стабильные вердазильные и высокоактивные алкильные.

Исследуемые нами ранее соединения демонстрировали высокий потенциал в качестве агентов для ФДТ [2], однако для достижения необходимых для фотосенсибилизатора свойств, таких как растворимость в биологических средах и способность к активации под действием длинноволнового излучения (650-850 нм), требовалась функционализация AlkVZ гидрофильными и хромофорными группами.

Эффективным методом решения задачи повышения водорастворимости стало введение в структуру AlkVZ углеводного фрагмента, которое позволило достичь нужной водорастворимости, при этом полученные соединения без облучения стабильны, а при облучении – цитотоксичны по отношению к клеткам рака [3].

В рамках решения второй задачи были получены соединения, модифицированные фрагментами нафталиена, флуорена и ксантена и сделаны выводы об эффективности данных хромофоров. На последнем этапе было определено наиболее выгодное положение хромофора в структуре рассматриваемых соединений и задан вектор дальнейшей работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 075-03-2021-287/6.

Список литературы:

1. Larue L. et al. ACS Appl. Bio Mater. 2021, 80, 2, 1330-1339.
2. Votkina D. E. et al. Mol. Pharm. 2022, 19, 1, 354–357.
3. Votkina D. E. et al. ChemMedChem. 2023, 18, 11 e202300026.

**ИЗМЕНЕНИЕ ЦИТОТОКСИЧНОСТИ АЛКОКСИАМИНОВ В РЕЗУЛЬТАТЕ
«БЛОКИРОВАНИЯ» КЛЮЧЕВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП**

Ю. А. Колесникова.

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет 634050, г. Томск,
пр. Ленина, 30*

E-mail: yak35@tpu.ru

Один из подходов современной противораковой медицины базируется на механизме окислительного стресса [1]. Гибель раковых клеток происходит в результате действия свободных радикалов, например, активных форм кислорода (АФК). В рамках кислородонезависимой терапии в качестве аналогов АФК предлагается использование активных алкильных радикалов, которые могут высвобождаться *in situ*, непосредственно в клетке, под действием внешних стимулов или нативных клеточных ферментов на вещество-предшественник.

В качестве прекурсоров активных алкильных радикалов в своё время был широко изучен класс веществ – алкоксиаминов. Эти уникальные по своим свойствам и структуре вещества уже не раз доказывали свою эффективность в области онкотерапии [2]. Однако главной проблемой остаётся неселективность действия.

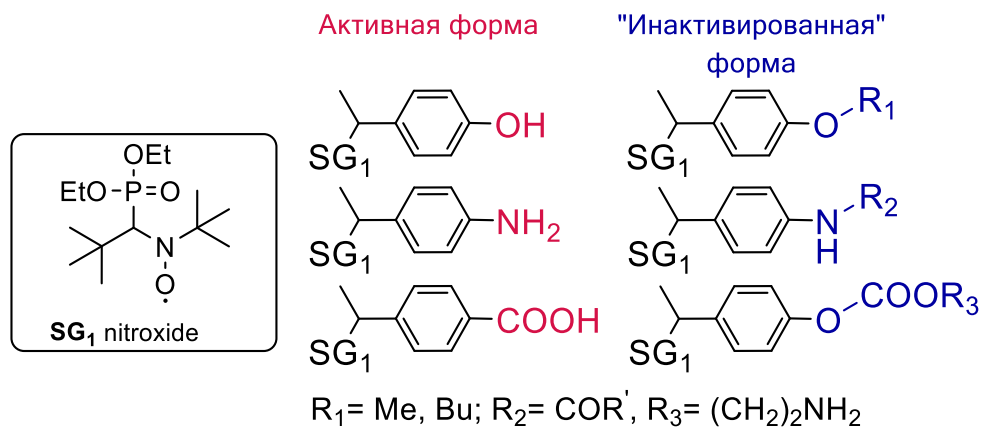


Схема 1. Структуры алкоксиаминов в активной и неактивной формах.

В рамках нашей работы рассматривалась трансформация ключевых функциональных групп в структуре алкоксиаминов как метод контроля биологической активности. Сравнительное исследование цитотоксичности проводилось на линиях клеток ЗТЗ-L1 и РС-3.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 22-73-00077, <https://rscf.ru/project/22-73-00077/>.

Список литературы:

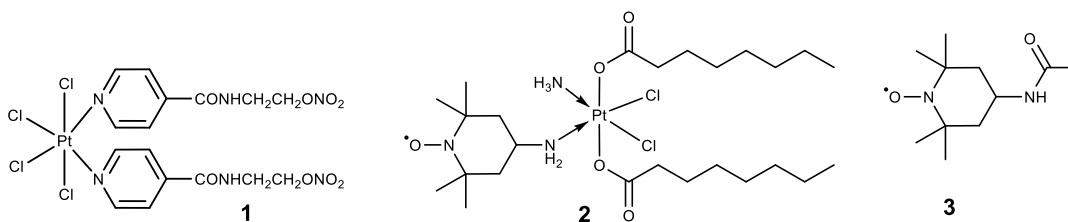
1. Trachootham D.; Alexandre J. & Huang P. *Nat. Rev. Drug. Discov.* 2009, 8, 579–591.
2. Popova, N.A., Sysoeva, G.M., Nikolin, V.P. *Bull. Exp. Biol. Med.* 2017, 164, 7, 61-65.

**ЭЛЕКТРОХИМИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ:
ОРГАНИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ Pt(IV) С ПРОТИВООПУХОЛЕВОЙ
АКТИВНОСТЬЮ, СОДЕРЖАЩИЕ РАДИКАЛЬНЫЕ И
ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИЕ ЛИГАНДЫ**

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

*ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, 142432 Российская Федерация,
Московская область, Черноголовка, просп. ак. Семенова, 1. E-mail: kurmaz@icp.ac.ru*

Методами циклической и квадратно-волновой вольтамперометрии исследованы свободные формы липофильных органических противоопухолевых комплексов Pt(IV) - *цис*-бис[(нитроксиэтил)изоникотинамид-N]-тетрахлороплатина(IV) **1** и *e*-амин-*d*-(4-амино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил)-*a,f*-бис(октаноато)-*b,c*-дихлороплатина(IV) **2** в DMSO и MeCN, а их солюбизированные формы – также в водных буферных растворах. Водорастворимые формы **1** и **2** были получены на основе амфифильных сополимеров *N*-винилпирролидона с диметакрилатом триэтиленгликоля, содержащих ответвления в боковых цепях [1, 2]. Для сравнения использовали 4-ацетиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил **3**, другие стабильные радикалы ряда ТЕМПО и цисплатин (Pt(NH₃)₂Cl₂). Показана высокая обратимость одноэлектронного окисления радикального фрагмента в **2** и радикалов ТЕМПО в MeCN, и частичная необратимость - в DMSO [1, 3], связанная с передачей O-атома на S-атом окисляемого субстрата – DMSO [3].



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

Список литературы:

1. Курмаз, С.В.; Сень, В.Д.; Куликов, А.В.; Конев, Д.В.; Курмаз, В.А. Балакина, А.А.; Терентьев, А.А. *Изв. Рос. Акад. Наук. Сер. хим.* **2019**, 68, 1769.
2. Kurmaz, S.V.; Fadeeva, N.V.; Fedorov, B.S.; Kozub, G.I.; Emel'yanova, N.S.; Kurmaz, V.A.; Manzhos, R.A.; Balakina, A.A.; Terentyev, A.A. *Mendeleev Commun.* **2020**, 30, 22.
3. 3. Sen, V. D.; Golubev, V. A.; Shilov, G., V.; Chernyak, A., V.; Kurmaz, V. A.; Luzhkov, V. B. *J. Org. Chem.* **2021**, 86, 3176.

**НОВЫЙ ЛИПОФИЛЬНЫЙ N-ГИДРОКСИИМИД: ПЕРСПЕКТИВНЫЙ КАТАЛИЗАТОР
ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ АЛКИЛАРЕНОВ**

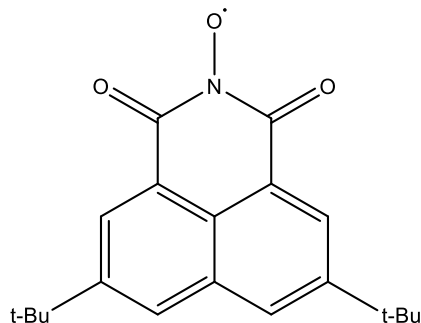
А.Д. Кутыков, Е.Р. Лопатьева, И.Б. Крылов, А.О. Терентьев

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: kutikov984@gmail.com

В настоящее время актуальна тема разработки новых N-гидроксиимидов, широко применяющихся в качестве органокатализаторов и реагентов для окислительного сочетания. Недостатком N-гидроксиимидов является плохая растворимость в низкополярных растворителях и низкое значение энергии связи NO-H. Поэтому целью данной работы было изучение свойств нового радикала и его прекурсора N-гидроксиимида, лишенного данных недостатков. За основу был взят N-гидроксинафталимид (NHNI), обладающий наиболее высокой энергией связи NO-H.

