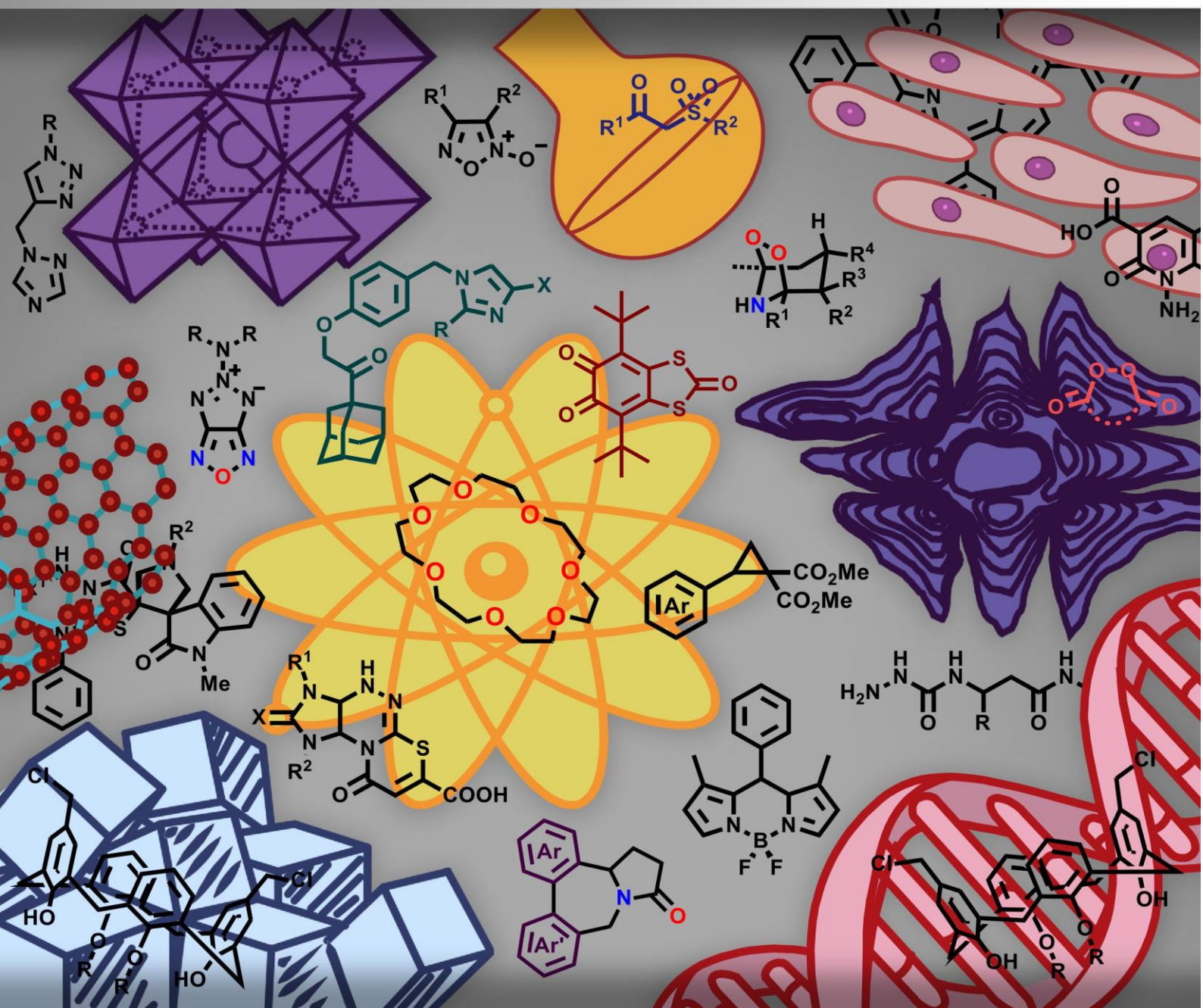




IX МОЛОДЕЖНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ИОХ РАН,

посвященная 160-летию со дня рождения академика Н.Д. Зелинского,
11–12 ноября 2021 г.



Сборник тезисов докладов

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



IX Молодежная конференция ИОХ РАН, *посвященная 160-летию со дня рождения академика Н.Д. Зелинского*

Научный комитет:

Анаников В.П.	Академик РАН	Максимов А.Л.	член-корр. РАН
Бубнов Ю.Н.	Академик РАН	Никишин Г.И.	член-корр. РАН
Верещагин А.Н.	д.х.н.	Нифантьев Н.Э.	член-корр. РАН
Дильман А.Д.	д.х.н., профессор РАН	Стахеев А.Ю.	д.х.н., профессор
Егоров М.П.	Академик РАН	Пономаренко С.А.	член-корр. РАН
Злотин С.Г.	д.х.н., профессор	Тартаковский В.А.	Академик РАН
Иванов В.К.	член-корр. РАН	Терентьев А.О.	член-корр. РАН
Калмыков С.Н.	член-корр. РАН	Трифонов А.А.	член-корр. РАН

Организационный комитет:

Председатель: Егоров М.П., академик, директор ИОХ РАН

Заместители председателя: к.х.н. Яременко И.А., д.х.н. Ферштат Л.Л.

Барсегян Я.А.	асп.	Князева Е.А.	к.х.н.
Битюков О.В.	к.х.н.	Крылов В.Б.	к.х.н.
Борисов Д.Д.	к.х.н.	Ларин А.А.	к.х.н.
Виканова К.В.	к.х.н.	Максименко А.С.	асп.
Виль В.А.	к.х.н.	Попов М.В.	к.т.н.
Ерохин К.С.	асп.	Прима Д.О.	к.х.н.
Жарков М.Н.	к.х.н.	Сильянова Е.А.	асп.
Измestьев А.Н.	к.х.н.	Фролов Н.А.	асп.

Спонсоры конференции:



11–12 ноября 2021 г.

ЕГОРОВ МИХАИЛ ПЕТРОВИЧ



*Академик РАН, Председатель
Организационного комитета, Директор
Института органической химии им. Н.Д.
Зелинского РАН.*

От лица председателя организационного комитета рад приветствовать вас – участников IX Молодёжной конференции ИОХ РАН, посвященной 160-летию со дня рождения академика Н.Д. Зелинского. 11-12 ноября 2021 года Молодёжная конференция будет проводиться уже в девятый раз. Это научное мероприятие неизменно вызывает высокий интерес и привлекает большое количество молодых ученых из самых разных научных центров России и стран СНГ. По сложившейся традиции программа конференции включает устные и стендовые сообщения молодых ученых, а также несколько пленарных лекций по актуальным направлениям в современной химии. Основная цель конференции заключается в стимулировании личного общения студентов, аспирантов и научных сотрудников, а также широкого научного обсуждения представляемых докладов для реализации успешной научной деятельности. На мой взгляд, присутствие такого разнообразного количества участников на конференции со всех уголков страны внесет существенный вклад в ее работу и позволит привлечь большее количество перспективных молодых ученых.

IX МОЛОДЁЖНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ИОХ РАН

11-12 ноября 2021г. Москва

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПОНСОРСКИЕ ДОКЛАДЫ.....	5
ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ.....	7
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ.....	10
КОРОТКИЕ УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ.....	46
ПОСТЕРНЫЕ ДОКЛАДЫ.....	111

**СПОНСОРСКИЕ
ДОКЛАДЫ**

АНАЛИЗ ХЕМОСОРБЦИИ, ПОРИСТОСТИ, УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ И ИСТИННОЙ ПЛОТНОСТИ ОТ ANTON PAAR QUANTATEC

Федосов С.А.

ООО «АВРОРА», 119071, Москва, Россия, paar@avrrora-lab.com

При исследовании удельной поверхности и пористости методом статической вольюмометрии в анализаторах Anton Paar Quantatec поддерживается минимальная холодная зона ячейки с помощью датчика уровня и автоматического подъема сосуда Дьюара по мере выкипания криогена. Второй особенностью приборов Quantatec является встроенный модуль дегазации для большинства моделей. При анализе удельной поверхности микропористых материалов в анализаторах Quantatec на программном уровне подбирается диапазон точек в соответствие с рекомендациями IUPAC по критериям Rouquerol. Для количественного и качественного анализа химических свойств катализаторов используются анализаторы хемосорбции Autosorb iQ-C (статический и динамический режим) и ChemBet (динамический).

		Площадь уд. поверхности	Размер пор	Метод	Кол-во Станций	Дегазация	Хемосорбция и доп. опции
AutoFlow		От 0.5 м ² /г >1.0 м ²	Нет	Динамический	1, 2 или 3	Встроенная 3 порта	—
NOVAtouch		От 0,01 м ² /г	2-500 нм (с N ₂) от 0.35 нм (с CO ₂ на углероде)	Статический			-
Autosorb iQ, iQ-C		От 0,01 м ² /г (с азотом) от 0,0005 м ² /г (криптоном)	0.35 -500 нм (с N ₂ , Ar)	Статический хемосорбция (стат. и динамич.)	1,2 или 3 (доустанов- ка в тот же корпус)	Встроенная 4 порта.	хемосорбция TPR, TPD, TPO Сорбция паров
Quadratorb		От 0,01 м ² /г (с азотом) от 0,0005 м ² /г (криптоном)	0.35 -500 нм	Статический (физ. Сорбция)	4 незави- симых	Внешняя станция	
Chem-Bet Pulsar		0.1 – 280 м ²	Нет	Динамический	1	Встроенная, 1 порт	динамическая хемосорбция TPR, TPD, TPO

Истинная плотность методом газовой пикнометрии определяется с максимальной точностью, если объем пустого пространства в ячейке для образца такой же, как и в референсной камере. Серия UltraPyc включает несколько референсных камер в одном приборе (технология TruPyc) для измерения образцов в широком диапазоне объемов.

**ПЛЕНАРНЫЕ
ДОКЛАДЫ**

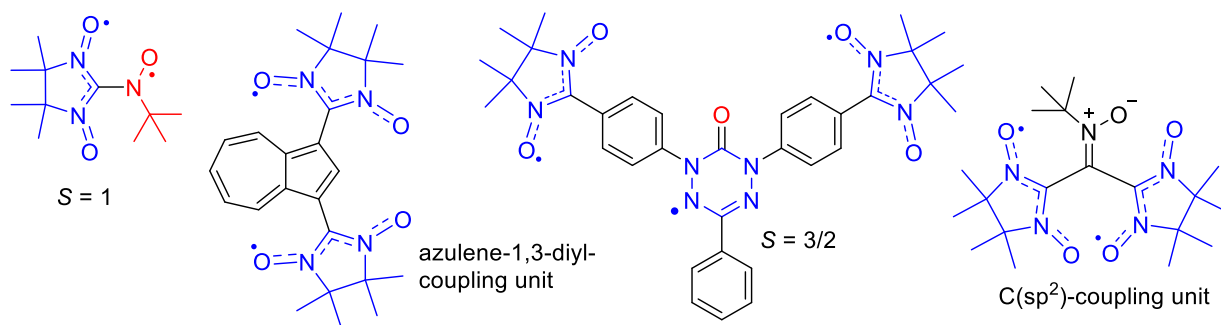
ВЫСОКОСПИНОВЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ БИ- И ПОЛИРАДИКАЛЫ

Е. В. Третьяков

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

В последние десятилетия в научной литературе наблюдается значительный интерес к магнитным материалам, обладающих молекулярной архитектурой. К числу последних относятся би- и полирадикалы, характеризующиеся высокоспиновым основным состоянием и большой энергией обменного взаимодействия между неспаренными электронами [1].



В лекции будут представлены принципы конструирования высокоспиновых органических систем, современные подходы к их синтезу, избранные примеры магнитно-структурных корреляций и перспективы развития данной области исследований [2–5].

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.* **2021**, 90, DOI:10.1070/RCR5025.
2. Haraguchi, M.; Tretyakov, E.; Gritsan, N.; Romanenko, G.; Gorbunov, D.; Bogomyakov, A.; Maryunina, K.; Suzuki, S.; Kozaki, M.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Nishihara, S.; Inoue, K.; Okada, K. *Chem. Asian J.* **2017**, 12, 2929.
3. Slota, M.; Keerthi, A.; Myers, W.K.; Tretyakov, E.; Baumgarten, M.; Ardavan, A.; Sadeghi, H.; Lambert, C.J.; Narita, A.; Müllen, K.; Bogani, L. *Nature* **2018**, 557, 691.
4. Tretyakov, E.V.; Zhivetyeva, S.I.; Petunin, P.V.; Gorbunov, D.E.; Gritsan, N.P.; Bagryanskaya, I. Yu.; Bogomyakov, A.S.; Postnikov, P.S.; Kazantsev, M.S.; Trusova, M.E.; Shundrina, I.K.; Zaytseva, E.V.; Parkhomenko, D.A.; Bagryanskaya, E.G.; Ovcharenko, V.I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 20704.
5. Tretyakov, E.V.; Petunin, P.V.; Zhivetyeva, S.I.; Gorbunov, D.E.; Gritsan, N.P.; Fedin, M.V.; Stass, D.V.; Samoilova, R.I.; Bagryanskaya, I.Yu.; Shundrina, I.K.; Bogomyakov, A.S.; Kazantsev, M.S.; Postnikov, P.S.; Trusova, M.E.; Ovcharenko, V.I. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 8164.