Мною был предложен синтез липофильного производного NHNI путем введения трет-бутильных липофильных заместителей и проведено изучение способности синтезированного N-гидроксиимида быть предшественником N-окисльных радикалов с помощью ЭПР-спектроскопии. Полученный радикал оказался более стабильным, чем незамещенный нафталимид-N-оксил :



Растворимость прекурсора радикала в CH_2Cl_2 оказалась в 50 раз больше, чем у N-гидроксинафталимида (NHPI). Также энергии связи NO-H у синтезированного N-гидроксиимида оказалась выше, чем у каталитически активных липофильных производных NHPI, что делает его перспективным катализатором жидкофазного окисления алкиларенов

Список литературы:

1. Lopat'eva, E.R.; Kutikov, A.D.; Krylov, I.B.; Terent'ev, A.O. *Molbank*. **2023**, 2023, M1543.

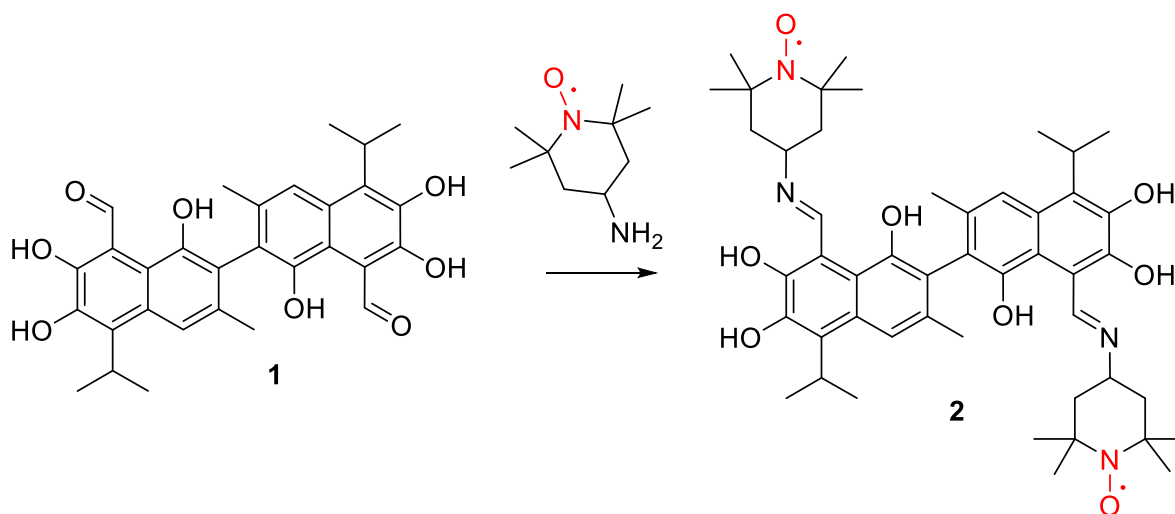
СИНТЕЗ СПИН-МЕЧЕНОГО ПРОИЗВОДНОГО ГОССИПОЛА

М. М. Краюшкин, В. Н. Яровенко, А. В. Степанов, Е. В. Третьяков

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Госсипол — 2,2'-бис(1,6,7-тригидрокси-5-изопропил-3-метил-8-формилнафталин) **1**, многотоннажный отход при обработке хлопчатника, обладает широким спектром биологической активности. На основе госсипола и его производных создано и к настоящему времени зарегистрировано несколько лекарственных препаратов [1]. В публикации [2] нами представлено взаимодействие госсипола с тиогидразидами оксаминовых кислот, трансформация продуктов которого может привести к синтезу веществ с высокой биоактивностью [3]. С целью расширения прикладного потенциала госсипола получено и полностью охарактеризовано парамагнитное производное госсипола – бирадикал **2**. Последний был синтезирован с хорошими выходами путем взаимодействия госсипола **1** с двумя молекулами 4-амино-TEMPO.



В докладе обсуждаются магнитные, антиоксидантные свойства полученного продукта и перспективы синтеза комплексов парамагнитных ионов металлов с бирадикалом **2** [4].

Список литературы:

1. Liu, Y.; Wang, L.; Zhao, L.; Zhang, Y. *Nat. Prod. Rep.* **2022**, 39, 128.
2. Степанов, А. В.; Яровенко, В. Н.; Краюшкин, М. М. *Изв. РАН, Сер. Хим.* **2023**, 72, № 11, в печати.
3. RU 2 400 471 C1, (2010 Бюл. № 27); RU 2 402 531 C2, (2010 Бюл. № 30); RU 2 447 066 C2, (2012 Бюл. № 10).
4. Третьяков, Е. В.; Овчаренко, В. И.; Терентьев, А. О.; Крылов, И. Б.; Магдесиева, Т. В.; Мажукин, Д. Г.; Грицан, Н. П. *Успехи химии* **2022**, 91, RCR5025.

АНИОН-РАДИКАЛ [1,2,5]СЕЛЕНАДИАЗОЛО[3,4-*b*]ПИРАЗИНА

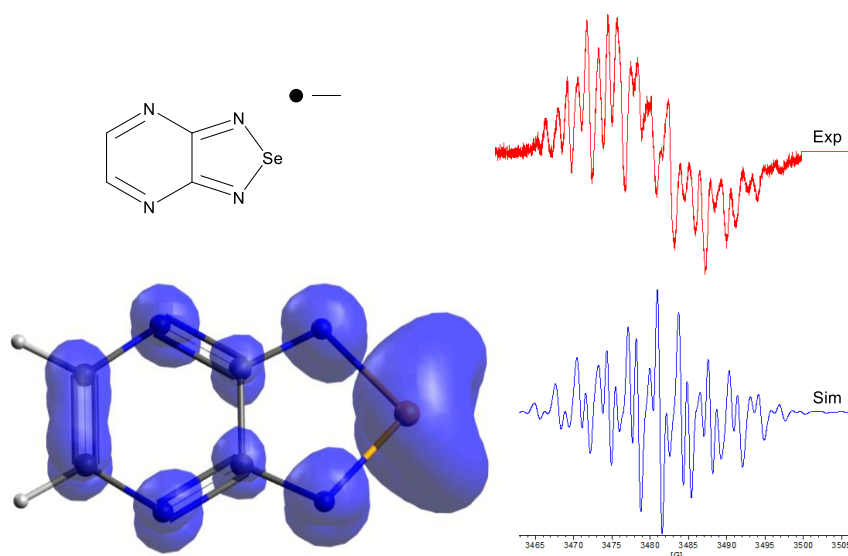
А.В.Лалов, Л.С. Константинова, О.А. Ракитин

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Халькоген-азотные гетероциклы, обладающие положительным электронным сродством являются удобными предшественниками для термодинамически устойчивых анион-радикалов, которые могут быть использованы для получения магнитных функциональных материалов [1]. [1,2,5]Селенадиазол[3,4-*b*]пиразиновые системы исследованы в этом направлении слабо [2].

Впервые переносом электрона из гидроксил-аниона [3] в среде ДМФА, был получен устойчивый радикал [1,2,5]селенадиазол[3,4-*b*]пиразина, строение которого было подтверждено спектром ЭПР и расчетом А-тензора методом функционала плотности (ФП) DKN2/PBE0/def2-TZVPP.



Как было показано ранее, для корректного описания высокоррелированных систем, недостаточно применения метода ФП, в котором используют одноэлектронную волновую функцию. Поэтому для расчета распределения спиновой плотности радикала [1,2,5]селенадиазол[3,4-*b*]пиразина нами был проведен расчет методом CASSCF/DLPNO-NEVPT2/def2-TZVPP (см. Рисунок). Как можно видеть, спиновая плотность распределена по всем атомам бициклической системы с поляризацией в сторону атома селена, на котором наблюдается ее максимальная локализация.

Список литературы:

1. A. V. Lonchakov, O. A. Rakitin, N. P. Gritsan, A. V. Zibarev, *Molecules* **2013**, *18*, 9850.
2. L. S. Konstantinova, I. E. Bobkova, et al, *Eur. J. Org. Chem.*, 2015, 5585.
3. G. V. Fomin, L. A. Blyumenfel'd, V. I. Sukhorukov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **1964**, *157*, 819.

ВЫСОКОДЕЛОКАЛИЗОВАННЫЙ АНИОН-РАДИКАЛ АЦЕНАФТО[1,2-*b*][1,2,5]СЕЛЕНАДИАЗОЛО[3,4-*e*]ПИРАЗИНА

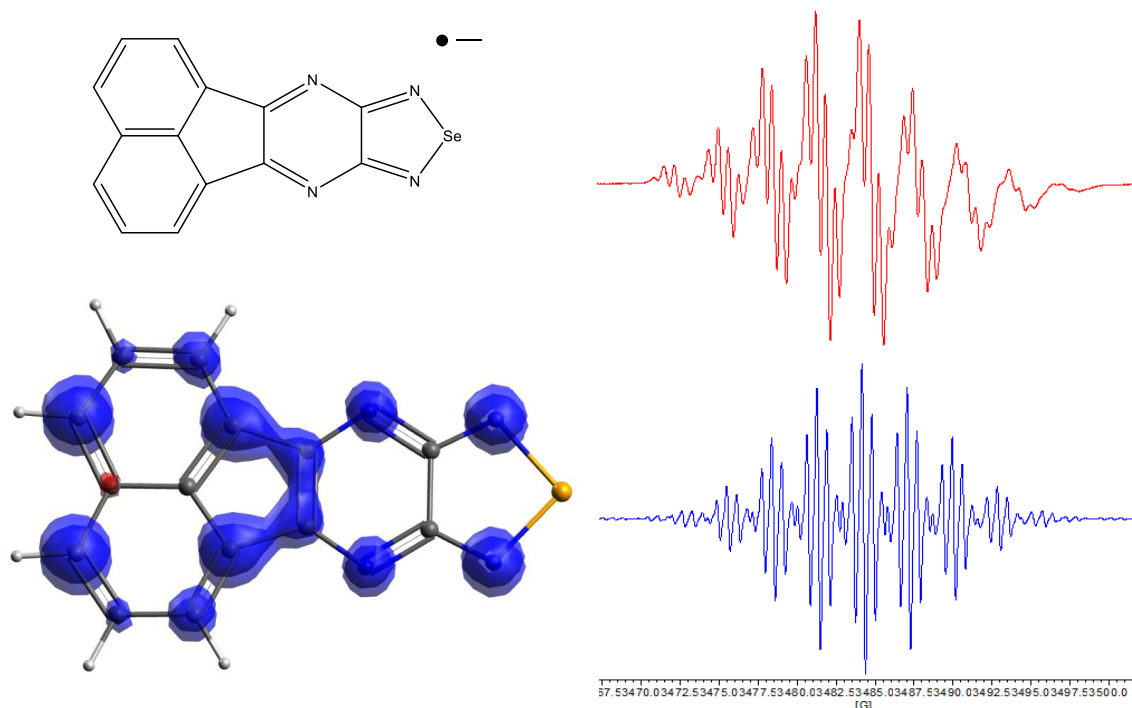
А.В.Лалов, Л.С. Константинова, О.А. Ракитин

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Сочлененные плоские полициклические системы, содержащие чередующиеся кратные связи, неспаренный электрон и несколько гетероатомов, как правило, азота и халькогена, в последние годы привлекают внимание как с точки зрения теоретической химии, так и с точки зрения построения перспективных магнитных материалов [1,2].

Переносом электрона из гидроксил-аниона в среде ДМФА, был получен устойчивый радикал аценафто[1,2-*b*][1,2,5]селенадиазоло[3,4-*e*]пиразина, строение которого было подтверждено регистрацией спектра ЭПР и расчетом А-тензора методом функционала плотности DKH2/PBE0/def2-TZVPP. Спиновая плотность рассчитана методом CASSCF/DLPNO-NEVPT2/def2-TZVPP.



Экспериментальные и расчетные данные показали высокую делокализацию спиновой плотности по всей полициклической системе.

Список литературы:

1. A. V. Lonchakov, O. A. Rakitin, N. P. Gritsan, A. V. Zibarev, *Molecules* **2013**, *18*, 9850.
2. V. I. Ovcharenko, A. B. Sheremetev et al, *Mendeleev Commun.*, **2021**, *31*, 784.
3. L.S. Konstantinova et al, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 5585.

III Всероссийская конференция им. академика В.И. Овчаренко "Органические радикалы и органическая электрохимия: фундаментальные и прикладные аспекты",
13 – 15 ноября 2023, ИОХ РАН, г. Москва

АНИОН-РАДИКАЛЫ СЕРА- И СЕЛЕНСОДЕРЖАЩИХ АНАЛОГОВ

4Н,8Н-БИС([1,2,5]ОКСАДИАЗОЛО)[3,4-*b*:3',4'-*e*]ПИРАЗИНА

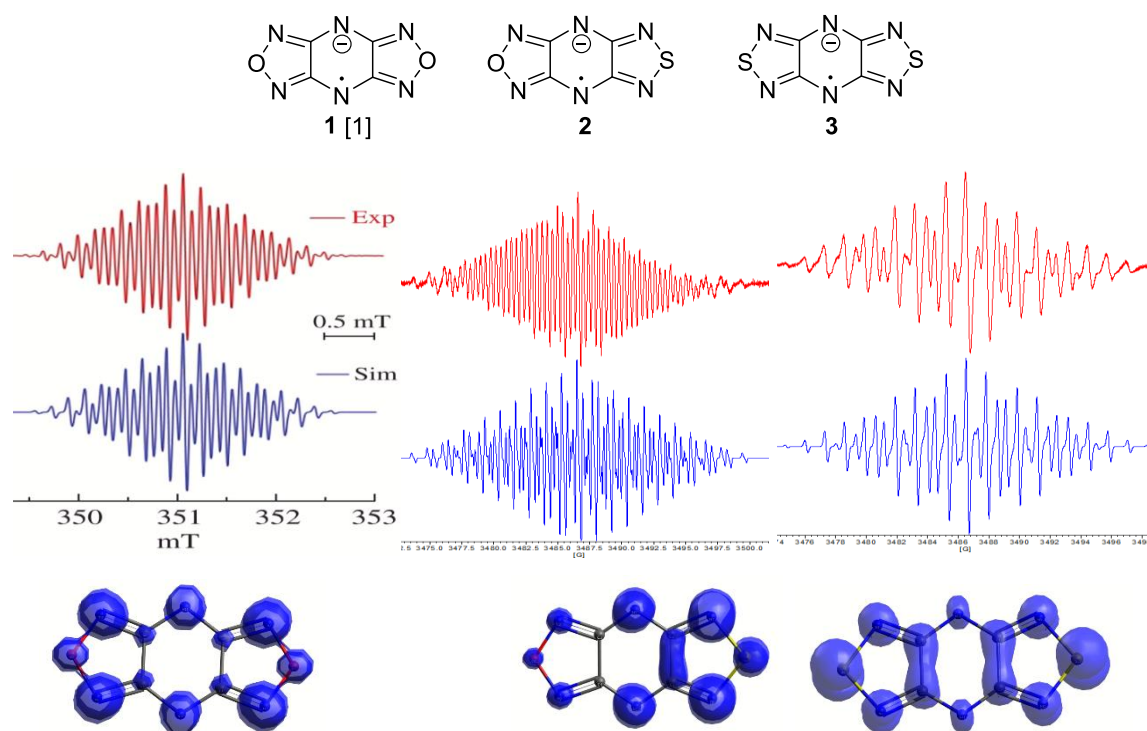
А.В.Лалов, Л.С. Константинова, О.А. Ракитин

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Ароматические, персистентные, малые, полициклические, полиазотистые молекулы, содержащие атомы халькогена (серы или селена), заряд и неспаренный электрон, являются удачной моделью как для теоретических, так и для экспериментальных исследований [1].

По методике, аналогичной получению анион-радикала **1** [2], нами были получены анион-радикалы 4Н,8Н-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*][1,2,5]тиадиазоло[3,4-*e*]пиразина **2** и 4Н,8Н-бис([1,2,5]тиадиазоло)[3,4-*b*:3',4'-*e*]пиразина **3**, строение которых было подтверждено регистрацией спектров ЭПР и расчетом А-тензора методом DKH2/PBE0/def2-TZVPP.



Расчет распределения спиновой плотности был проведен методом CASSCF/DLPNO-NEVPT2/def2-TZVPP (см. Рисунок). Как можно видеть, спиновая плотность делокализована по всем атомам трициклической системы и характер ее распределения значительно изменяется при введении в цикл гетероатома, достигая максимума в случае **3**, иллюстрируя порядок увеличения ароматичности [1].

Список литературы:

1. A. V. Lalov, M. P. Egorov, R. R. Aysin, *Mendeleev Commun.*, **2022**, 32, 732

ДВУМЕРНЫЕ ГИБРИДНЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ НАНОЛИСТОВ ОКСИДА ГРАФЕНА И СОЛИ СПИН-ПЕРЕМЕННОГО КОМПЛЕКСА $[\text{Et}_4\text{N}]^+[\text{}^{57}\text{Fe}(\text{5Cl-thsa})_2]^-$.

Н.Г. Спицына, М.А. Благов, Н.Н. Дремова, М.В. Жидков, Н.С. Ованесян, А.С. Лобач.

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН

142432 Черногловка, проспект Семенова 1, E-mail: lobach@icp.ac.ru

Синтез пленок посредством нековалентных взаимодействий между нанолитами оксида графена (ОГ) и соли спин-переменного комплекса $[\text{Et}_4\text{N}]^+[\text{}^{57}\text{Fe}(\text{5Cl-thsa})_2]^-$ (**1***) (Рис.1) имеет важные преимущества, такие как высокие выходы, простые способы синтеза, сохранение основных свойств каждого компонента, а также защитные свойства графеновых покрытий [1]. Отдельно стоящие пленки ОГ и гибрида ОГ-**1*** слоистой структуры толщиной ~15, ~50 мкм и диаметром ~ 2 см были изготовлены методом вакуумной фильтрации ацетонитрильных дисперсий.

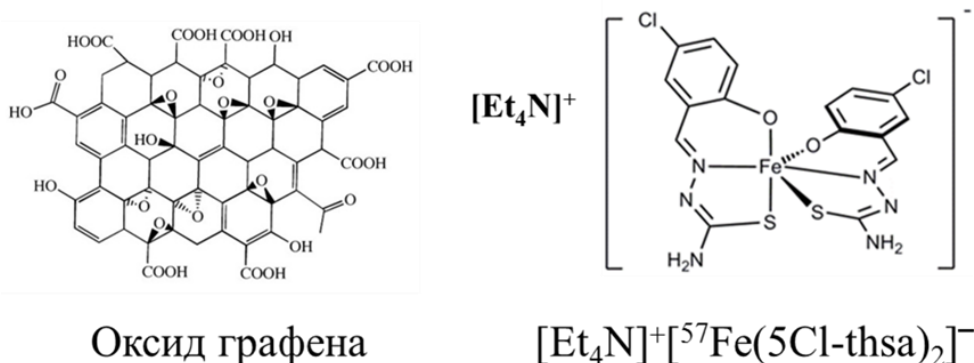


Рис.1 Структура ОГ и комплекса **1***.

Сравнительные исследования ОГ и гибридных пленок были проведены методами ИК, КР и мёссбауэровской спектроскопии. Морфология пленок и элементный анализ были проведены методами СЭМ и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Структурные характеристики пленок изучены методом РФА.

Проведенное исследование показало, что комплекс равномерно распределен в изготовленной пленке гибрида, которая сохраняет его спин-переменные свойства.

Работа выполнена по теме Гос.задания, № гос. Регистрации: АААА-А19-119092390079-8, АААА-А19-119032690060-9 с использованием оборудования ЦКП ФИЦ ПХФ и МС.

Список литературы: 1. N.G. Spitsyna, M. A. Blagov, V. A. Lazarenko, et all. *Inorganic Chemistry* **2021**, V.60, N 23, p. 17462-17479 doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c01821

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ ЦИНКА НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ КВЕРЦЕТИНА В СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ

А.Г. Лысенко, К.И. Орлова, А.А. Фенин

*ФГБОУ ВО Российский химико-технологический Университет имени Д.И. Менделеева
125047 Москва, Миусская площадь, д.9, стр.1 E-mail: lysenko.nastasia@yandex.ru*

Свободные радикалы выступают в роли активных окислителей, повреждая различные соединения. Они вырабатываются и в организме в результате клеточного обмена. При нормальном функционировании антиоксидантной системы, их избыточное количество нейтрализуется. При нарушении функционирования избыточное количество приводит к старению, а также к появлению онкологии.

Флавоноиды и их металлокомплексы способны ингибировать свободнорадикальные процессы. Антирадикальную активность исследовали по отношению к супероксидному анион-радикалу и метильному радикалу, которые получали путем облучения водно-органических систем.

Для определения состава образующегося комплекса кверцетина с цинком использовали метод спектрофотометрии. При эквимольных соотношениях кверцетина и цинка в растворе преобладает комплекс состава 2:1, при 30-ти кратном избытке ионов цинка будет преобладать комплекс состава 1:1 и свободный кверцетин.

В ходе исследования реакционной способности кверцетина и его комплекса с цинком по отношению к метильному радикалу были получены следующие константы скоростей: для кверцетина $(2.06 \pm 0.58) \cdot 10^6$ л·моль⁻¹·с⁻¹; для комплекса состава 2:1 $(2.51 \pm 0.82) \cdot 10^6$ л·моль⁻¹·с⁻¹; для комплекса состава 1:1 $(4.67 \pm 0.82) \cdot 10^6$ л·моль⁻¹·с⁻¹. Таким образом, ионы цинка повышают антирадикальную активность кверцетина по отношению к метильному радикалу.