НОВЫЕ ДИАМАНДОИДНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

А. Ю. Сухоруков^{1,2}

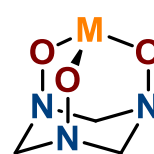
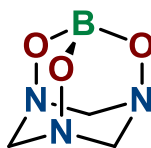
¹Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

²РХТУ им. Д. И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

Диамандоиды (например, производные адамантана и диамантана), благодаря своим уникальным свойствам, находят широкое применение в медицине, материаловедении, производстве полимеров и высокоэнергетических соединений. Замена атомов углерода на гетероатомы открывает широкие возможности для направленной модификации свойств диамандоидов и, соответственно, получения веществ и материалов с заданными характеристиками. В этой связи, синтез новых типов гетероадамантанов и диамантанов является актуальной задачей как с прикладной, так и с фундаментальной точек зрения.

В докладе будут рассмотрены достижения нашей научной группы в области дизайна и синтеза новых гетероадамантановых и металлоадамантановых каркасов, некоторые из которых показаны на рисунке ниже [1–3].



Исследования, обсуждаемые в докладе, выполнены при финансовой поддержке РФФИ (гранты 20-33-70188 и 20-03-00510).

Список литературы:

1. A. N. Semakin, A. Yu. Sukhorukov, Yu. V. Nelyubina, Yu. A. Khomutova, S. L. Ioffe, V. A. Tartakovsky, *J. Org. Chem.*, **2014**, 79, 6079.
2. I. S. Golovanov, G. S. Mazeina, Y. V. Nelyubina, R. A. Novikov, A. S. Mazur, S. N. Britvin, V. A. Tartakovsky, S. L. Ioffe, A. Y. Sukhorukov, *J. Org. Chem.*, **2018**, 83, 9756.
2. I. S. Golovanov, R. S. Malykhin, V. K. Lesnikov, Y. V. Nelyubina, V. V. Novikov, K. V. Frolov, A. I. Stadnichenko, E. V. Tretyakov, S. L. Ioffe, A. Yu. Sukhorukov, *Inorg. Chem.* **2021**, 60, 5523.

**УСТНЫЕ
ДОКЛАДЫ**

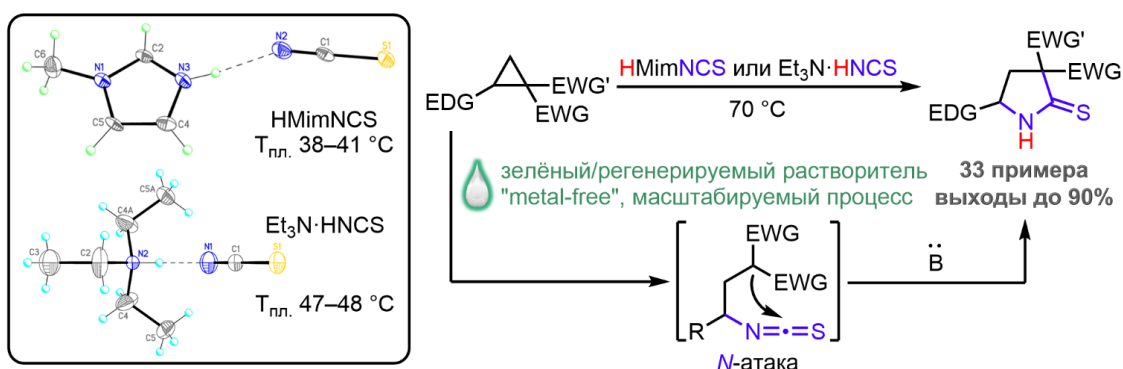
ТИОЦИАНАТ-СОДЕРЖАЩИЕ ПРОТОННЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ: РАСТВОРИТЕЛИ, КАТАЛИЗАТОРЫ И РЕАГЕНТЫ

И. А. Андреев, Н. К. Ратманова, О. А. Иванова, И. В. Трушков

НМИЦ детской гематологии, онкологии и иммунологии им. Дмитрия Рогачёва

117997 Москва, ул. Саморы Машела 1. E-mail: ivan.andreev@fccho-moscow.ru

Предложена новая концепция использования протонных ионных жидкостей (ПИЖ), содержащих нуклеофильные анионы, как реагентов тройного назначения, выступающих согласованно в качестве регенерируемой реакционной среды, источника протона – кислоты Брёнстеда, инициирующей процесс, и реагента – источника нуклеофила [1].



Эффективность данной стратегии была наглядно показана на примере раскрытия широкого круга донорно–акцепторных (Д–А) циклопропанов тиоцианат-ионом. Для этого процесса была обнаружена необычная хемоселективность: атака атомом азота (а не серы [2]) на активированный трёхчленный цикл приводила к образованию замещённых пирролидин-2-тионов – продуктов формального (3+2)-циклоприсоединения Д–А циклопропанов к изотиоциановой кислоте. Продемонстрировано, что разработанная процедура может быть масштабирована, а ПИЖ могут быть легко регенерированы и использованы повторно без потери эффективности реакции. На основе ПИЖ нового поколения были также разработаны методы синтеза других практически полезных органических соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта № 21-73-10212 Российского научного фонда.

Список литературы:

1. Andreev, I. A.; Ratmanova, N. K.; Augustin, A. U.; Ivanova, O. A.; Levina, I. I.; Khrustalev, V. N.; Werz, D. B.; Trushkov, I. V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 7927.
2. Jacob, A.; Barkawitz, P.; Andreev, I. A.; Ratmanova, N. K.; Trushkov, I. V.; Werz, D. B. *Synlett* **2021**, 32, 901.

СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ 3-ЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛООКТАНСОДЕРЖАЩИХ ИЗОКСАЗОЛИНОВ

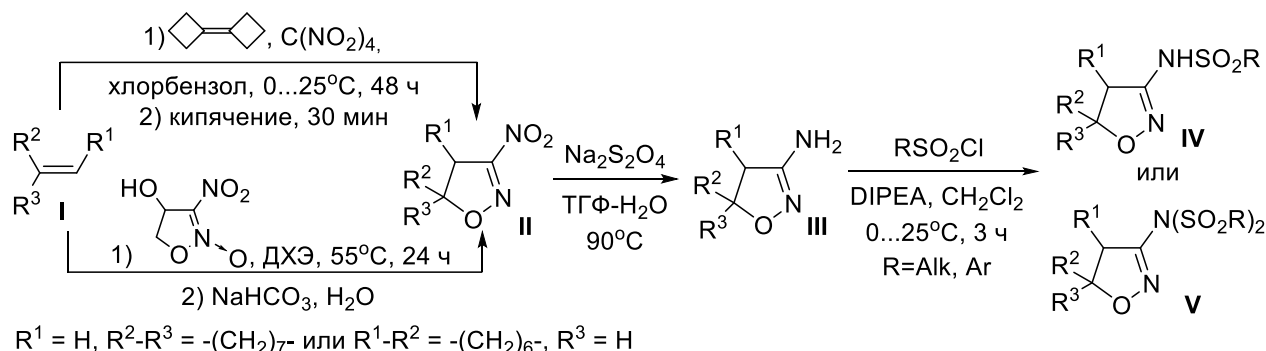
К. С. Андриасов, М. Г. Еременко, К. Н. Седенкова, Ю. А. Грачева,

Д. И. Осолодкин, Е. Б. Аверина

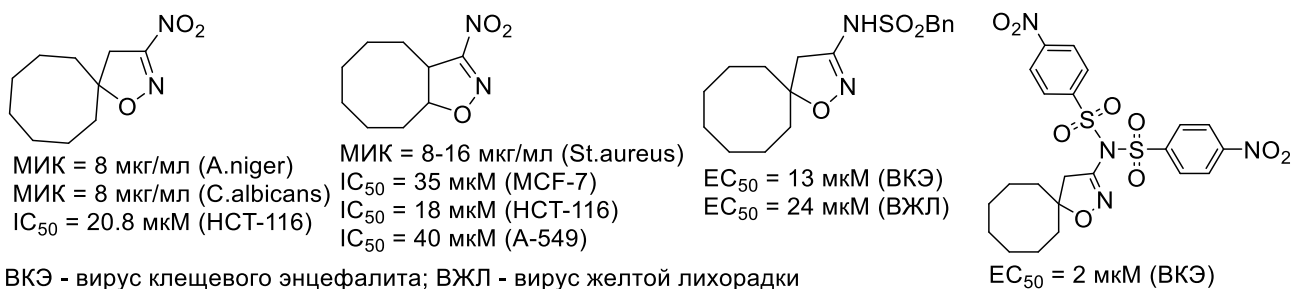
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет

119991 Москва, Ленинские горы 1-3. E-mail: akristian@mail.ru

Спироциклические соединения, обладающие конформационно ограниченной 3D-структурой, представляют особый интерес для разработки на их основе лекарственных препаратов [1]. В связи с этим нами были разработаны препаративные методы синтеза 3-нитро-, 3-амино- и 3-сульфониламиноизоксазолинов **II-V**, содержащих спироаннелированный циклооктанный фрагмент, основанные на гетероциклизации алкенов под действием тетранитрометана или 4-гидрокси-3-нитроизоксазолин *N*-оксида; для сравнения были получены изоксазолины, конденсированные с циклооктановым ядром.



Был проведен скрининг антибактериальной, противогрибковой, противораковой и противовирусной активности новых 3-замещенных изоксазолинов и выявлены соединения, проявляющие изученные типы активности в микромолярном диапазоне концентраций.



Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение с ИОХ им. Н.Д. Зелинского № 075-15-2020-803).

Список литературы:

1. Hiesinger, K; Dar'in, D.; Proschak, E.; Krasavin, M. *J. Med. Chem.* **2021**, 1, 150.

ПЕНТАКАРБОНИЛ ЖЕЛЕЗА В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ - ПОЛНЫЙ СИНТЕЗ АЛКАЛОИДОВ СЕМЕЙСТВА ВАЗИЦИНОНА

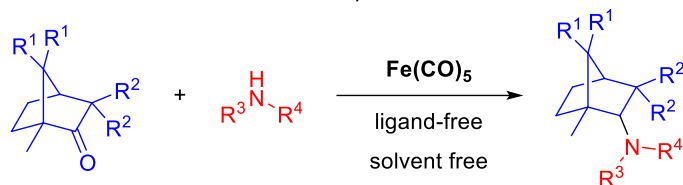
О. И. Афанасьев, Е. С. Подъячева, А. Р. Фаткулин, А. Ю. Руденко, Д. А. Чусов

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

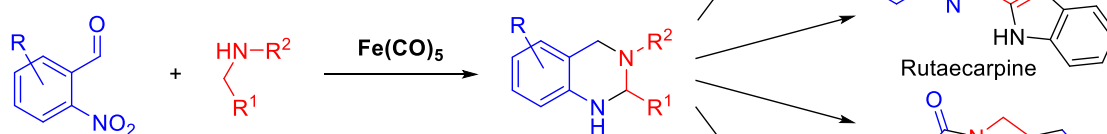
119991 Москва, ул. Вавилова, 28с1. E-mail: o.i.afanasyev@gmail.com

Пентакарбонил железа – это крупнотоннажный промышленный продукт, используемый для производства высокочистого железа. В данной работе мы показали, что пентакарбонил железа может служить очень эффективным восстановителем в реакциях направленной модификации карбонильных соединений. Это позволяет в одну стадию проводить восстановительное аминирование камфоры и фенхона, формальное присоединение ацетонитрила к альдегидам, и открывает путь синтеза алкалоидов семейства вазичинона [1].

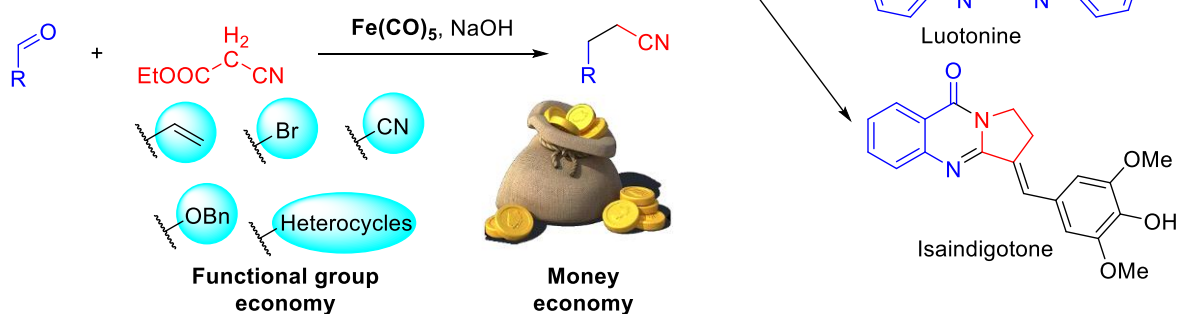
Direct reductive amination of Camphor and Fenchone



Total synthesis of the vasicinone alkaloids



One-step elongation of the molecule with two carbons



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 20-73-00010.

Список литературы:

1. a) Afanasyev, O. I.; Podyacheva, E.; Rudenko, A.; Tsygankov, A. A.; Makarova, M.; Chusov, D. *J. Org. Chem.* **2020**, 85, 9347.; b) Afanasyev, O. I.; Usanov, D.; Chusov, D. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, 15, 10164.; c) Afanasyev, O. I.; Zarochintsev, A.; Petrushina, T.; Cherkasova, A.; Denisov, G.; Cherkashchenko, I.; Chusova, O.; Jinho, O.; Man-Seog, C.; Usanov, D. L.; et al. *European J. Org. Chem.* **2019**, 32.; Afanasyev, O. I.; Fatkulin, A. R.; Solyev, P. N.; Smirnov, I.; Amangeldyev, A.; Semenov, S. E.; Chusov, D. *European J. Org. Chem.* **2020**, 6289.