В водно-спиртовом растворе выход перекиси водорода составил 1.5 мол/100эВ, при добавлении кверцетина выход увеличился и составил 1.7 мол/100 эВ, что говорит о том, что кверцетин проявляет восстановительную активность. В случае металлокомплекса кверцетина и цинка состава 2:1 и 1:1 были получены следующие выходы 0.9 мол/100 эВ и 1.4 мол/100эВ, что говорит о том, что металлокомплекс проявляет окислительную способность по отношению к супероксидному анион радикалу. Реакционная способность по отношению к супероксидному анион-радикалу у комплекса состава 2:1, по-видимому, выше, а для комплекса состава 1:1 ниже, чем для кверцетина.

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛИ(ТИОНИНА) КАК ЭФФЕКТИВНОГО ПЕРЕНОСЧИКА
ЭЛЕКТРОНОВ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В БИОСЕНСОРНЫХ АНАЛИЗАТОРАХ**

А.С. Медведева, А.С. Харькова

Тульский государственный университет

300012, Тула, ул. Фридриха Энгельса, д. 157 E-mail: ilyuhina.nastya@mail.ru

В области создания электрохимических сенсоров редокс-активные или проводящие полимеры могут использоваться в качестве иммобилизующей матрицы для биологического материала. Редокс-активные полимеры обычно превосходят классические медиаторные системы по стабильности и скорости переноса электронов, так как нет необходимости в физическом перемещении заряженной частицы между электродом и биоматериалом [1]. В виду устойчивости к воздействию окружающей среды, высокой проводимости и биосовместимости поли(тионин) успешно применялся в конструкции биосенсоров для определения для определения глюкозы и мочевой кислоты [2].

С целью практического использования систем «микроорганизм - проводящий полимер» важно изучение как электрохимических аспектов переноса электронов на электрод ($k_{\text{гетр}}$), так и особенностей взаимодействия проводящего полимера с микроорганизмами ($k_{\text{вз}}$). В качестве модельного микроорганизма выбран штамм солетолерантных дрожжей *Blastobotrys adeninivorans* ВКМ Y-2677 (*B. adeninivorans*). Все электрохимические характеристики проводящей системы исследовали методами циклической вольтамперометрии и импедансной спектроскопии. На основании анализа импедансной спектроскопии было выявлено, что модификация чистого графитового электрода поли(тионином), приводит к значительному снижению сопротивления переноса электронов ($R_{\text{ct}} = 1900$ кОм для немодифицированного электрода; $R_{\text{ct}} = 202$ кОм для модифицированного электрода поли(тионином)). Следует отметить, что редокс-активный полимер «поли(тионин) превосходит классические медиаторные системы по переносу электронов на электрод ($k_{\text{гетр}} = 0,048 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$) и особенностям взаимодействия проводящего полимера с микроорганизмами *B. adeninivorans* ($k_{\text{вз}} = 0,00651 \text{ дм}^3/(\text{г} \cdot \text{с})$)).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 23-73-01220. <https://rscf.ru/project/23-73-01220/>.

Список литературы:

1. Madalina M. Barsan, M. Emilia Ghica, Analytica Chimica Acta, **2015**, 881.
2. H. Yang et al., Talanta, **2021**, 224, 121816.

КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ НИКЕЛЕВОЙ ПОДГРУППЫ

С РЕДОКС-АКТИВНЫМ ННС-ЛИГАНДОМ:

СВОЙСТВА, СТРУКТУРА И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ

И.К. Михайлов,^{1,2} З.Н. Гафуров,¹ А.А. Кагилев,^{1,2} Г.А. Гурина,³ В.И. Морозов,¹ Д.Г.

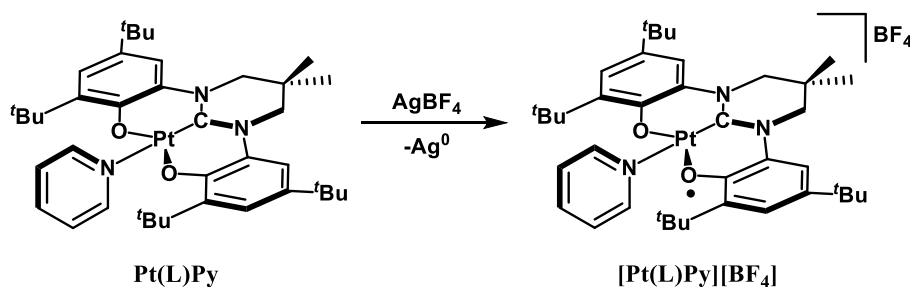
Яхваров^{1,2}

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, 420088 Казань, ул. Академика Арбузова, 8. E-mail: tiimhailovilya@gmail.com

²Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский федеральный университет, 420008 Казань, ул. Кремлевская, 18.

³Институт металлоорганической химии РАН, 603950 Нижний Новгород, ул. Тropicина, 49.

Особенностью комплексов с редокс-активными лигандами является активное участие редокс-орбиталей лиганда, неучастие или слабое участие редокс-орбиталей металла в химических и физических превращениях, обусловленных взаимодействием неспаренных электронов, что позволяет использовать их как интермедиаты в электрокатализе [1].



В работе представлены результаты исследования влияния лиганда на редокс-свойства комплексов металлов подгруппы никеля M(L)Py ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$). Изучены электрохимические свойства данных комплексов. Электронная структура катион-радикальной формы $[\text{Pt(L)Py}][\text{BF}_4]$ определена комбинированной УФ-, ЭПР-спектроскопией, рентгеновской дифракцией и DFT-расчетами, которые указывают на образование феноксил-радикальных комплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для поддержки ведущих научных школ Российской Федерации (проект № 4078.2022.1.3).

Список литературы:

1. Mikhailov, I.K., Gafurov, Z.N.; Kagilev, A.A.; Kantyukov, A.O.; Morozov, V.I.; Gurina, G.A.; Sakharov, I.F.; Yakhvarov, D.G. et al. *Catalysts*, **2023**, *13*, 1291.

МЕДЬ-КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ

ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ ЕНОЛАЦЕТАТОВ

Ф. К. Монин,¹ А. С. Будников,¹ И. Б. Крылов,¹ А. О. Терентьев¹

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

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: fedor.k.monin@gmail.com

Развитие методов окислительной функционализации является одним из основных направлений в современном органическом синтезе. Подобные процессы делают возможным введение целевых функциональных групп в одну стадию, что увеличивает атомную эффективность и уменьшает количество отходов.

Среди реакций окислительного сочетания, широко исследованы реакции C–C сочетания, тогда как реакции C–P сочетания остаются до сих пор мало изученными. [1] Реакции с образованием связи C–P позволяют получать фосфорорганические соединения, являющиеся важными промежуточными продуктами для синтеза многих биологически активных соединений и природных соединений. Среди них β -кетофосфонаты имеют особое значение, поскольку широко применяются в синтезе α,β -непредельных карбонильных соединений, [2] гетероциклов, хиральных β -амино- и β -гидроксифосфоновых кислот, [3] а также используются в качестве комплексонов переходных металлов.

В настоящей работе предложен новый метод синтеза β -кетофосфонатов, заключающийся в окислительном фосфорилировании енолацетатов в присутствии каталитических количеств соли меди (II). Преимущество предложенного подхода заключается в мягких условиях проведения реакции и доступности исходных енолацетатов, которые могут быть легко получены из соответствующих карбонильных соединений.

Список литературы:

1. Hore S., Singh R. P. Phosphorylation of arenes, heteroarenes, alkenes, carbonyls and imines by dehydrogenative cross-coupling of P (O)–H and P (R)–H //Organic & Biomolecular Chemistry. – 2022. – Т. 20. – №. 3. – С. 498-537.
2. Wadsworth W. S., Emmons W. D. The utility of phosphonate carbanions in olefin synthesis //Journal of the American Chemical Society. – 1961. – Т. 83. – №. 7. – С. 1733-1738.
3. Chavez M. A. et al. Highly Enantioselective Hydrogenation of β -Acyloxy and β -Acylamino α, β -Unsaturated Phosphonates Catalyzed by Rhodium Phosphane-Phosphite Complexes //Advanced Synthesis & Catalysis. – 2011. – Т. 353. – №. 14-15. – С. 2775-2794.

ИЗМЕНЕНИЕ ВАЛЕНТНОСТИ АЛЮМИНИЯ В КОМПОЗИЦИЯХ С ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ В УСЛОВИЯХ ПЛАСТИЧЕСКОГО ТЕЧЕНИЯ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ И СДВИГОВЫХ ДЕФОРМАЦИЙ

А. В. Рыжакова^а, В. Б. Вольева^а, М. Н. Овсянникова^а, В. А. Жорин^б

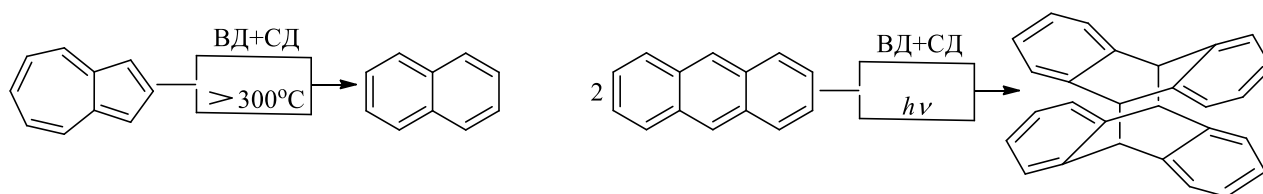
^аФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

119334 Москва, ул. Косыгина, 4. E-mail: violetta.voleva@gmail.com

^бФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

119991 Москва, ул. Косыгина 4

Алюминий в бинарных композициях с антраценом и азуленом в условиях пластического течения под воздействием высокого давления (10-20 МПа) и сдвиговых деформаций (ВД+СД) на поворотных наковальнях Бриджмена (угол поворота 100°) образует дисперсии, которые в поле постоянного магнита проявляют свойства ферромагнетиков – притягиваются магнитом. В основном состоянии атом Al одновалентен с заполнением высших молекулярных орбиталей $3s^2 3p^1$. С энергией 83 ккал/грамм-атом возможен переход Al в возбужденное трехвалентное состояние $3s^1 3p^2$ Al (III) [1]. Очевидно, что условия ВД+СД обеспечивают энергию такого перехода. Естественно поэтому связать наблюдаемые магнитные эффекты с образованием Al (III). По-видимому, с участием Al (III) происходят превращения органических компонентов композиций – образование 9',9',10',10'-диантрацена - фотодимера, в обычных условиях образующегося при УФ-облучении, а также изомеризация азулена в нафталин, что в обычных условиях происходит при температурах выше 300°C.



Обнаружено также, что изоэлектронный с алюминием сосед по третьей группе элементов галлий, способен изменять валентность с переходом $4s^2 4p^1 \longrightarrow 4s^1 4p^2$. Об этом свидетельствует ферромагнетизм дисперсии, полученной из композиции Ga+антрацен в условиях ВД+СД.

Список литературы:

1. Некрасов Б.В. Основы общей химии т. II. М.: Химия, 1973.

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НИКЕЛЬОРГАНИЧЕСКИХ
СИГМА-КОМПЛЕКСОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ПРОЦЕССЕ
ОБРАЗОВАНИЯ СВЯЗИ ФОСФОР–УГЛЕРОД**

И.Ф. Сахапов,¹ А.А. Загидуллин,¹ З.Н. Гафуров,¹ Д.Г. Яхваров^{1,2}

¹*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, 420088 Казань, ул. Академика Арбузова, 8. E-mail: al-kagilev@mail.ru*

²*Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский федеральный университет, 420008 Казань, ул. Кремлевская, 18.*

Использование никельорганических сигма-комплексов в реакциях образования связи Р–С является перспективным «зеленым» методом синтеза фосфорорганических соединений, которые широко используются в катализе и биохимии [1]. В качестве партнеров кросс-сочетания для образования фосфорорганических соединений традиционно используются различные производные фосфора, содержащие элементный (белый и красный фосфор), Р(III) (РН₃; первичные, вторичные и третичные фосфины; хлориды фосфина) и соединения Р(V) (диалкилфосфиты; вторичные оксиды фосфина). Однако описанные методы, как правило, основаны на жестких условиях, использовании дорогостоящих и легковоспламеняющихся реагентов и часто связаны с ограниченным кругом субстратов, низкими выходами и образованием различных нежелательных, а иногда и опасных побочных продуктов. В настоящей работе изучена реакционная способность электрохимически синтезированных никельорганических комплексов типа [NiBr(Aryl)(bpy)], где Aryl = 2,4,6-триметилфенил (Mes), 2,3,5, 6-тетраметилфенил (Tmp), 2,4,6-триизопропилфенил (Tipp), 2,4,6-трициклогексилфенил (Tchr), bpy = 2,2'-бипиридин, по отношению к 3,4,5-трифенил-1,2-дифосфациклопентадиениду. Установлено, что это взаимодействие приводит к образованию недоступных ранее 1-арил-1,2-дифосфолов за счет образования новой связи Р–С путем переноса ароматического фрагмента комплекса на один из атомов фосфора 1,2-дифосфолида.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для поддержки ведущих научных школ Российской Федерации (проект № 4078.2022.1.3).

Список литературы:

1. Zagidullin, A.A.; Sakhapov, I.F.; Miluykov, V.A.; Yakhvarov, D.G. *Molecules* **2021**, 26, 5283.

ПЕРОКСИДИРОВАНИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ СН-КИСЛОТ

ТРЕТ-БУТИЛГИДРОПЕРОКСИДОМ В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ

ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

П.Ю. Сердюченко^{1,2}, О.В. Битюков^{1,2}, В.А. Виль¹, А.О. Терентьев^{1,2}

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

119991 Москва, Ленинский просп. 47.

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

125047 Москва, Миусская пл. 9.

E-mail: mr.pavelser@mail.ru

На сегодняшний день органические пероксиды являются важной частью химической индустрии. Представители данного класса соединений широко используются в полимерной промышленности в качестве инициаторов радикальной полимеризации, в медицинской и агрохимии, как действующие вещества противопаразитарных, противомаларийных и фунгицидных препаратов [1]. Из этого следует, что поиск и разработка методов селективного синтеза новых классов органических пероксидов является актуальным направлением.

Настоящая работа посвящена изучению процесса присоединения *трет*-бутилперокси фрагмента к различным циклическим СН-кислотам (схема 1) и является продолжением исследования коллектива лаборатории №13 по теме: пероксидирование производных β-дикарбонильных соединений. Было установлено, что соли Co (II), Fe(III), Mn(III), Cu(II) способны катализировать данную реакцию. Разработанный метод позволил получить широкий ряд пероксидов из замещённых (алкил/арил) циклических СН-кислот.

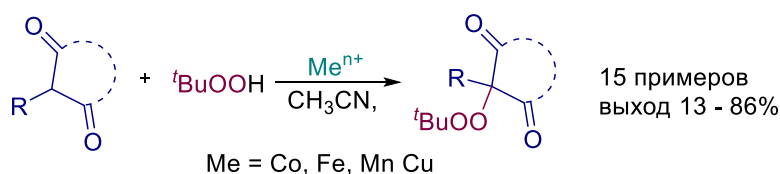


Схема 1. Пероксидирование циклических СН-кислот

трет-бутилгидропероксидом катализируемое солями Co(II), Fe(III), Mn(III), Cu(II).

Актуальность работы подкреплена возможностью получить вещества с потенциальными прикладными свойствами. Производные 4-гидрокси-2(5*H*)-фуранононов, используются, как активные вещества в лекарственных и агрохимических препаратах, а введение перокси фрагмента в перспективе может расширить область применения [2].

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

Список литературы:

1. Wood; Lewis. Modern Plastics, **1974**, 51, 7, 69 – 71.
2. Zografos A., Georgiadis D. Synthesis, **2006**, 19, 3157-3188

ДИФТОРПРОИЗВОДНЫЕ ДИФЕНИЛ-ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗО[е][1,2,4]ТРИАЗИНИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

А. А. Серых^{1,2}, Д. А. Гуляев¹, М. А. Сыроешкин¹, Е. В. Третьяков¹

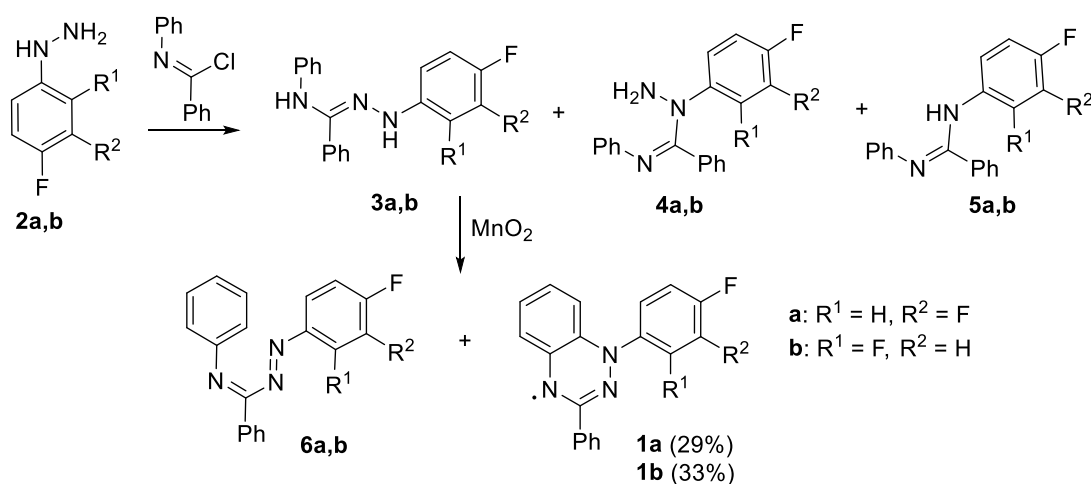
¹Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47.

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

125047 Москва, Миусская пл., 9. E-mail: andreyser200@mail.ru

Бензо[е][1,2,4]триазинильные радикалы (радикалы Блаттера) обладают высокой термической устойчивостью, в связи с чем они находят широкое применение в различных сферах, в том числе в области молекулярного дизайна магнитных материалов, магнитно-активных сенсоров, а также кубитов для квантовых вычислений [1]. С целью выявления корреляций структура-свойство в ряду фторированных производных радикалов Блаттера синтезированы новые парамагнетики: 1-(3,4-дифторфенил)- **1a** и 1-(2,4-дифторфенил)-3-фенил-1,4-дигидробензо[е][1,2,4]триазин-4-ил **1b** [2].



Радикалы **1a,b** стабильны на воздухе, они окисляются и восстанавливаются химически и электрохимически обратимо. Кристаллическая структура **1a** образована упаковкой стопок, состоящих из чередующихся centrosymmetrical димеров, в **1b**, напротив, такие стопки однородны. В обоих радикалах внутри стопок имеются короткие расстояния между парамагнитными центрами, что обуславливает реализацию сильных антиферромагнитных обменных взаимодействий: **1a**, $J/k_B = -292 \pm 10$ К; **1b**, $J/k_B = -222 \pm 17$ К.

Список литературы:

1. Ферштат, Л. Л. *Химия гетероцикл. соединений* **2022**, 58, 196.
2. Gulyaev, D.; Serykh, A.; Tretyakov, E.; Akyeva, A.; Syroeshkin, M.; Gorbunov, D. E.; Maltseva, S. V.; Gritsan, N. P.; Romanenko, G.; Bogomyakov, A. *Catalysts* **2023**, 13, 1206.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ Ph_3SbL С РЕДОКС-АКТИВНЫМИ ОСНОВАНИЯМИ

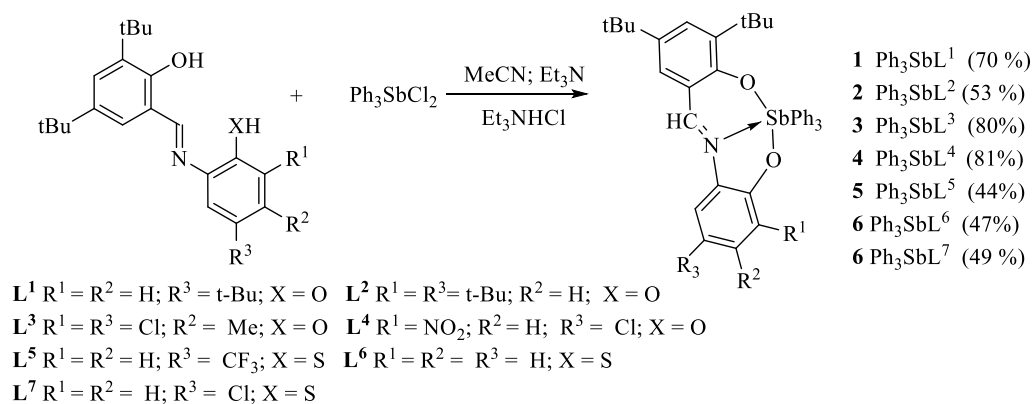
ШИФФА

И. В. Смолянинов, Н. Т. Берберова

ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет»

414056, Астрахань, ул. Татищева 16. E-mail: ivsmolyaninov@gmail.com

Получена серия новых комплексов трифенилсурьмы(IV) с тридентатными O,N,O'- или O,N,S-донорными основаниями Шиффа ($\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{L}^n)$). Соединения 1-7 охарактеризованы с помощью методов ^1H , ^{13}C ЯМР, ИК-спектроскопии, элементного анализа.