СИНТЕЗ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ПЕРОКСИДОВ НА ОСНОВЕ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ КОНДЕНСАЦИИ

Ю. Ю. Белякова, П. С. Радулов, И. А. Ярёмченко, А. О. Терентьев

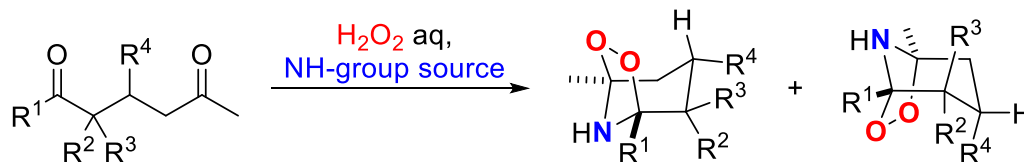
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Химия пероксидных соединений является неотъемлемым разделом в органической химии. Успехи в медицинской химии пероксидов послужили стимулом для синтеза различного ряда гетероатом-содержащих систем с пероксидным фрагментом. Несмотря на более чем вековую историю химии пероксидов до недавнего времени аминопероксиды оставались в тени пероксидной химии из-за своей незаслуженно плохой репутации: отсутствия доступных синтетических подходов, способности к самоокислению и низкой стабильности.

Открытие природных аминопероксидов Verruculogen и Fumitremorgin A, а также успешный синтез 6-аза- и 11-азаартемизинина дало большой шаг в развитии химии аминопероксидов и разработке методов синтеза стабильных структур [1,2].

В настоящей работе нашей группой был разработан подход получения стабильных мостиковых аминопероксидов, основанный на взаимодействии дикарбонильных соединений с пероксидом водорода и источником NH-группы [3].



Также в этой работе более чем за вековую историю химии пероксидов была открыта первая перегруппировка в классе аминопероксидов с сохранением пероксидной группы.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 21-43-04417

Список литературы:

1. Cole, R.J.; Kirksey, J.W.; Moore, J.H.; Blankenship, B.R.; Diener, U.L.; Davis, N.D. *Appl Microbiol* **1972**, 24(2), 248.
2. Feng, Y.; Holte, D.; Zoller, J.; Umekiya, S.; Simke, L. R.; Baran, P. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137(32), 10160.
3. Yaremenko, I.A.; Belyakova, Y.Y.; Radulov, P.S.; Novikov, R.A.; Medvedev, M.G.; Krivoshchapov, N.V.; Korlyukov, A.A.; Alabugin, I.V.; Terent'ev, A.O. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143(17), 6634.

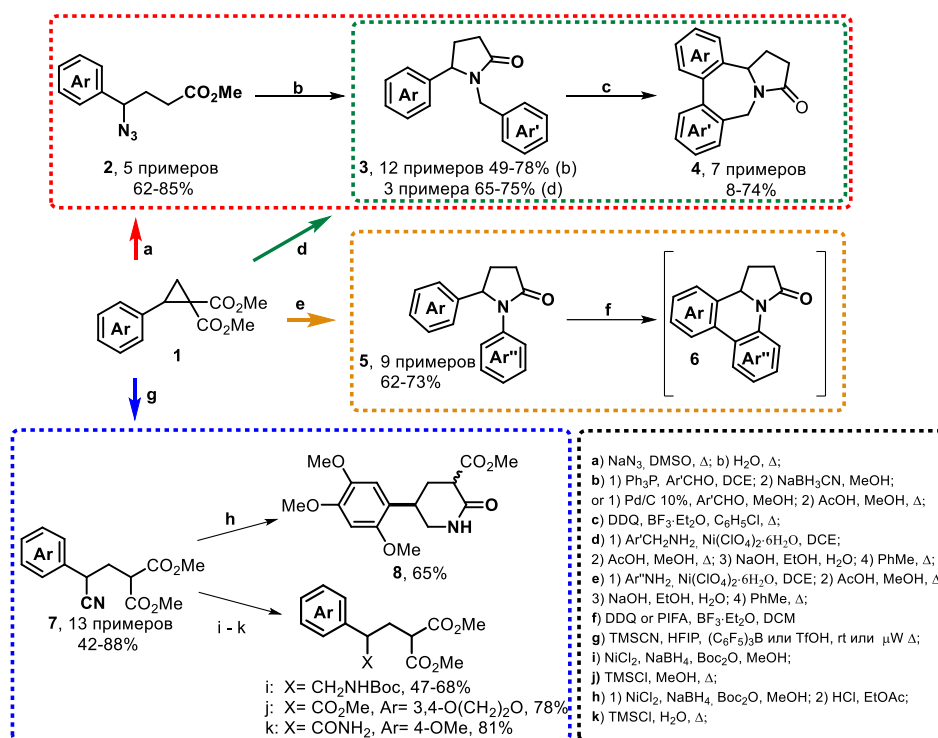
НУКЛЕОФИЛЬНОЕ РАСКРЫТИЕ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ЦИКЛОПРОПАНОВ КАК КЛЮЧЕВАЯ СТАДИЯ В СИНТЕЗЕ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

М. А. Бойченко, О. А. Иванова, И. В. Трушков

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119334 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: dioptase.96@gmail.com

Донорно-акцепторные циклопропаны (ДАЦ) являются удобными и доступными исходными субстратами для синтеза разнообразных карбо- и гетероциклических соединений, в том числе биоактивных синтетических и природных соединений [1]. В данной работе мы представляем результаты исследования реакций ДАЦ с разнообразными азотсодержащими нуклеофилами, такими как азид-ион, бензиламины, анилины, синтетическими эквивалентами цианид-иона, а также различные постмодификации полученных продуктов раскрытия [2,3].



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 21-13-00395.

Список литературы:

1. Singh P., Varshnaya R.K., Dey R., Banerjee P. Adv. Synth. Catal. **2020**, 362, 1447–1484
2. Boichenko M.A., Ivanova O.A., Andreev I.A., Chagarovskiy A.O., Levina I.I., Rybakov V.B., Skvortsov D.A., Trushkov I.V. Org. Chem. Front. **2018**, 5, 2829–2834
3. Boichenko M.A., Andreev I.A., Chagarovskiy A.O., Levina I.I., Zhokhov S.S., Trushkov I.V., Ivanova O.A. J. Org. Chem., **2020**, 85, 1146-1157

ПУТИ НАПРАВЛЕННОГО АННЕЛИРОВАНИЯ ИМИДАЗОТРИАЗИНОВ В РЕАКЦИЯХ С ДИАЛКИЛАЦЕТИЛЕНДИКАРБОКСИЛАТАМИ

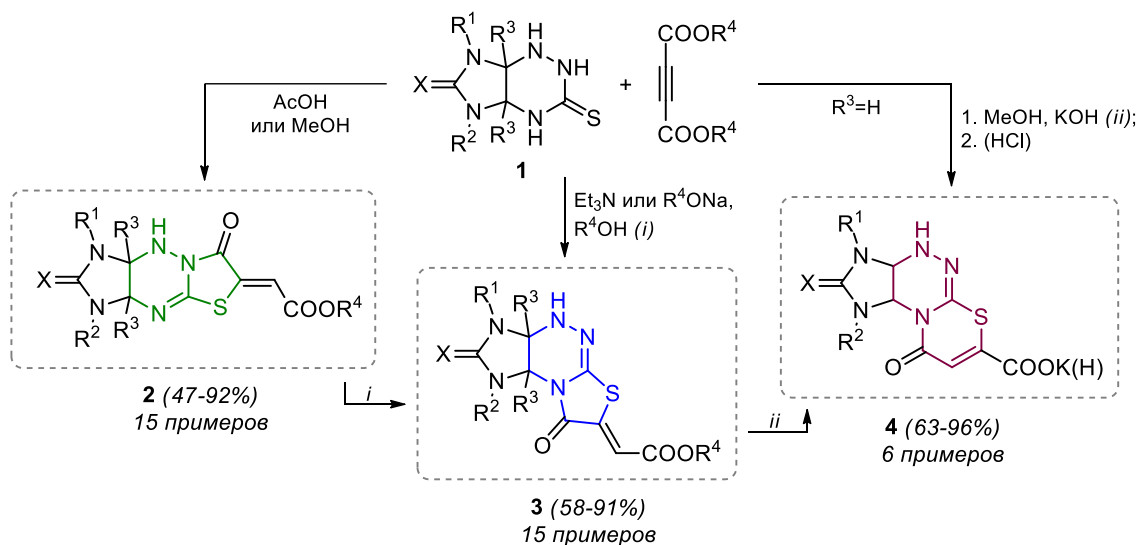
Виноградов Д.Б., Измestьев А.Н., Газиева Г.А.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

119991, Москва, Ленинский проспект 47. E-mail: vinogradovdima14@ioc.ac.ru

Среди большого числа надежных и эффективных методов синтеза новых соединений, особое место занимают скелетные перегруппировки и трансформации гетероциклических структур, открывающие широкие возможности для создания новых, часто недоступных другими методами синтеза, гетероциклических систем [1, 2].

В качестве подходящих субстратов, способных к направленным модификациям, в настоящей работе выбраны имидазотриазинтионы **1**. В ходе изучения селективности их реакции с диалкилацетилендикарбоксилатами найдены условия региоселективного образования имидазо[4,5-*e*]тиазоло[3,2-*b*][1,2,4]триазинов **2** линейного строения.



X=O, S; R¹=Me, Et; R²=Me, Et, Ph; R³=H, Ph; R⁴=Me, Et

Для полученных соединений **2** исследована возможность проведения основно-катализируемой скелетной перегруппировки, предполагающей раскрытие тиазольного циклов и последующую рециклизацию. Изучив влияние различных условий и катализирующих систем на результат данной трансформации, разработаны методики получения двух новых гетероциклических систем — имидазо[4,5-*e*]тиазоло[2,3-*c*][1,2,4]триазина и имидазо[4,5-*e*][1,3]тиазино[2,3-*c*][1,2,4]триазина в индивидуальном виде.

Литература

1. El Ashry, E. S. H.; Nadeem, S.; Shah, M. R. et al. *Adv. Heterocycl. Chem.* **2010**, 101 (C), 161.
2. Gazieva G. A.; Izmet'ev A. N.; Nelyubina Yu. V. et al. *RSC Adv.* **2015**, 5 (55), 43990.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ 5-АМИНО-[1,2,3]ТРИАЗОЛО[4,5- с][1,2,5]ОКСАДИАЗОЛОВ

А. А. Воронин,¹ И.В. Федянин,² А.М. Чураков,¹ В.А. Тартаковский¹

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

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

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

119991 Москва, ул. Вавилова, 28.

5-Амино-[1,2,3]триазоло[4,5-с][1,2,5]оксадиазолы **1-4** представляют собой новую гетероциклическую систему с циклической делокализацией π -электронов, полученных по методике, представленной на схеме 1. Ключевой стадией синтеза является ранее неизвестная в ряду 1,2,5-оксадиазола термическая циклизация, включающая внутримолекулярную реакцию триазеновой и азидогрупп.

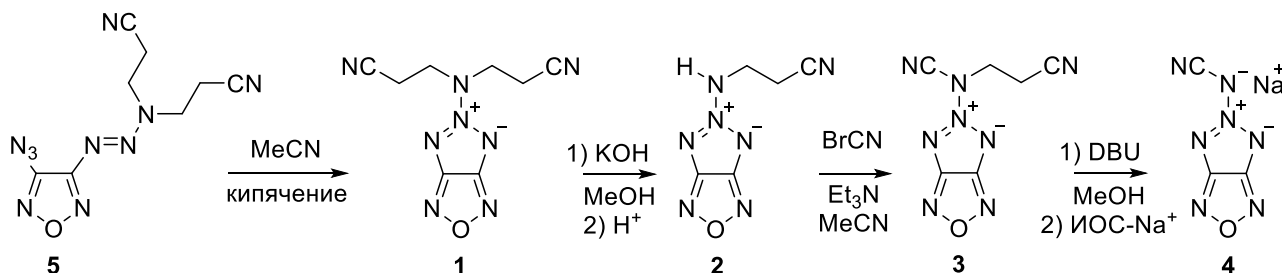


Схема 1. Синтез 5-амино-[1,2,3]триазоло[4,5-с][1,2,5]оксадиазолов **1-4**.

Исходный азидотриазен **5** был получен реакцией бис(2-цианозтил)амин с ранее неизвестной солью диазония **6** в CH_2Cl_2 при -35°C . Последний был синтезирован модифицированным методом [1], включающим реакцию 3-амино-4-азидо-1,2,5-оксадиазола с NOBF_4 в TFA при $0-5^\circ\text{C}$ с последующим удалением растворителя при этой температуре.