Молекулярное строение комплексов 1 и 2 в кристаллическом состоянии установлено рентгеноструктурным анализом. Изучены электрохимические свойства комплексов с привлечением метода ЦВА. В катодной области для всех соединений наблюдалось образование стабильных моноанионных форм, тогда как процесс электроокисления является необратимым. Квазиобратимая одноэлектронная анодная стадия, приводящая к генерированию относительно стабильного монокатиона, наблюдалась только в случае комплекса 2. Наличие электроноакцепторных заместителей в лиганде приводит к увеличению числа переносимых электронов, участвующих в первом анодном процессе. Рассчитанное значение энергетической щели ΔE_{el} между граничными редокс-орбиталями, полученное основании на основании электрохимических данных, варьируется от 2,64–2,95 эВ, тогда как оптическая ΔE имеет меньшие значения (2,75–2,80 эВ). Синтезированные комплексы $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{L}^n)$ обладают люминесцентной активностью в растворах. Положение эмиссионных максимумов зависит от природы заместителей и типа координационного узла. Значения относительных квантовых выходов варьируются от 1,22 до 0,09.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда

грант № 22-13-00118.

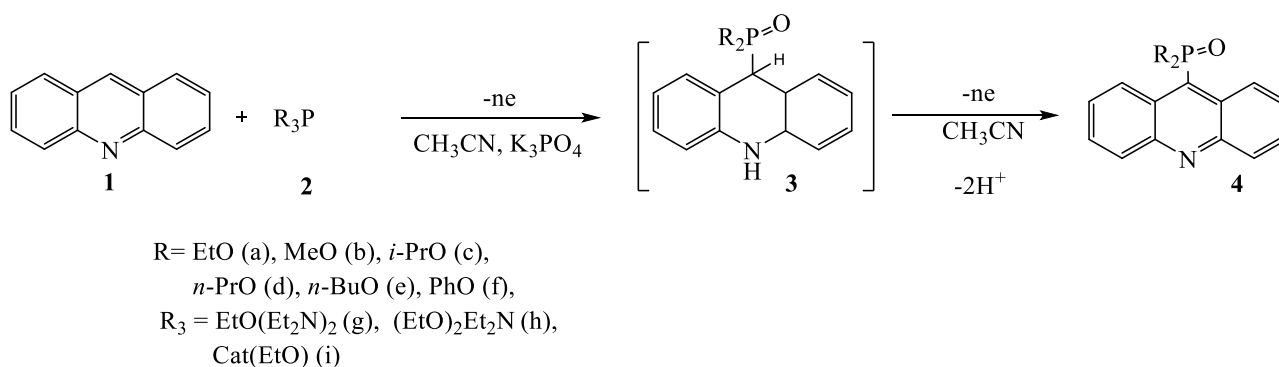
КАТИОН-РАДИКАЛЬНОЕ ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ АКРИДИНОВ. ЭЛЕКТРОХИМИЯ - ЭПР

М.В. Тарасов, Т.В. Грязнова, Е.О. Никаншина, Р.Р. Файзуллин, Д.Р. Исламов, Ю.Г. Будникова.

*ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ,
ул. Академика Арбузова, д.8, Казань, 420008, Россия. E-mail: t.maxim1618@gmail.com*

Акридиновый остов, широко используемый в медицинской химии, играет важную роль в определении биологических характеристик многочисленных замещенных акридинов. Его трициклическая ароматическая структура имеет особое значение, поскольку обеспечивает способность акридина к интеркаляции с ДНК. Более того, производные акридинов широко признаны эффективными фотосенсибилизаторами в лазерной химии органических красителей и обладают люминесцентными свойствами. Однако, свойства фосфорилированных акридинов остаются относительно плохо исследованными, и существующие методы их синтеза требуют дальнейшего совершенствования. В данной статье представлен метод органического электросинтеза, являющийся мягким и эффективным подходом к непосредственному фосфорилированию акридина триалкилфосфитами.

Этот метод обеспечивает селективное фосфорилирование акридинов в положении C9 с высокими выходами. Механизм реакции был исследован при помощи вольтамперометрии и ЭПР спектроскопии, благодаря которой был зафиксирован катион-радикал акридина.



В рамках данного исследования мы проанализировали электрохимические свойства исходных реагентов, конечных продуктов, а также промежуточных соединений. Был предложен механизм протекания реакции, на основании ЭПР и ЦВА исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 22-13-00017.

ПИРИДИЛ-ЗАМЕЩЕННЫЕ НИТРОНИЛНИТРОКСИЛЫ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ АНТИАРИТМИЧЕСКИЕ И ГИПОТЕНЗИВНЫЕ СРЕДСТВА

С.Е. Толстик^{1,2}, А.Э. Колесников², А.О. Брызгалов³, В.В. Яньшол¹, Г.В. Романенко¹, Г.А.

Летягин¹, К.А. Смирнова¹, Т.Г. Толстикова³, А.С. Богомяков^{1,2}, В.И. Овчаренко¹

¹Международный томографический центр СО РАН,

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

²Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский пр-кт. 47.

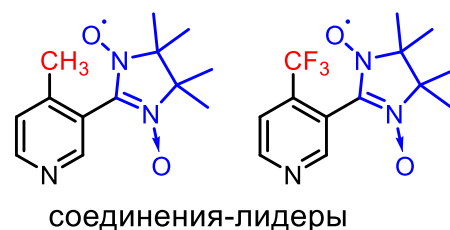
³Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,

630090, г. Новосибирск, пр-кт Академика Лаврентьева 9.

Нитроксильные радикалы вызывают повышенный интерес исследователей благодаря широким возможностями их применения. Так, было показано, что нитронилнитроксиды взаимодействуют со свободными радикалами, защищая эндотелиальные клетки от их атак или могут нейтрализовать АФК и РНС, потенциально смягчая вредное воздействие окислительного стресса при сердечно-сосудистых патологиях [1,2].

С целью изучения потенциала использования нитронилнитроксидов в качестве биологически-активных агентов, в настоящей работе синтезирована серия новых и ранее описанных водорастворимых 2-имидазолин-1-оксидов ряда пиридина, для которых впервые в экспериментах *in vivo* были изучены антиаритмическая, гипотензивная активности и выявлена связь «структура-активность». Для соединений-лидеров были установлены предположительный механизм антиаритмического действия (блокада β_1 -рецепторов), гендерно-специфичные реакции в проявлении антиаритмической и гипотензивной активности, а также показана низкая токсичность. Положительным моментом полученных производных является их стабильность в растворах.

На основании полученных данных можно сделать выводы о перспективности использования 2-имидазолин-1-оксидов, как химической основы для создания биологически активных веществ.



Список литературы:

1. Blasig, I. E.; Mertsch, K.; Haseloff, R. F. *Neuropharmacology* **2002**, 43, 1006.
2. Charaschanya, M.; Maskrey, T. S. and et al. *ACS medicinal chemistry letters* **2022**, 13, 403.

**Д-π-А ХРОМОФОРОВ НА ОСНОВЕ
ГИДРАЗОНОЦИКЛОПЕНТАДИЕНОВОГО АКЦЕПТОРА**

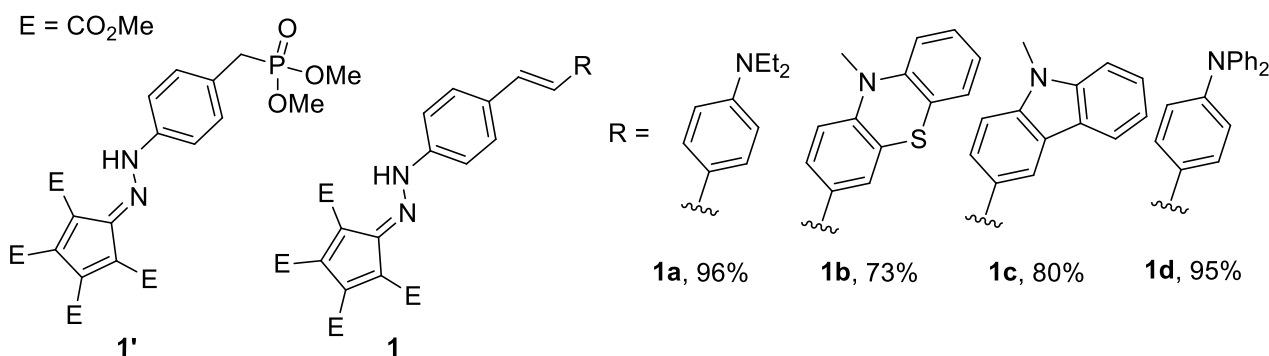
Трайнов К. П.,¹ Кузнецова А. Н.,^{1,2} Белый А. Ю.,¹ Павельев С.А.¹

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

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

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

В последнее десятилетие разработка органических поляризованных молекул с нелинейно-оптическими (НЛО) свойствами была в центре внимания многочисленных исследовательских групп, ввиду их потенциального применения, в том числе в оптоэлектронике, преобразовании частот лазеров, оптических фильтрах, устройствах хранения данных. В представленной работе нами предложен поход к получению Д-π-А молекул, содержащих гидразоноциклопентадиеновый акцепторный фрагмент, способных проявлять НЛО свойства. Синтез целевых соединений был осуществлен, посредством введения ключевого прекурсора **1'** в реакцию Хорнера-Водсворта-Эммонса с ароматическими альдегидами. С помощью этого подхода удалось получить ряд перспективных красителей **1a-d** с достаточно высокими выходами.