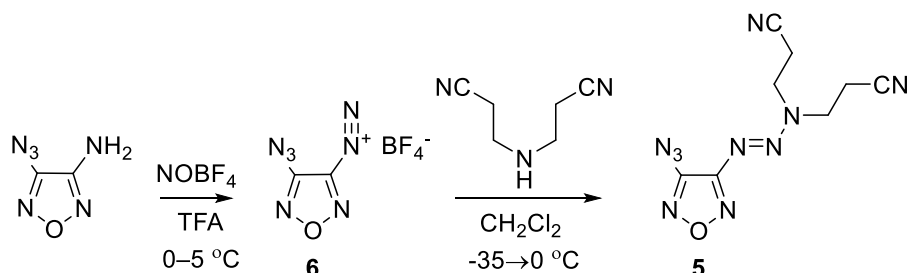


Схема 2. Синтез азидотриазена **5**.

Соединения **1-4** представляют собой ароматические системы (согласно индексам NICS и НОМА) с практически выравненными длинами связей триазольного кольца (данные РСА).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (Проект № 19-1300276).

Список литературы:

[1] Zhilin, E.S.; Fershtat, L.L.; Bystrov, D.M. et al. *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 4248.

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ α -АЦИЛОКСИЛИРОВАНИЕ АЦЕТАЛЕЙ ЦИКЛИЧЕСКИМИ ДИАЦИЛ ПЕРОКСИДАМИ

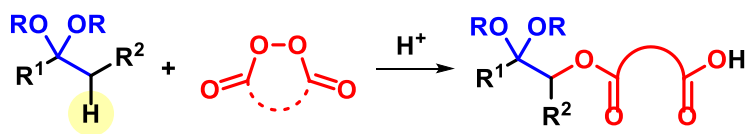
Е. С. Горлов, В. А. Виль, А.О. Терентьев

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Связи $\text{Csp}^3\text{-H}$ обладают низкой реакционной способностью, что осложняет их региоселективное окисление. Известны подходы к окислительной $\text{Csp}^3\text{-H}$ функционализации, которые заключаются в окислении «активированных» субстратов. Так, окислительная функционализация активированного α -положения кетонов является классической реакцией в органической химии. При трансформации кетона в ацеталь связь $\text{Csp}^3\text{-H}$ в α -положении ацетала по своей реакционной способности становится неотличимой от связи $\text{Csp}^3\text{-H}$ в алканах. В литературе представлено лишь несколько единичных примеров селективной трансформации α -положения ацеталей.

Идея настоящей работы заключается в окислении ацеталей циклическими диацил пероксидами. Несмотря на то, что ацетальная группа не имеет активированного α -положения, оказалось возможным провести селективную функционализацию ацеталей с помощью пероксидов с образованием продуктов окислительного C-O сочетания, в то время как кетоны, обладающие активированным α -положением, в реакцию не вступают. Реакция, вероятно, протекает через *in situ* образование эфира енола, с последующим окислительным [5+2] циклоприсоединением пероксида к эфиру енола и дальнейшей регенерацией ацетального фрагмента.



Обнаруженное превращение является уникальным примером региоселективной окислительной $\text{Csp}^3\text{-H}$ функционализации ацеталей и позволяет получать α -ацилоксилированные ацетали со свободной карбоксильной группой с выходом 42-85% [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 21-73-10016.

Список литературы:

1. Vil', V. A.; Gorlov E. S.; Bing Yu; Terent'ev A. O., *Org. Chem. Front.*, **2021**, 8, 3091-3101.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ БОГАТЫХ АЗОТОМ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ И ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

М. В. Горн, Н. В. Муравьев, А. Н. Пивкина, В. Г. Киселев

Институт химической кинетики и горения СО РАН

Новосибирский государственный Университет

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

630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 1. E-mail: m.gorn@q.nsu.ru

Богатые азотом гетероциклы и их производные представляют интерес как экологически чистые энергетические соединения. Кинетика и механизм термического разложения важны для понимания их чувствительности и термической стабильности. В данной работе было изучено термическое разложение 5-амино-3,4-динитропиразола (5АДП). Были использованы неизотермические (дифференциальная сканирующая калориметрия) и изотермические (манометрический метод) экспериментальные методики, проведен анализ газовых продуктов и кинетический анализ. Расчеты проводились современными модификациями высокоточных методов связанных кластеров (CCSD(T)-F12, DLPNO-CCSD(T)). Были рассмотрены все возможные каналы разложения, известные для других нитропиразолов, включая разрыв связи C-NO₂, нитро-нитритную перегруппировку, аци-нитро-изомеризацию и внутримолекулярное окисление. Расчеты показали, что ни одна из этих реакций не является доминирующей в процессе термоллиза 5АДП. Был обнаружен новый канал разложения, начинающийся с [1,2]-сигматропного переноса водорода, за которым следует [2,3]-сдвиг водорода, ведущий к образованию 5-амино-3,4-динитро-3Н-пиразола, который затем разлагается несколькими способами. Лимитирующей стадией является вторая реакция с эффективной энергией активации 52 ккал/моль. Чтобы понять автокаталитическую природу разложения 5ADP, были также рассмотрены вторичные реакции термоллиза. Поскольку мономолекулярные реакции разложения первичных продуктов обладают высокими барьерами, были рассмотрены бимолекулярные реакции 5АДП, в частности, с радикалом NO₂ и с первичным радикальным продуктом, а также с некоторыми продуктами быстрых вторичных реакций. Было обнаружено, что первичный радикальный продукт эффективно присоединяется к 5АДП, после чего происходит быстрый отрыв NO₂, что может быть одной из причин автокаталитической природы разложения 5ADP.

Экспериментальная часть работы выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (соглашение с ИОХ РАН № 075-15-2020-803), расчетная часть - при поддержке РФФИ (проект 20-33-90176).

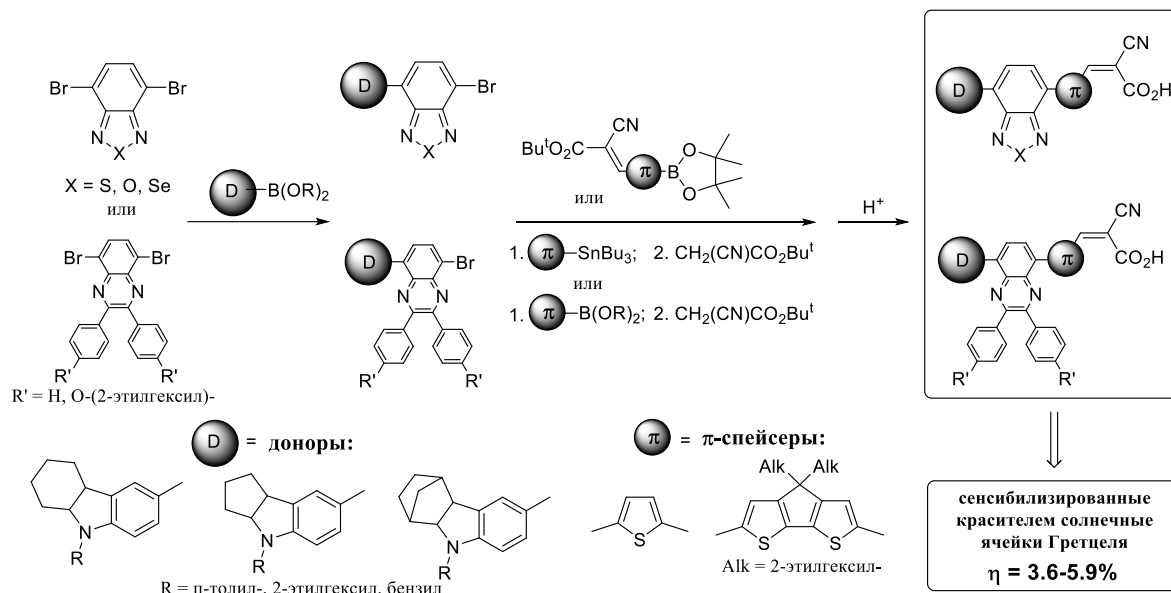
ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРЫ ДИЗАЙНА D-A- π -A' НА ОСНОВЕ НОВЫХ ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫХ БИЛДИНГ-БЛОКОВ

Н.С. Гудим, М.С. Михайлов, Е.А. Князева, О.А. Ракитин

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Органические соединения дизайна D-A- π -A' (где D обозначает донорный фрагмент, A и A' – внутренний и концевой акцепторы, а π – спейсер) находят широкое применение в сенсibilизированных красителем солнечных ячейках Гретцеля благодаря эффективному внутримолекулярному переносу заряда от донорной части молекулы к акцепторной.¹ Модификация строения последних может оказывать существенное влияние на способность веществ к поглощению, что влечет за собой изменения фотовольтаических характеристик солнечных элементов на основе красителей.



В данной работе был синтезирован ряд фотосенсибилизаторов, содержащих новые N-арил и алкилзамещенные 2,3,4,4a,9,9a-гексагидро-1H-карбазольные, 1,2,3,3a,4,8b-гексагидроциклопента[b]индолные и 2,3,4,4a,9,9a-гексагидро-1H-1,4-метанокарбазольные электронодонорные билдинг-блоки. Измерена фотовольтаическая эффективность полученных соединений, которая составила от 3.6 до 5.9 %.^{2,3}

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 15-13-10022.

Список литературы:

1. Князева Е. А.; Ракитин О. А.; *Успехи химии*, **2016**, 85, 1146.
2. Gudim, N. S.; Knyazeva, E. A. et al.; *MSDE*, **2021**, 6, 730.
3. Mikhailov, M. S.; Gudim, N. S. et al.; *J. Photochem. Photobiol. A*, **2020**, 391, 112333.

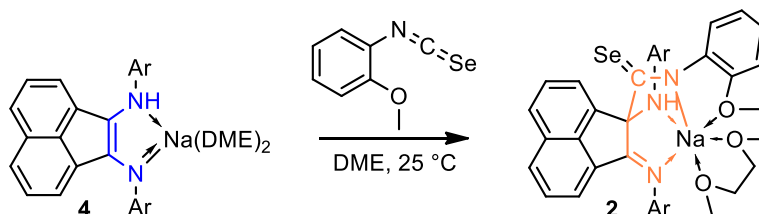
DPP-BIAN(H)Na + MeOC₆H₄NCSe – ПЕРВЫЙ ПРИМЕР [4+2] НАТРИЙ-МЕТАЛЛАЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ?

В. А. Додонов, О. А. Кушнерова, И. Л. Федюшкин

Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН

603137 Нижний Новгород, ул. Троицкая. 49. E-mail: dodonov@iomc.ras.ru

Реакции циклоприсоединения представляют собой уникальное сочетание атом экономии, хемо-, регио-, диастерео- и энантиоселективности. Большая группа таких реакций – реакций органического циклоприсоединения – находит широкое лабораторное и промышленное применение. Однако, реакции *металлациклоприсоединения*, и особенно *металлациклоприсоединения* металлов главных подгрупп, когда атомы металлов становятся неотъемлемой частью циклоаддукта, встречаются гораздо реже. Ранее мы сообщали о нескольких примерах [4+2] алюминия- и галлия- циклоприсоединения [1-4]. Настоящая работа посвящена первому примеру образования натрий-металлациклоаддукта **2**, его идентификации, а также возможном механизме реакции (по данным DFT) и условиях необходимых для ее протекания.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 21-73-20153.

Список литературы:

1. Dodonov V. A.; Chen W.; Liu L.; Sokolov V. G.; Baranov E. V.; Skatova A. A.; Zhao Y.; Wu B.; Yang X.-J.; Fedushkin I. L. *Inorg. Chem.* **2021**, 10.1021/acs.inorgchem.1c01581.
2. Dodonov V. A.; Chen W.; Zhao Y.; Skatova A. A.; Roesky P. W.; Wu B.; Yang X. J.; Fedushkin I. L. *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 8259.
3. Zhang W.; Dodonov V. A.; Chen W.; Zhao Y.; Skatova A. A.; Fedushkin I. L.; Roesky P. W.; Wu B.; Yang X.-J. *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 14994.
4. Dodonov V. A.; Kushnerova O.; Baranov E. V.; Novikov A. S.; Fedushkin I. L. *Dalton Trans.* **2021**, 50, 8899.

ЗОЛОТО-КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ОКИСЛЕНИЕ АЛКИНОВ КАК СИНТЕТИЧЕСКИЙ ПУТЬ К 1,2-ДИКАРБОНИЛАМ

А. Ю. Дубовцев

Санкт-Петербургский государственный университет

199034 Санкт-Петербург, Университетская наб. 7/9. E-mail: alexchem92@yandex.ru

«Золотой» катализ – стремительно развивающаяся область знания, находящаяся на стыке классической органической и металлоорганической химии. В частности, за последнее десятилетие экстраординарный прогресс достигнут в изучении золото-катализируемых окислительных трансформаций алкинов [1].

В представляемом докладе будут рассмотрены следующие результаты, полученные в научной группе докладчика (см. рисунок):

- золото-катализируемое окисление интернальных алкинов в замещённые бензилы и применение этой реакции в one-pot синтезах пяти-, шести- и семичленных азагетероциклов [2];
- роль природы нуклеофильного оксигенирующего реагента в золото-катализируемом синтезе 1,2-дикарбонильных соединений разнообразной природы из алкинов [3];
- золото-катализируемое окисление ацилацетиленов до вицинальных трикарбонильных соединений [4]



Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 18-73-00026 и 20-73-10022.

Список литературы:

1. Zheng, Z.; Ma, X.; Cheng, X.; Zhao, K.; Gutman, K.; Li, T.; Zhang, L. *Chem. Rev.* **2021**, 121, 8979.
2. Dubovtsev, A. Y.; Dar'in, D. V.; Krasavin, M.; Kukushkin, V. Y. *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 2019, 1856
3. Dubovtsev, A. Y.; Dar'in, D. V.; Kukushkin, V. Y. *Org. Lett.* **2019**, 21, 4116.
4. Dubovtsev, A. Y.; Shcherbakov, N. V.; Dar'in, D. V.; Kukushkin, V. Y. *J. Org. Chem.* **2020**, 85, 745.

РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ СИНТЕЗА ЗАМЕЩЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОДЕФИЦИТНЫХ ЦИКЛОГЕПТАТРИЕНОВ

М. К. Ильющенко, Р. Ф. Саликов, Ю. В. Томилов

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Гепта(метоксикарбонил)циклогептатриен, или ГМЦГ, демонстрирует уникальную реакционную способность, а также является предшественником самых разнообразных соединений. Исследования в данной области проводятся на протяжении последних десяти лет, однако все это время ГМЦГ являлся единственным представителем класса полизамещенных электронодефицитных циклогептатриенов. Нашей задачей стал поиск более универсальной стратегии синтеза циклогептатриенов с семью акцепторными группами.

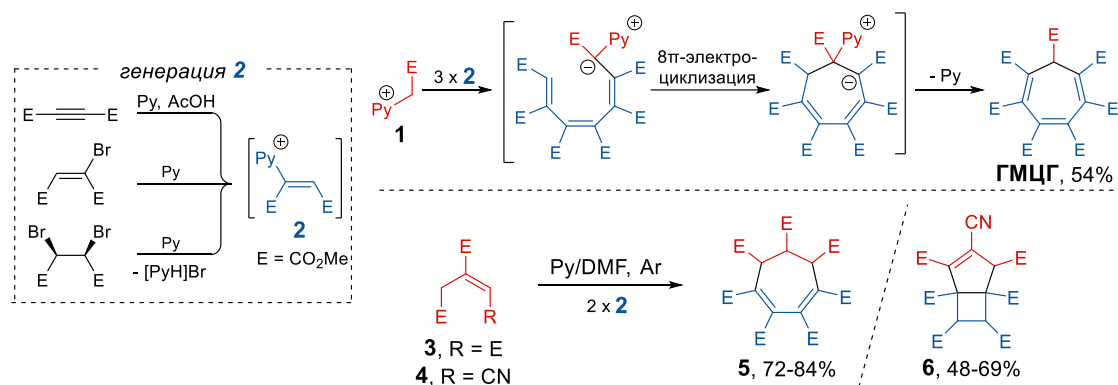


Рис. 1. Каскадные реакции с участием 2.

Каркас ГМЦГ формируется в результате каскадной реакции между соединением 1 и генерируемым *in situ* электрофильным соединением 2 (Рис. 1). Тем не менее, замена 1 на субстрат с любой другой акцепторной группой не приводит к формированию целевых продуктов. Мы развили данный подход с помощью расширения нуклеофильного блока до пропеновой группировки триметилаконитата 3 и соединения 4. В обоих случаях нам удалось получить ключевые семичленные структуры 5 и 6 с разными выходами в зависимости от выбранной системы для генерации 2. Последующая стадия окисления была проведена при помощи окислительной системы $\text{Cu}^1/\text{Cu}^{2+}$ в присутствии кислорода воздуха. Помимо получения и выделения требуемого циклогептатриена 7 нам удалось разработать *one-pot* процедуру синтеза ГМЦГ с высоким выходом (Рис.2). На данный момент исследования реакционной способности циклогептатриена 7 только начинаются.

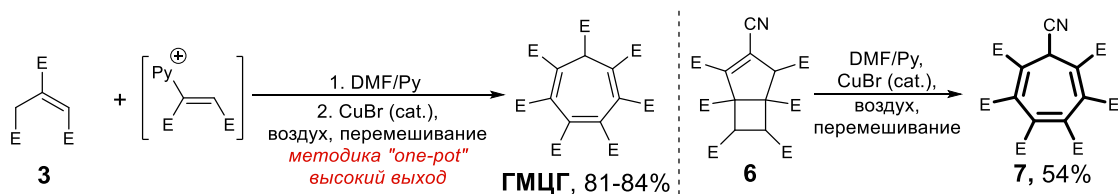


Рис. 2. Применение солей меди в синтезе циклогептатриенов.

КАСКАДНОЕ [2+4]-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ/[4+2]- АННЕЛИРОВАНИЕ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ЦИКЛОПРОПАНОВ С СОПРЯЖЕННЫМИ ДИЕНАМИ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИДА ГАЛЛИЯ(III)

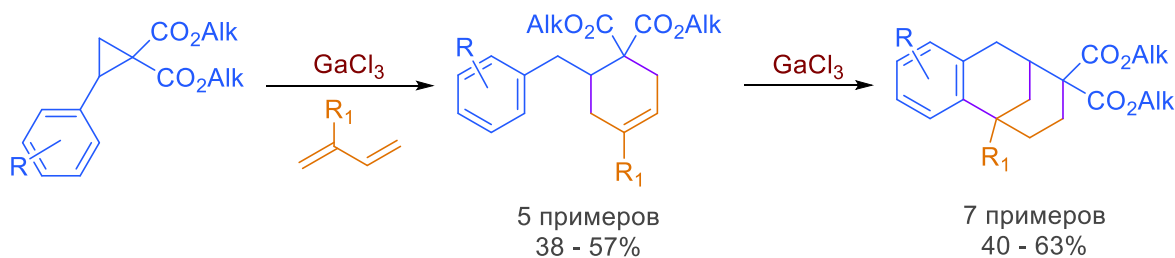
Д.А. Князев^{1,2}, М.А. Белая¹, Р.А. Новиков¹, Ю.В. Томилов¹

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

119991 Москва, Ленинский просп. 47

² Высший химический колледж РАН, Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., 9. E-mail: dani.fursten@gmail.com

В современной органической химии донорно-акцепторные циклопропаны (ДАЦ) занимают место широко используемых реагентов в синтезе карбо- и гетероциклических соединений. В подавляющем большинстве реакций ДАЦ служат источником 1,3-цвиттер-ионных частиц, генерируемых при взаимодействии с кислотами Льюиса, однако при использовании солей галлия (III) наблюдается генерация 1,2-цвиттер-ионного интермедиата. Наша научная группа длительное время занимается исследованием реакций ДАЦ, протекающих в присутствии GaCl₃, в частности в реакциях с олефинами, однако за все время работы не был исследован такой класс ненасыщенных реагентов, как диены. В то же время, подобные реакции, проведенные в присутствии других кислот Льюиса, известны и протекают по пути формального [3+2]- или [3+4]-циклоприсоединения, таким образом, наша работа устраняет данный пробел в наших знаниях о химии ДАЦ.



В рамках проведенной работы проведено исследование реакций широкого круга ДАЦ в присутствии GaCl₃ с сопряженными 2-замещенными диенами, в особенности, с изопреном. Отдельное внимание уделено исследованию эффекта заместителей на результат реакции и изучению влияния условий проведения реакции на конечный продукт. В целях актуализации практической значимости работы, в качестве выхода к новому классу потенциальных биологически-активных соединений предложен вариант модификации одного из полученных продуктов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 19-73-10210.

ФОТОРЕДОКС-КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЕ ТИОЛ-ИН-ЕН СОЧЕТАНИЕ

А.Д. Кобелев^{a,b}, Ю.В. Бурыкина^a, Н.С. Шлапаков^a, В.П. Анаников^{a,b}

^aИнститут органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,

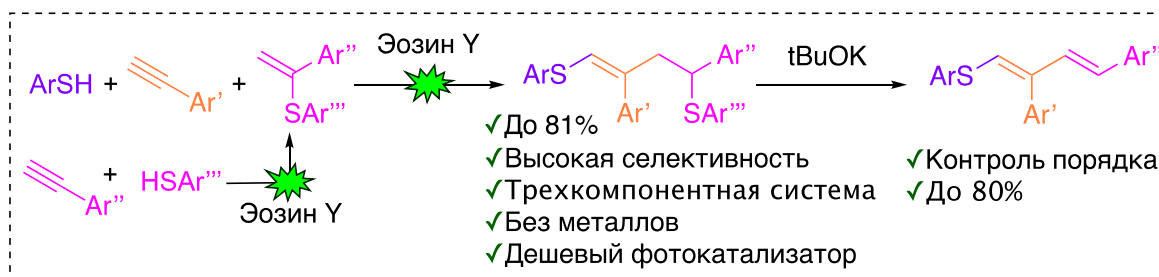
119991 Москва, Ленинский просп. 47.

^bМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, химический факультет

E-mail: akobelev@ioc.ac.ru

Одной из важнейших задач современной органической химии является увеличение атомэкономичности реакций для снижения количества химических отходов. С этой точки зрения перспективным методом для создания связи С-С являются реакции присоединения алкинов к алкенам. Возможности металлокомплексного катализа позволяют осуществлять ин-ен сочетание с хорошими выходами. Однако достижение приемлемой хемоселективности в этих реакциях возможно только при использовании субстратов с сильно отличающимися химическими свойствами. Проблема гомосочетаний не решена и в радикальной химии: ранее были изучены только внутримолекулярные радикальные реакции ин-ен присоединения.



В данной работе показана возможность селективного трехкомпонентного присоединения тиолов к алкинам и α -винилсульфидам с выходом до 81%. Комбинация нового метода с изученным фотокаталитическим способом [1] получения α -винилсульфидов и последующим элиминированием тиола позволяет рассматривать реакцию как ин-ин сочетание. Тиофенол, внедряемый на первой стадии, является защитной группой, управляющей селективностью процесса.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 21-13-00193.

Список литературы:

1. Burykina, J. V.; Shlapakov, N. S.; Gordeev, E. G.; König, B.; Ananikov, V. P. *Chem. Sci.* **2020**, *11* (37), 10061–10070.

ИНДУЦИРОВАННЫЕ АННЕЛИРОВАНИЕМ КАСКАДНЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ 1,2,3-ТРИАЗОЛОВ

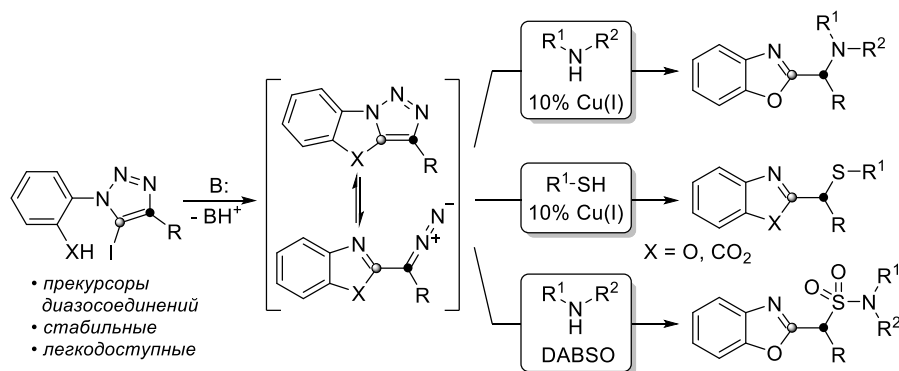
Ю. Н. Котовщиков, Г. В. Латышев, Н. В. Лукашев, И. П. Белецкая

МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет

119991 Москва, ул. Ленинские горы, 1/3. E-mail: yuri-chem@mail.ru

Большинство 1,2,3-триазолов представляет собой стабильные ароматические гетероциклы, обладающие достаточно низкой реакционной способностью. Тем не менее, существует ряд триазолов, способных самопроизвольно превращаться в таутомерные диазоимины. Данные реагенты весьма востребованы в синтезе разнообразных структур, однако круг подходящих субстратов остаётся достаточно ограниченным. Наиболее активно в этой области используются *N*-сульфонилтриазолы и триазоло[1,5-*a*]пиридины.

Нами было обнаружено, что в качестве предшественников диазосоединений могут выступать 5-иод-1,2,3-триазолы – вполне стабильные и легкодоступные с помощью медь-катализируемого (3+2)-циклоприсоединения. Наличие фенольной или карбоксильной группы в молекуле иодтриазола обеспечивает возможность аннелирования нового гетероцикла, вызывающего раскрытие триазольного кольца и *in situ* генерацию диазоимина. Дальнейший перехват диазоформы различными реагентами позволяет разрабатывать новые каскадные подходы к ряду азагетероциклов, в частности, бензоксазолам и бензоксазинам [1].



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 21-73-00161).

Список литературы:

1. (a) Kotovshchikov, Y.N.; Latyshev, G.V.; Navasardyan, M.A.; Erzunov, D.A.; Beletskaya, I.P.; Lukashev, N.V. *Org. Lett.* **2018**, 20, 4467; (b) Kotovshchikov, Y.N.; Latyshev, G.V.; Kirillova, E.A.; Moskalenko, U.D.; Lukashev, N.V.; Beletskaya, I.P. *J. Org. Chem.* **2020**, 85, 9015; (c) Gevondian, A.G.; Kotovshchikov, Y.N.; Latyshev, G.V.; Lukashev, N.V.; Beletskaya, I.P. *J. Org. Chem.* **2021**, 86, 5639.

МЕТОД КОНФОРМАЦИОННОГО ПОИСКА ЦИКЛИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ ПОДХОДОМ INVERSE KINEMATICS

Н. В. Кривошапов^{1,2}, М. Г. Медведев¹

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

119991, Москва, Ленинский просп. 47.