Растворы полученных соединений поглощали диапазон волн видимого света от 400 до 700 нм, а также обладали сольватохромными свойствами. Для полученных соединений были предсказаны статические НЛО свойства с использованием ORCA на уровне B3LYP(D4)DEF-TZVPP/r²SCAN-3с. Расчетная вторая гиперполяризация $\beta_{\text{tot}} = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2}$, отвечающая за вероятность двухфотонного переноса, составила 235000-394000 а.е., что делает данные соединения перспективным объектом для дальнейших исследований.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования (проект №FFZZ-2022-0012)

АНИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ФТАЛОЦИАНИНОВ МЕДИ (II) С ФТОРНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

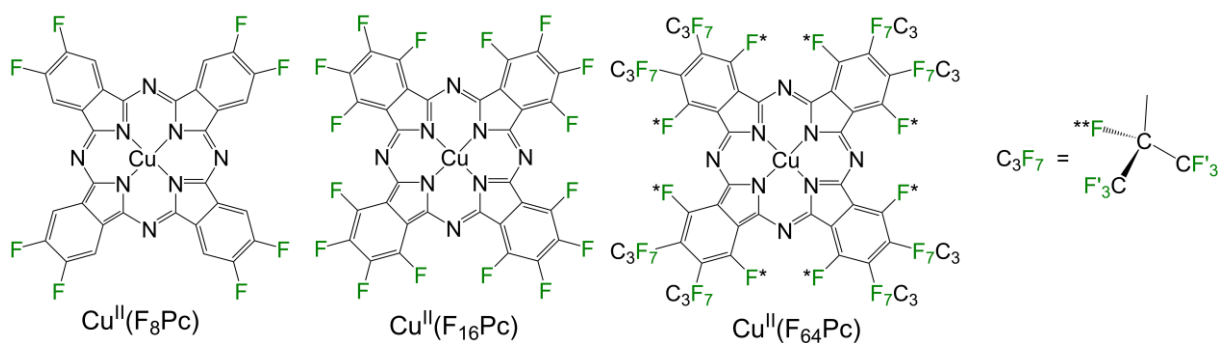
М.А. Фараонов, Д.В. Конарев

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН

142432 Черноголовка, просп. акад. Семенова 1. E-mail: maksimfaraonov@yandex.ru

Фталоцианины (Pcs) – большой класс макрогетероциклических соединений, широко используемых как красители и пигменты, а также как катализаторы и материалы для оптических, электронных и фотозлектронных устройств. Одним из способов направленного изменения свойств Pcs является окисление или восстановление этих макрогетероциклов с появлением неспаренного электрона. Этот электрон может участвовать в реализации высокой проводимости, а также магнитных взаимодействий различного характера. Металломакрогетероциклы с парамагнитным центральным атомом представляют особый интерес, поскольку в анионах делокализованный на макроцикле неспаренный электрон может взаимодействовать с электроном, локализованным на металле.

Мы исследовали одно- и двух-электронное восстановление фторированных фталоцианинов меди (II) ($\text{Cu}^{\text{II}}(\text{F}_x\text{Pc})$) ($x=8, 16, 64$) с образованием анионных комплексов на основе парамагнитных $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{F}_x\text{Pc}^{\bullet 3-})]^-$ и $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{F}_x\text{Pc}^{4-})]^{2-}$ анионов [1].



Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (регистрационный номер АААА-А19-119092390079-8).

Список литературы:

1. Faraonov, M.A., Yakushev, I.A., Yudanov, E. I., Pelmus, M., Gorun, S.M., Otsuka, A., Yamochi, H., Kitagawa, H., Konarev, D.V. *Inorg. Chem.*, **2023**, 62, 29, 11390.

III Всероссийская конференция им. академика В.И. Овчаренко "Органические радикалы и органическая электрохимия: фундаментальные и прикладные аспекты",
13 – 15 ноября 2023, ИОХ РАН, г. Москва

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА МЕЗОИОННЫХ 1,2,3-ТРИАЗОЛ-1-ИМИНОВ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ОКИСЛЕНИЕМ БИСГИДРАЗОНОВ

М. А. Феоктистов^{а,б}, А. Д. Шуваев^{а,б}, Л. Л. Ферштат^а

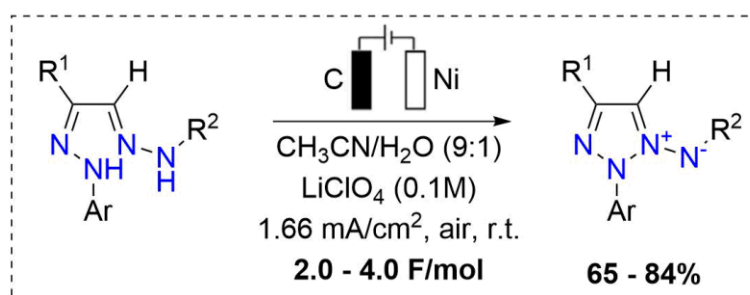
^аИнститут органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,
119991, Москва, Ленинский просп. 47.

^бМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, химический факультет.

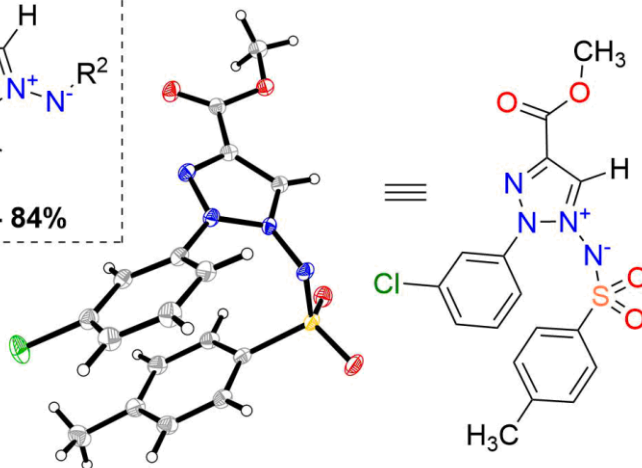
E-mail: feok.mat@gmail.com

Мезоионные соединения – малоизученный класс диполей, представители которого в последнее десятилетия активно применяются в клик-химии. 1,2,3-Триазол-1-имины в результате реакции [3+2]-циклоприсоединения образуют промежуточные бициклические соединения, легко вступающие в реакции цикловерсии, образуя азотсодержащие шестичленные гетероциклические соединения, в частности субстраты для получения 1,2,3,5-тетразинов – перспективных материалов для органической электроники и высокоэнергетической химии.

Разработанный метод синтеза 1,2,3-триазол-1-иминов путем электрохимического окисления бисгидразонов – один из крайне малочисленных электрохимических методов формирования связи N-N для конструирования гетероциклических систем. Мягкие условия реакции позволяют получить ряд новых представителей с обширным числом ранее недоступных заместителей. Отсутствие токсичных окислителей на основе соединений переходных металлов открывает возможности к потенциальной биоортогональности 1,2,3-триазол-1-иминов.



- ✓ Высокие выходы
- ✓ Отсутствие переходных металлов
- ✓ Высокая селективность
- ✓ Мягкие условия реакции



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-10109, <https://rscf.ru/en/project/21-73-10109/>).

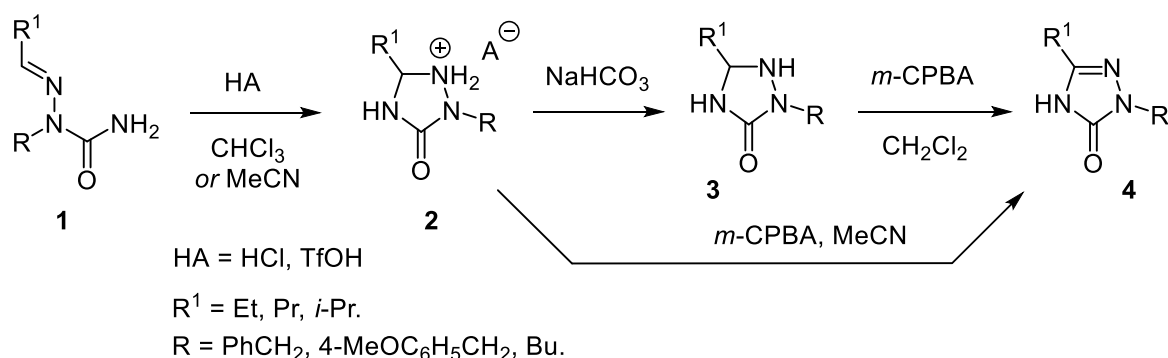
**НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА 1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ОНОВ
ЦИКЛИЗАЦИЕЙ СЕМИКАРБАЗОНОВ АЛЬДЕГИДОВ
С ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ АРОМАТИЗАЦИЕЙ**

А. С. Кувакин, А. А. Фесенко, А. Д. Шуталев

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

2,4-Дигидро-3H-1,2,4-триазол-3-оны являются основой ряда важнейших лекарственных препаратов и средств защиты растений. В настоящем сообщении нами описывается новый двухстадийный общий способ получения этих соединений из легкодоступных семикарбазонов алифатических альдегидов **1**. Мы показали, что семикарбазоны **1** в присутствии сильнейших кислот Бренстеда (TfOH, HCl) в апротонных растворителях (CHCl₃, MeCN) подвергаются протонированию по атому азота N1 с последующей самопроизвольной циклизацией с образованием соответствующих солей N1-протонированных 1,2,4-триаколидин-3-онов **2**. Эти соли и полученные из них свободные основания **3** оказались весьма лабильными и в присутствии воздуха подвергались медленной окислительной ароматизации в 2,4-дигидро-3H-1,2,4-триазол-3-оны **4**. Ароматизация резко ускорялась при пропускании воздуха через растворы продуктов циклизации или под действием пероксидов. Особенно эффективным было использование 3-хлорпербензойной кислоты (*m*-CPBA).



В результате проведенных исследований нами разработан новый способ получения триазолонов **4** путем обработки семикарбазонов **1** трифликовой кислотой (1.1 эквив.) в сухом CHCl₃ (комнатная температура, 20 ч) с последующей реакцией полученных 1,2,4-триаколидиноны **3** или их гидротрифлатов **2** (A = OTf) с *m*-CPBA (1.5 эквив.) в CH₂Cl₂ или в MeCN, соответственно, (комнатная температура, 24 ч). Выход целевых триазолонов **4** составил 71–88% в расчете на семикарбазоны **1**.