²*МГУ им. М. В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские Горы 1 (3).*

E-mail: knvvv@yandex.ru

Важнейший фактор, определяющий точность квантовохимического моделирования любой реакции – это полнота описания конформационного ансамбля всех рассматриваемых молекул и переходных состояний (ПС). Существующие алгоритмы глобального (вдали от стартовой структуры) конформационного поиска (КП) неэффективны для молекул, содержащих свободные и/или конденсированные циклы, которые представляют наибольший интерес для современной органической химии. Среди большого числа работ по КП есть всего лишь один алгоритм, названный TLC [1], который эффективно решает задачу генерации конформаций циклов. Этот метод использует подход inverse kinematics к генерации геометрий циклов, то есть представляет цикл, как систему соединенных шарниров, и решает задачу замыкания цикла в её алгебраической формулировке. Причем у существующей имплементации TLC есть критические недостатки, не позволяющие применять его к полициклическим молекулам, а также затрудняющие автоматизацию КП.

В рамках данного проекта был создан алгоритм, который автоматизирует и обобщает метод TLC на циклы любых размеров и на молекулы с циклами, конденсированными по одному или двум атомам. Ключевая особенность алгоритма – это генерация минимального набора степеней свободы (СС) молекулы, достаточного для задания любого её конформера, а также возможность быстро получить конформацию для определенных значений этих СС. В дополнение к этому, было реализовано детектирование и устранение наложений атомов в получаемых геометриях и несколько вариантов систематического и стохастического перебора конформеров молекулы в пространстве её СС. Новый алгоритм можно применять и для конформационного поиска ПС, пользуясь принципом, предложенным в работе [2].

Исходный код реализации нового метода, а также удобные в использовании исполняемые файлы находятся в открытом доступе по адресу <https://github.com/nkrivoshchapov/RCRI>.

Список литературы:

1. Coutsiyas E.A. et al. *J. Comput. Chem.* **2004**, 25, 510.
2. Medvedev M.G. et al. *Mendeleev Commun.* **2017**, 27, 224.

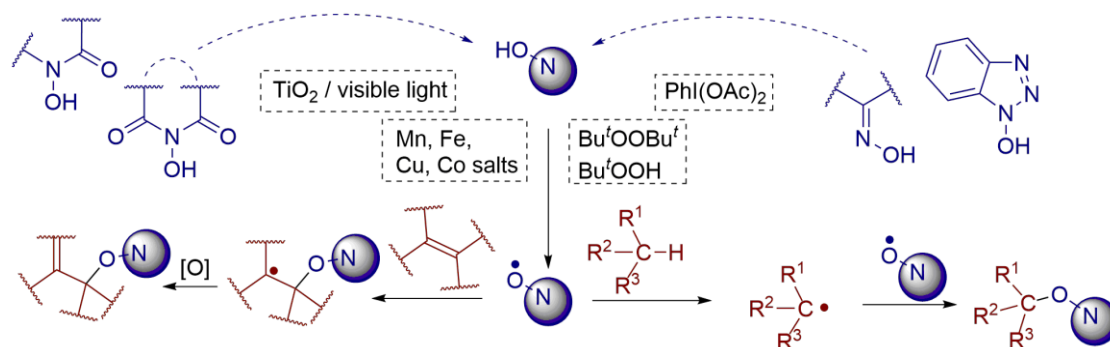
СЕЛЕКТИВНАЯ ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ N-ОКСИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ

И. Б. Крылов, А. С. Будников, Е. Р. Лопатьева, О. О. Сегид, А. В. Ластовко, С. А. Павелъев,
А. О. Терентьев

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

N-оксильные радикалы занимают особое место в органической химии благодаря особой стабильности радикального фрагмента NO и большому разнообразию структур и свойств таких радикалов, находящих применение в разработке гальванических ячеек, сенсоров, спиновых меток, контрастных реагентов, органических магнитных материалов, а также в органическом синтезе в качестве катализаторов окислительно-восстановительных процессов [1,2]. В докладе рассмотрено новое направление в химии N-оксильных радикалов, а именно их применение в качестве радикальных реагентов для функционализации органических субстратов с расщеплением связей C-H или π -связей C=C [3–5].



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

Список литературы:

1. E. V. Tretyakov, V. I. Ovcharenko, A. O. Terent'ev, I. B. Krylov, T. V. Magdesieva, D. G. Mazhukin, N. P. Gritsan, *Russ. Chem. Rev.*, **2021**, 90, DOI:10.1070/RCR5025.
2. I. B. Krylov, E. R. Lopat'eva, I. R. Subbotina, G. I. Nikishin, B. Yu, A. O. Terent'ev, *Chin. J. Catal.*, **2021**, 42, 1700–1711.
3. I. B. Krylov, S. A. Paveliev, A. S. Budnikov, A. O. Terent'ev, *Beilstein J. Org. Chem.*, **2020**, 16, 1234–1276.
4. I. B. Krylov, E. R. Lopat'eva, A. S. Budnikov, G. I. Nikishin, A. O. Terent'ev, *J. Org. Chem.*, **2020**, 85, 1935–1947.
5. A.S. Budnikov, I. B. Krylov, A.V. Lastovko, S.A. Paveliev, A.R. Romanenko, G.I. Nikishin, A.O. Terent'ev, *Org. Biomol. Chem.*, **2021**, 19, 7581–7586.

КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ АЛКЕНОВ

В.А. Лопаткин^{1,2}, В.Ю. Евтушок^{1,2}

¹Новосибирский государственный университет

630090 Новосибирск, ул. Пирогова 1.

²Институт катализа имени Г. К. Борескова СО РАН

630090 Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 5. E-mail: v.lopatkin@g.nsu.ru

Разработка гетерогенных катализаторов для селективного окисления органических соединений «зелеными окислителями», в том числе пероксидом водорода, является актуальной проблемой современного катализа. Полиоксометаллаты представляют собой неорганические полиядерные оксокомплексы переходных металлов, которые могут эффективно активировать H_2O_2 по гетеролитическому пути и в отличие от комплексов с органическими лигандами термодинамически устойчивы к окислению.

В этой работе представлены гетерогенные катализаторы на основе Nb-монозамещенного полиоксовольфрамата структуры Линдквиста $[Nb(L)W_5O_{18}]^{n-}$ ($L = O, (O)_2, OCH_3$) и $[(NbW_5O_{18})_2O]^{4-}$ (Nb-ПОМ) и углеродных нанотрубок (УНТ) для эпокси́дирования алкенов водным 30% H_2O_2 [1]. Имму́бализацию проводили методом адсорбции Nb-ПОМ на УНТ из раствора в MeCN в присутствии $HClO_4$. Добавление минеральной кислоты $HClO_4$ является ключевым фактором для достижения прочной необратимой адсорбции Nb-ПОМ на поверхности УНТ. Полученные катализаторы были охарактеризованы комплексом физико-химических методов (ИК, ПЭМ, элементный анализ), с помощью которых подтвердили сохранение структуры Nb-ПОМ и показали, что частицы Nb-ПОМ распределены на поверхности квазимолекулярно. Имму́бализация Nb-ПОМ приводит к увеличению активности в эпокси́дировании алкенов H_2O_2 по сравнению с гомогенным катализатором, что связано с образованием высокоактивного гидропероксокомплекса ниобия 'HNb(O₂)W₅' из стабилизированной поверхностью носителя формы 'Nb(OH)W₅', склонной к димеризации в растворе. Выявлены основные факторы, влияющие на активность и селективность этих катализаторов. Гетерогенные катализаторы Nb(L)W₅/УНТ не подвержены вымыванию Nb-ПОМ в условиях реакций эпокси́дирования и могут быть использованы многократно без снижения каталитических характеристик.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 19-03-00172.

Список литературы:

1. Evtushok, V. Y. et al. *Catal. Sci. Tech.* **2021**, *11*, 3198-3207.

НОВЫЙ СПОСОБ ГЕНЕРАЦИИ ФТОРАЛКИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ ИЗ 2,2,2-ТРИФТОРЭТАНОЛОВ

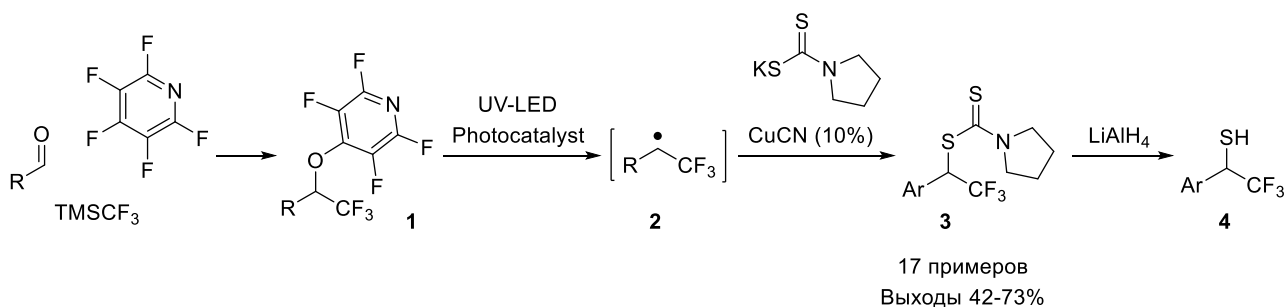
С. С. Луньков, А. А. Земцов, В. В. Левин, А. Д. Дильман

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Фторсодержащие органические соединения обладают уникальным сочетанием биохимических и физико-химических характеристик, в связи с этим существует постоянная необходимость получения новых фторсодержащих препаратов и развития методологии фторной функционализации органических молекул.[1] Новые возможности и инструменты, позволяющие расширить функционал фторорганической химии, появились с открытием фотокаталитических реакций.

Нами было обнаружено, что в качестве предшественников трифторметильных радикалов могут выступать синтетически легкодоступные производные 2,2,2-трифторэтанолов **1**, активированные тетрафторпиридиновым остатком. Были изучены реакции генерированных радикалов с *N*-метилпирролом, силиенолями и различными S-нуклеофилами. Наилучшая активность была найдена в случае солей дитиокарбаматов при катализе солями меди (I). В найденных оптимальных условиях был получен ряд соединений **3** с хорошим выходом. Параллельно с этим был разработан удобный one-pot процесс синтеза соединений **1** с высоким выходом из соответствующих альдегидов, пентафторпиридина и триметил(трифторметил)силана. Также на нескольких примерах была показана возможность легкой трансформации соединений **3** в тиолы **4**, синтез которых не описан в литературе.[3]



Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 20-13-00112).

Список литературы:

1. J. Wang, M. Sanchez-Roselló, J. L. Aceña, C. del Pozo, A. E. Sorochinsky, S. Fustero, V. A. Soloshonok, H. Liu, *Chem. Rev.* **2014**, 114, 2432–2506.
2. Prier, C. K.; Rankic, D. A.; MacMillan, D. W. C. *Chem. Rev.* **2013**, 113, 5322–5363.
3. Zemtsov, A. A.; Lunkov, S. S.; Levin, V. V.; Dilman, A. D. *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, 6, 1007–1010.

ТАНДЕМНОЕ [4+2]/[3+2]-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ/[1,3]-ПЕРЕГРУППИРОВКА НИТРОАЛКЕНОВ, АЛКЕНОВ И КЕТЕНОВ

Р. С. Малыхин^{a,b}, А. Ю. Сухоруков^a, И. С. Голованов^a

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

119991 Москва, Ленинский просп. 47.

^bМГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет 119991 Москва, Ленинские горы 1 стр. 3

E-mail: roma.malihin@gmail.com

Тандемные реакции играют важную роль в синтезе полифункционализированных соединений из коммерчески доступных прекурсоров. При этом тандемные превращения, состоящие из последовательных перициклических реакций, благодаря своей согласованности, сопровождаются стереоселективным созданием нескольких взаимозависимых стереоцентров.

В ходе данной работы была исследована новая реакция циклических шестичленных нитронатов с кетенами, в которой, последовательность [3+2] циклоприсоединения/ [1,3]-перегруппировки приводит к диастереоселективному образованию ранее неизвестной оксазоло-1,2-оксазиновой гетероциклической системы (схема 1).

Данный подход показал свою эффективность для широкого круга субстратов и может быть скомбинирован с известным подходом к синтезу циклических шестичленных нитронатов из соответствующих нитроалкенов и донорных алкенов (стадия 1, схема1).

Разработанная последовательность позволяет производить быстрое увеличение сложности структуры исходных реагентов с параллельным формированием до четырех смежных стереогенных центров.

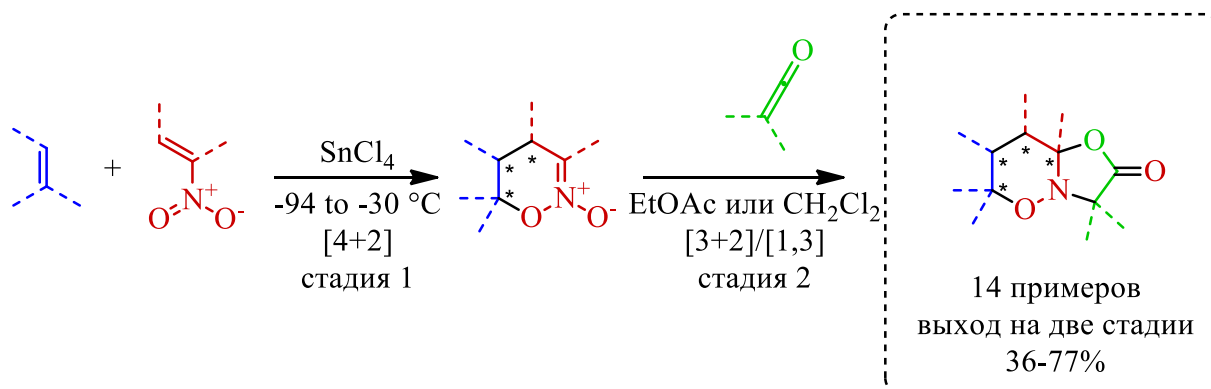


Схема 1.

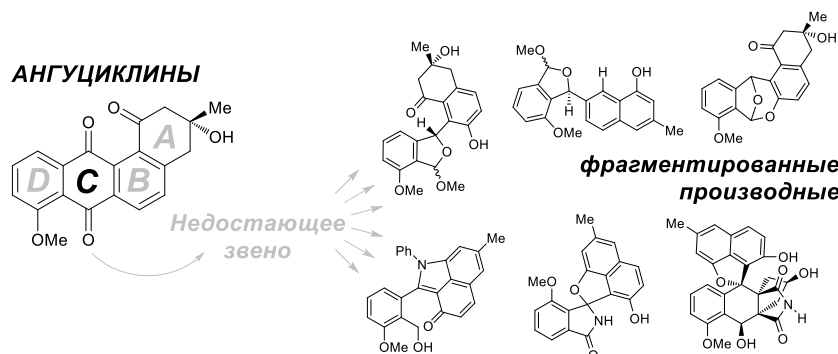
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 17-13-01411.

ФРАГМЕНТИРОВАННЫЕ ПО КОЛЬЦУ С ПРОИЗВОДНЫЕ АНГУЦИКЛИНОВ

А. А. Михайлов, В. А. Иконникова

Институт биоорганической химии им. М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН

119991 Москва, ул. Миклухо-Маклая 16/10. E-mail: mikhaylov_andrey@yahoo.com



В связи с ростом антибиотикорезистентности поиск новых антибактериальных агентов является одной из наиболее актуальных задач. Большое внимание уделяется изучению антибиотиков природного происхождения, не вошедших по каким-либо причинам в клиническую практику. Среди таких соединений особенно выделяются ангуциклины – крупнейший класс декакетидов, производимых бактериальными поликетидсинтазами II типа [1].

В настоящем докладе будет рассмотрена большая группа производных ангуциклинов, претерпевших в ходе пост-поликетидсинтазной модификации фрагментацию по кольцу С. Была предпринята попытка систематизировать соединения такого рода, а также разобраться с их возможной биологической/экологической функцией. Нам удалось пересмотреть и унифицировать их возможный биосинтез, и установить биосинтетические связи с «классическими» ангуциклиновыми производными [2].

Для более детального изучения свойств, нами были разработаны подходы к полному синтезу некоторых из фрагментированных производных ангуциклинов [3]. Основное внимание было уделено разработке подходов к синтезу бициклических билдинг-блоков АВ (по наименованию колец в ангуциклинов).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта президента РФ МК-736.2021.1.3.

Список литературы:

1. Kharel, M. K.; Pahari, P.; Shepherd, M. D.; Tibrewal, N.; Nybo, S. E.; Shaaban, K. A.; Rohr, J. *Nat. Prod. Rep.* **2012**, 29, 264–325.
2. Mikhaylov, A. A.; Ikonnikova, V. A.; Solyev, P. N. *Nat. Prod. Rep.* **2021**, 38, 1506–1517.
3. Ikonnikova, V.A.; Solyev, P. N.; Terekhov, S. S.; Alferova, V. A.; Tyurin, A. P.; Korshun, V. A.; Baranov, M. S.; Mikhaylov, A. A. *Tetrahedron Lett.* *на рецензии*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОЗОНА ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОЗДУХА ОТ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

А. И. Мытарева, С. А. Канаев, Д. А. Бокарев, Г. Н. Баева, А. В. Казаков, А. Ю. Стахеев

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Летучие органические соединения (ЛОС) представляют собой большую группу углеводородов, включающую в себя алканы, алкены, арены, альдегиды, кетоны и спирты с температурами кипения ниже 260°C [1]. ЛОС относятся к числу наиболее опасных загрязнителей, поскольку их накопление в атмосферном воздухе способствует образованию фотохимического смога. Для удаления этих соединений широко применяется процесс каталитического окисления кислородом воздуха, однако для его протекания в ряде случаев требуются температуры выше 300°C.

В настоящей работе предложен новый энергосберегающий метод удаления ЛОС. Суть этого метода заключается в проведении процесса каталитического окисления в присутствии озона на катализаторе Mn/Al_2O_3 . Показано, что добавление в воздушный поток, содержащий примеси ЛОС (C_1 - C_6 алканы, ксилолы и др.), небольшого количества озона приводит к значительному снижению температуры процесса и позволяет проводить его с высокой эффективностью уже при 25–50°C.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы развития Научных Школ ИОХ РАН.

Список литературы:

1. Huang, H.; Xu, Y.; Feng, Q.; Leung, D.Y.C. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, 5, 2649.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА СМЕШЕНИЯ НА ВЫХОД И СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОСТЬ ГЛИКОЗИЛИРОВАНИЯ

Мячин И.В., Степанова Е.В., Кононов Л.О.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

4-(3-Хлорпропокси)фенильная группа (CPP) – представитель Янус-агликонов [1], применяемых в синтезе гликоконъюгатов. Ранее была синтезирована серия моно- и олигосахаридов с CPP-агликоном [1], но в ней отсутствовал CPP-сиалозид **2**. Мы решили восполнить этот пробел (рис. 1а).

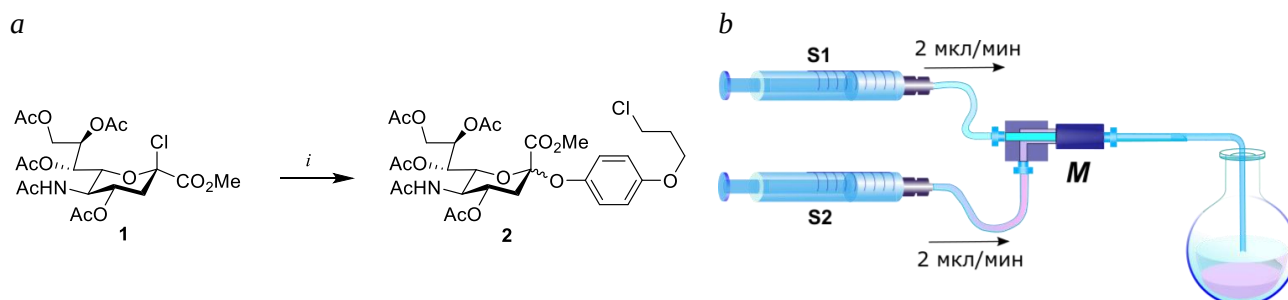


Рисунок 1. *a* – исследуемая реакция гликозилирования; *i*: CPP-ОН (2 экв.), Bu₄NHSO₄ (1 экв.), AcOEt, 10% водн. Na₂CO₃. *b* – схема проточного реактора: **S1** – сиалилхлорид **1**, CPP-ОН, AcOEt; **S2** - Bu₄NHSO₄, 10% водн. Na₂CO₃; **M** – микромиксер Comet X-01.

Сравнение этой реакции в потоке (рис. 2*b*) и в колбе показало трехкратное увеличение выхода в проточном реакторе: 35 и 13% соответственно при концентрации сиалилхлорида **1** 50 ммоль/л (это т. н. «микрофлюидный эффект» [3]). При этом, в колбе образовывался *только* α-сиалозид **2α**, что согласуется с литературой [4], а в потоке – оба аномера (**2α** и **2β**). Таким образом, показано ключевое влияние способа смешения на стереоселективность исследуемого процесса, а концентрации – на реакционную способность реагентов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ (проект № 21-73-20164).

Список литературы:

1. E.V. Stepanova, *et al.*, *Carbohydr. Res.* **2019**, 471, 95.
2. L.O. Kononov, *RSC Adv.* **2015**, 5, 46718.
3. R. Roy, in *Handbook of Phase Transfer Catalysis*, eds. Y. Sasson and R. Neumann, Springer, Dordrecht, 1997, pp. 244-275.

РАЗРАБОТКА СУБСТРАТ-СПЕЦИФИЧНЫХ ХИМЕРНЫХ МОЛЕКУЛ, ИНДУЦИРУЮЩИХ ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ ЦЕЛЕВЫХ БЕЛКОВ

Д. С. Новикова, Т. А. Григорьева, В. Г. Трибулович

Санкт-Петербургский государственный технологический институт

190013 Санкт-Петербург, Московский просп. 26. E-mail: dc.novikova@gmail.com

Известно, что АМФ-активируемая протеинкиназа (АМФК) осуществляет фосфорилирование широкого спектра субстратов, что обуславливает низкую селективность активации АМФК относительно отдельно взятого целевого сигнального каскада. Установленным фактом является то, что белок MDMX является одним из субстратов АМФК. Его фосфорилирование ингибирует убиквитинилирование онкосупрессора p53 и активирует его [1]. Белки MDM2 и MDMX вместе играют важную роль в ингибировании p53. При этом только MDM2 обладает собственной E3 убиквитинлигазной активностью. MDM2 имеет ряд сайтов фосфорилирования, часть из которых ответственна за подавление E3-лигазной функции, тогда как фосфорилирование других, наоборот, активирует MDM2 и усиливает деградацию p53. При этом возможность фосфорилирования по S17 MDM2, вызывающего образование закрытой конформации белка, полностью исключаящей взаимодействие с p53, представляет особый интерес. Возможность фосфорилирования этого остатка была показана *in vitro*, хотя в клеточном контексте оно не было зафиксировано.

Чтобы оценить возможность фосфорилирования MDM2 за счет АМФК и клеточный эффект подобной модификации, мы разработали химерные молекулы на основе ингибиторов MDM2 и активаторов АМФК. В качестве ингибиторов MDM2 мы использовали серию изоиндолинонов, которые были исследованы нами ранее [2]. В качестве активаторов АМФК использовали ряд бензилиденоксиндов, которые проявили высокую активность на клеточной модели [3]. Для получения гетеробифункциональных соединений в качестве линкерных фрагментов использовали омега-аминокислоты. Полученные химерные молекулы были протестированы на способность стимулировать апоптоз в раковых клетках. Сохранение АМФК-активирующей способности химерных соединений по сравнению с немодифицированными активаторами было подтверждено *in silico* и на клеточной модели.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 21-73-00296.

Список литературы:

1. Siriwardena S.U. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 14052.
2. Novikova D.S. et al. *ChemMedChem*. **2020**, 15, 2521.
3. Grigoreva T.A. et al. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2017**, 27, 5197.

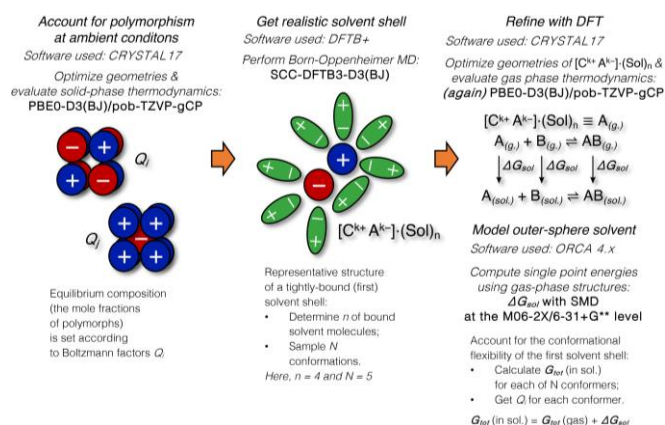
КАК ПОВЫСИТЬ РЕПРЕЗЕНТАТИВНОСТЬ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ БЛАГОДАРЯ УЧЕТУ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ

М. В. Полинский, М. Д. Сапова, В. П. Анаников

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

В органической химии и катализе все еще встречается устаревшее мнение о том, что квантово-химическое моделирование недостаточно точно в описании наблюдаемых физико-химических параметров органических реакций. Недавно мы на двух примерах показали [1,2], что учет конформационной подвижности — ротамерии — критичен в квантово-химических расчетах термодинамических параметров реакций ΔG и $\Delta G^\ddagger$.



Был предложен новый подход к моделированию ионных пар в растворе, учитывающий конформационную подвижность сольватной оболочки [1] и, в результате, новый подход к жидкофазному синтезу с твердым CaC_2 — удобным донором функционализируемого $C\equiv C$ -синтона — в рамках устойчивого развития и «зеленой» химии. Также мы проанализировали реакцию восстановительного элиминирования $R-R'$ из $[RR'ML_2]$ ($M = Ni, Pd, Pt$) — ключевую стадию всех реакций кросс-сочетания [2]. Проведено сравнение всех термодинамических и кинетических параметров реакции на уровне теории DLPNO-CCSD(T)/CBS|RIJCOSX-PBE0-D4/def2-TZVP и сравнение активности Ni, Pd, Pt, предложена новая формулировка теории переходного состояния для мультиконформерных систем.