СИНТЕЗ Ni(II), Cu(II) И Pd(II) КОМПЛЕКСОВ

НОВЫХ 14-ЧЛЕННЫХ ГЕКСААЗАМАКРОЦИКЛОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

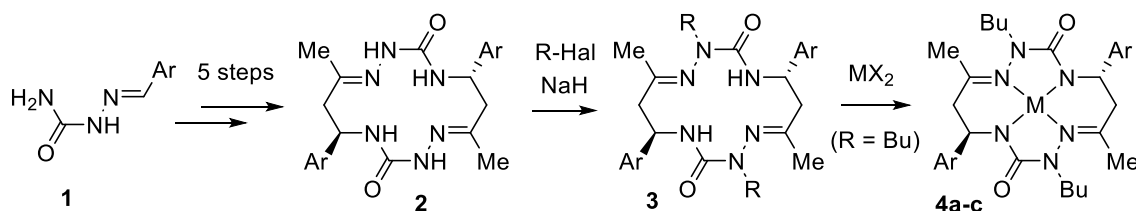
А. А. Фесенко,¹ А. Д. Шуталев,¹ В. Б. Арион²

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

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

² Университет Вены, A-1090 Вена, Австрия. E-mail: vladimir.arion@univie.ac.at

На основе семикарбазонов **1** нами разработан пятистадийный стереоселективный синтез оригинальных 14-членных циклических бис-семикарбазонов **2**. Обработка последних алкилгалогенидами в присутствии оснований приводила к селективному образованию 2,9-диалкилзамещенных макрогетероциклов **3**. Показано, что соединения **3** могут являться эффективными лигандами для катионов переходных металлов. В частности, на основе двух соединений (**3** R = Bu, Ar = Ph и 4-MeOC₆H₄) получены их Ni(II), Cu(II) и Pd(II) комплексы **4a-c**, имеющие спиновые состояния S = 0, 1/2 и 0, соответственно.



Ar = Ph, 4-MeC₆H₄, 4-EtC₆H₄, 4-*t*-BuC₆H₄, 4-MeOC₆H₄, 4-MeSC₆H₄, 4-FC₆H₄, 4-BrC₆H₄.

R = Me, Et, Pr, Bu, Bn, etc. M = Ni(II) (**a**), Cu(II) (**b**), Pd(II) (**c**).

Окислительно-восстановительные (ОВ) свойства комплексов **4** были изучены с использованием циклической вольтамперометрии в CH₂Cl₂ и MeCN в присутствии Bu₄NPF₆. При анодном окислении для комплексов Ni(II) найдена электрохимическая и химическая обратимость, комплексов Cu(II) – квазиобратимость, окисление Pd(II) комплексов необратимо. С использованием *ex situ* ЭПР спектроскопического эксперимента для **4a** (Ar = Ph) показано, что при 100 К соотношение Ni(III)- и Ni(II)-лиганд радикалов составляет 0.3:1. В катодной части восстановительный процесс характерен только для Cu(II) комплексов **4b**. С использованием эксперимента ЭПР показано, что восстановление Cu(II) протекает с образованием d¹⁰ диамагнитных Cu(I) частиц. При обратном вольтамперометрическом сканировании наблюдалось ре-окисление и практически полное восстановление оптических полос (UV-vis-NIR спектр), что свидетельствует о химической обратимости катодного восстановления.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ, проект 20-53-14002.

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ПИРАЗОЛИЛ-ЗАМЕЩЁННЫХ НИТРОНИЛНИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

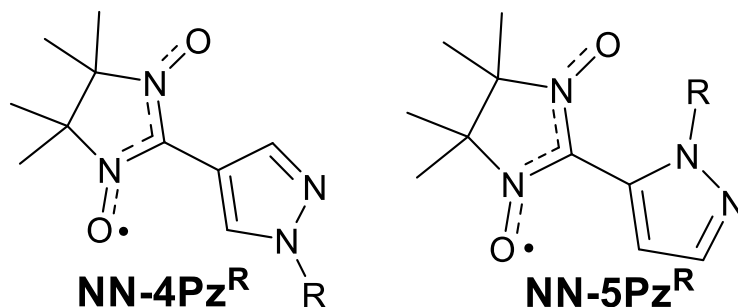
П. А. Чернавин,^{1,2} Г. А. Летягин,^{1,2} Г. В. Романенко¹, А. С. Богомяков^{1,2}

¹Институт "Международный томографический центр" СО РАН

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

²Новосибирский государственный университет

Радикалы 2-имидазолинового ряда представляют особый интерес для исследователей, поскольку позволяют создавать функциональные материалы на их основе. Их отличают высокая кинетическая стабильность и широкие возможности модификации структуры синтетическими методами. Радикалы могут выступать в роли чисто органических материалов, а также быть использованными в качестве лигандов в комплексах переходных металлов [1].



В настоящей работе проведено исследование двух серий пиразолил-замещённых нитронилнитроксильных радикалов (NN-4Pz^R и NN-5Pz^R), отличающихся положением спиновой метки в пиразольном цикле. Квантовохимические расчёты методами теории функционала плотности позволили установить особенности электронного строения нитроксильных NN-4Pz^R (R = H, CD₃, Et, C₂D₅, CH₂-CH₂Br, vinyl, *i*-Pr) и NN-5Pz^R (R = H, Me, Et, *n*-Pr, *n*-Bu) и выявить эффективные каналы обменных взаимодействий в кристаллической структуре.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 23-73-01224

Список литературы:

1. Третьяков, Е.В.; Овчаренко, В.И. *Успехи химии* **2009**, 78 (11), 971-1012.

ФОТОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ФТОРАЛКИЛИРОВАННЫХ ГЕМ-ДИФТОРАЛКЕНОВ, КАТАЛИЗИРУЕМЫЙ $g\text{-C}_3\text{N}_4$

А. А. Шарыгин^{1,2}, С. А. Павельев², А. О. Устюжанин², А.О. Терентьев²

¹МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет 119991 Москва, Ленинские горы 1-3.

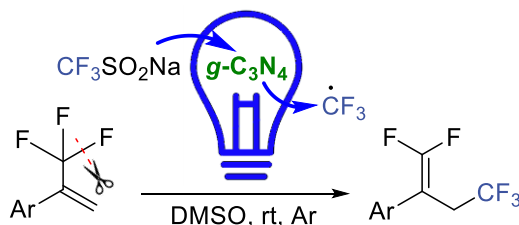
²Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Одним из стремительно развивающихся направлений современной органической химии является фоторедокс-катализ видимым светом. Хорошо изученным является гомогенный фотокатализ с использованием комплексов переходных металлов и органокатализаторов.

Гетерогенный фотокатализ на основе полупроводниковых материалов представляет собой достойную альтернативу гомогенному фотокатализу, однако в отличие от последнего он слабо представлен в синтетической практике. Среди полупроводниковых катализаторов особое место занимает графитоподобный нитрид углерода $g\text{-C}_3\text{N}_4$, характеризующийся стабильностью, простотой получения и отделения, мощными окислительными и восстановительными свойствами и высокой эффективностью при облучении видимым светом. Эти свойства делают гетерогенный фотокатализ на основе $g\text{-C}_3\text{N}_4$ отличной платформой для радикальных окислительно-восстановительных процессов, что открывает многообещающий путь для внедрения его в тонкий органический синтез. [1] Например, такой подход может быть использован для разработки новых методов введения фторалкильных заместителей в органические молекулы.

В данной работе трифторметильные радикалы, образующиеся при гетерогенном фотокатализе на $g\text{-C}_3\text{N}_4$, используются для селективного фторалкилирования α -трифторметилстиролов с образованием фторалкилзамещенных гем-дифторалкенов.



Полученные в результате функционализированные геминальные дифторалкены считаются привилегированными структурами из-за их широкого использования в качестве строительных блоков для медицинской и сельскохозяйственной химии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ, проект № 22-73-00083.

Список литературы:

1. Ghosh, I., Khamrai, J., Savateev, A. et. al. *Science*. **2019**. 365, 360.

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ О-ФЕНАНТРОЛИНА

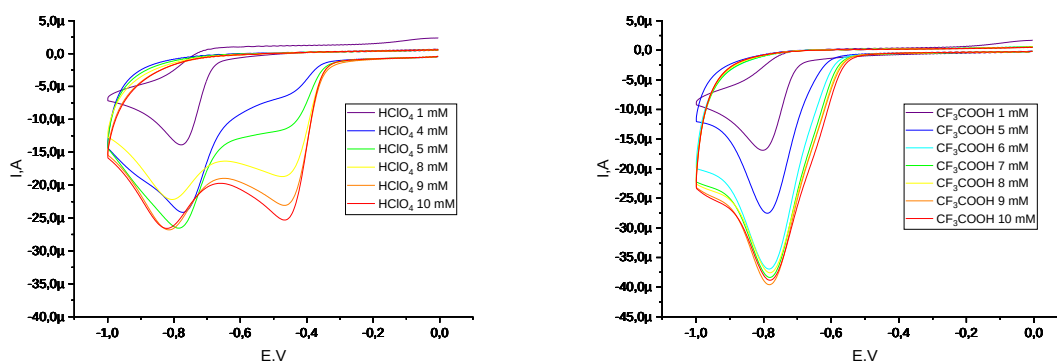
А. Д. Юдина, А. В. Долганов

Институт Наук о Материалах и Новых Материалах

430005 Саранск, Большевикская 68А. E-mail: yudinaangelina-i2000@yandex.ru

Возможной альтернативой перехода от традиционных технологий получения тепло- и электроэнергии является использование молекулярного водорода за счет высокой плотности энергии. Для этого требуются эффективные и устойчивые катализаторы. Изучение синтетических безметалльных систем по-прежнему актуально.

С помощью электрохимических методов анализа исследована каталитическая активность о-фенантролина в реакции получения молекулярного водорода, определены основные интермедиаты и механизмы электрокаталитического процесса.



Циклические вольтамперограммы о-фенантролина в присутствии хлорной кислоты (слева) и трифторуксусной кислоты (справа)

Показано, что рК кислот сильно влияет на механизм и эффективность процесса в случае трифторуксусной кислоты процесс протекает по механизму ЕТРТ – за первоначальной стадией переноса электрона следует быстрая стадия присоединения к интермедиату протона. Это следует из данных, получаемых в координатах E_p от $\log\{[acid]\}$. В случае хлорной кислоты процесс протекает по двум параллельным механизмам. Рассчитаны значения TOF и TON для данных систем, для трифторуксусной кислоты равны 726 и 726 s^{-1} соответственно, а для хлорной кислоты 1120 и 1120 s^{-1} соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 121111000064-5) в рамках государственного задания Мордовского государственного национального исследовательского университета им. Н.П. Огарева (создание новых молодежных лабораторий).

**III Всероссийская конференция им. академика В.И.
Овчаренко**

**«Органические радикалы и органическая электрохимия:
фундаментальные и прикладные аспекты»**