Список литературы:

- Polynski, M.V.; Sapova, M.D.; Ananikov, V.P. *Chem. Sci.*, **2020**, *11*, 13102.
- Polynski, M.V.; Ananikov, V.P. Developing Multiconformer Transition State Theory to Thoroughly Map the Reaction Space and Access Machine Learning Datasets for Catalytically Relevant C-C Couplings/Activations with Ni, Pd, and Pt Complexes (under review).

Pd-Ag «SINGLE-ATOM ALLOY» КАТАЛИЗАТОРЫ: ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ Pd₁ ЦЕНТРОВ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

А. В. Рассолов, Г. Н. Баева, А. Ю. Стахеев

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Гетерогенные металлнанесенные катализаторы на основе переходных металлов широко применяются для проведения различных промышленных и лабораторных процессов благодаря высокой активности, стабильности и простоте отделения от реакционной смеси. Однако их существенным недостатком является недостаточная селективность по целевому продукту в сравнении с гомогенными металлокомплексными катализаторами. Одна из фундаментальных причин недостаточной селективности заключается в неоднородности структуры и адсорбционно-каталитических характеристик активных центров на поверхности металлических наночастиц.

В настоящее время одним из наиболее перспективных решений проблемы селективности гетерогенных катализаторов является использование концепции «моноатомных биметаллических катализаторов» или «single-atom alloy catalysts». [1,2] В этих катализаторах активные центры на поверхности металлических наночастиц состоят из одного атома активного металла и пространственно изолированы друг от друга атомами малоактивного компонента. Данный подход позволяет радикально повысить однородность активных центров и селективность действия гетерогенных катализаторов.

В представленной работе комплексом физико-химических методов (Н₂-ТПВ, Н₂-ТПД, ПЭМ, РФА, ИК-СО) изучены процессы формирования и степень устойчивости «single-atom» структуры моноатомных активных центров Pd₁ на поверхности биметаллических сплавных Pd-Ag катализаторов с различным атомным соотношением Ag/Pd. Каталитические характеристики синтезированных образцов детально исследованы в процессах жидкофазного селективного гидрирования интернальных (дифенилацетилен, 1-фенил-1-пропин) и терминальных алкинов (фенилацетилен), и установлена их чрезвычайно высокая селективность по целевому олефину.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 17-13-01526.

Список литературы:

1. Flytzani-Stephanopoulos M. Chin. J. Catal. **2017**, V. 38. P. 1432
2. Mitchell S., Vorobyeva E., Perez-Ramirez J. Angew. Chem. Int. Ed. **2018**, V. 57. P. 15316.

РАЗРАБОТКА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ И ГИДРИРОВАНИЯ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ "ЗЕЛЕННОЙ" ХИМИИ

Е. А. Редина, К.В. Виканова, О.А. Кириченко, Г.И. Капустин, Л.М. Кустов

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

«Зеленая» химия за последние 10 лет стала не просто модным направлением исследований, но новой реальностью. Переход от традиционных подходов органической химии к «зеленым» процессам, основанным на 12 принципах, суть которых заключается в минимизации воздействия на окружающую среду, дал новый импульс развития катализа, прежде всего, гетерогенного.

В нашей лаборатории был разработан целый спектр каталитических систем для реакций селективного окисления и гидродеоксигенации биодоступных спиртов [1-3], низкотемпературного гидрирования карбонильных и нитро-соединений [4], а также для процессов экологического катализа [5]. Все эти системы объединяет то, что это биметаллические катализаторы. Именно получение нанесенных биметаллических частиц или же модификация оксидной подложки катализатора вторым металлом позволяет управлять активностью и селективностью всей каталитической системы вследствие возникающих эффектов синергетического взаимодействия. Полученные каталитические системы позволяют не только проводить процессы, зачастую, в обычных условиях, но и за счет влияния добавки второго металла заметно снижать содержание благородных металлов до ультрамалых концентраций (< 300 ppm).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта 17-73-20282.

Список литературы:

1. Redina, E. A.; Greish, A. A.; Mishin, I. V.; Kapustin, G. I.; Tkachenko, O. P.; Kirichenko, O. A.; Kustov, L. M., **Catal. Tod.**, 2015, 241, 246.
2. Redina, E.; Greish, A.; Novikov, R.; Strelkova, A.; Kirichenko, O.; Tkachenko, O.; Kapustin, G.; Sinev, I.; Kustov, L. **Appl. Catal. A: Gen.**, 2015, 491, 170.
3. Redina, E. A.; Kapustin, G. I.; Tkachenko, O. P.; Greish, A. A.; Kustov, L. M. **Catal. Sci. Tech.**, 2021, 11(17), 5881.
4. Redina, E. A.; Vikanova, K. V.; Kapustin, G. I.; Mishin, I. V.; Tkachenko, O. P.; Kustov, L. M. **Eur. J. Org. Chem.**, 2019 (26), 4159.
5. Redina, E. A.; Kirichenko, O. A.; Shesterkina, A. A.; Kustov, L. M. **Pure Appl. Chem.**, 2020, 92, 7, 989.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГЕТЕРОМЕТАТЕЗИСНОЕ ИМИДИРОВАНИЕ ЛАКТОНОВ

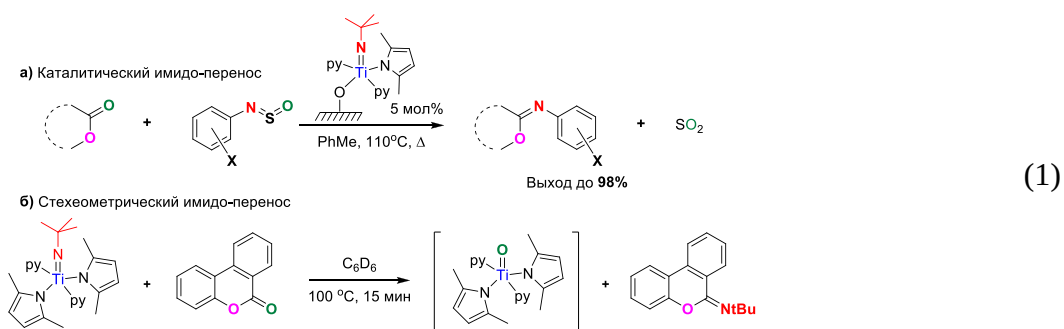
А. В. Румянцев, А. В. Пичугов, П. А. Жижко, Д. Н. Зарубин

Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН

119991 Москва, ул. Вавилова, 28. E-mail: andrewrumnica@gmail.com

Каталитический оксо-имидный *гетерометатезис* (т.е. метатезис кратных связей углерод-гетероатом или гетероатом-гетероатом) представляет собой новую синтетическую методологию, использующую высокую реакционную способность имидных комплексов ранних переходных металлов для трансформации различных оксо-субстратов ($X=O$) в соответствующие имино-производные ($X=NR$). Наиболее активными на данный момент катализаторами оксо-имидного гетерометатезиса являются иммобилизованные на силикагеле имидные комплексы титана ($L_nTi=NR$), причем закрепление на поверхности носителя необходимо для предотвращения олигомеризации реакционноспособных терминальных оксо-интермедиатов ($L_nTi=O$). Ранее нами было показано, что такие катализаторы позволяют проводить имидирование карбонильных соединений *N*-сульфиниламинами, а также самоконденсацию изоцианатов в карбодиимиды и *N*-сульфиниламинов и сульфодиимины [1].

В настоящей работе представлены первые примеры каталитического имидирования производных карбоновых кислот — лактонов — под действием *N*-сульфиниламинов с получением соответствующих циклических имидатов (Схема 1, а), изучен круг вступающих в реакцию субстратов и влияние на реакционную способность таких факторов, как структура и размер цикла лактона, электронные и стерические эффекты заместителей в *N*-сульфиниламине [2]. С целью изучения механизма реакции было также исследовано стехиометрическое взаимодействие имидных комплексов титана с лактонами (Схема 1, б).



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-73-10163).

Список литературы:

1. Zhizhko, P. A. et al., *Organometallics* **2020**, 39 (7), 1014-1023.
2. Rumyantsev, A. V. et al., *Chem. Commun.* **2021**, 57, 2625-2628

ПОДХОД К СИНТЕЗУ ПИРРОЛОКУМАРИНОВОГО ФРАГМЕНТА АЛКАЛОИДОВ МОРСКИХ ОРГАНИЗМОВ ИСХОДЯ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Д. А. Русанов^{1,2}, А. В. Самет¹, В. В. Семёнов¹

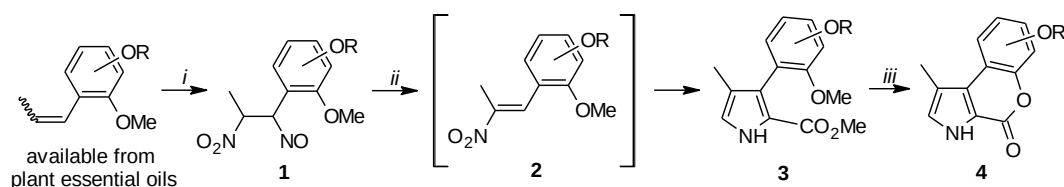
¹ ИОХ им. Н. Д. Зелинского РАН, 119334, Россия, Москва, Ленинский пр-т, 47

² РХТУ им. Д. И. Менделеева, 125047, Россия, Москва, Миусская пл., 9

E-mail: rd5411635841@gmail.com

Пирролокумариновый фрагмент является структурным ядром ламелларинов и нингалинов – пиррол-содержащих природных алкалоидов, выделяемых из морских организмов, и обладающих высокой противоопухолевой активностью и способностью преодолевать множественную лекарственную устойчивость [1].

В данной работе рассматривается атом-экономичный синтез метил-замещенных пирролокумаринов из псевдонитрозитов эфирных масел растений. Псевдонитрозиты **1** в условиях реакции Бартон-Зарда могут быть использованы как скрытые нитроалкены (в нашем случае – нитропропенилбензолы **2**). Это приводит к образованию 3-арил-4-метилпиррол-2-карбоксилатов **3**, которые вводят в реакцию селективного О-деметиляции с последующим замыканием лактонного цикла, что дает целевые пирролокумарины **4**.



(i) NaNO_2 , H^+ ; (ii) $\text{CNCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$, K_2CO_3 , MeOH ; (iii) 1. BBr_3 (1 eq.), 2. NaOH .

Преимущество такого подхода состоит в том, что пропенилбензолы легко доступны – их получают из эфирных масел растений. Также в предложенном методе удалось уйти от синтеза нитроалкенов с использованием нитроэтана и ароматических альдегидов (получаемых из тех же пропенилбензолов при озонлизе).

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 18-13-00044-П).

Список литературы:

- (a) Fukuda, T., Ishibashi, F., Iwao, M. *The Alkaloids* **2020**, 83, 1; (b) Chittchang, M., Theppawong, A. *Studies in Natural Products Chemistry* **2018**, 61, 411; (c) Imbri, D. Tauber, J. Opatz, T. *Mar. Drugs* **2014**, 12, 6142. (d) Bailly, C. *Mar. Drugs* **2015**, 13, 1105.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ И КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ 2-МЕТИЛИМИДАЗОЛА

В. П. Тугульдурова, О. В. Водянкина, А. В. Фатеев

Национальный исследовательский Томский государственный университет

634050 Томск, пр. Ленина, 36. E-mail: tuguldurova91@mail.ru

Необходимость исследования механизма реакции глиоксаля, ацетальдегида и аммиака с образованием 2-метилимидазола (2МИ) в растворе обусловлена образованием вторичных органических аэрозолей, оказывающих негативное влияние на глобальный климат, качество воздуха и здоровье человека [1], а также недостатком сведений о механизмах образования имидазолов, широко используемых в различных сферах человеческой деятельности.

Квантово-химические расчеты проводились с использованием программного пакета Gaussian'16, инсталлированного на кластере ANNEMARIE Марбургского университета им. Филиппа на уровне теории B3LYP-D3/6-311G(d,p) в сочетании с подходом, основанном на замене низкочастотных энтропийных вкладов для расчета свободной энергии Гиббса молекул в растворе [2].

Установлено, что механизм образования 2-метилимидазола состоит из ряда последовательных превращений интермедиатов ациклической и циклической структуры, при этом наиболее вероятный маршрут образования имидазольного цикла заключается в конденсации аминных интермедиатов. Сопоставление результатов эксперимента [3] с теоретическими данными показывает, что предположенные аминные промежуточные соединения, имеющие низкие положения на ППЭ, содержат обнаруженные экспериментально фрагменты ($-\text{CH}-\text{CH}_3$; $-\text{NH}_2$; $-\text{C}=\text{O}$). Лимитирующей стадией образования 2МИ является циклизация предциклического интермедиата путем внутримолекулярной нуклеофильной атаки аминным атомом азота слабозлектрофильного атома углерода с выделением молекулы воды по типу механизма $\text{S}_{\text{N}}2$, характеризующаяся $\Delta G^\ddagger = 23,4$ ккал/моль. Экспериментальное исследование влияния порядка смешения реагентов с привлечением ЯМР-спектроскопии подтвердил квантово-химически обоснованный предпочтительный путь образования 2МИ при взаимодействии двух аминных интермедиатов.

Список литературы:

1. Shi X., Zhang R., Sun Y., Xu F., Zhang Q. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, 20, 1005–1011.
2. Tuguldurova V.P., Fateev A.V., Poleshchuk O.Kh., Vodyankina O.V. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2019**, 21, 9326–9334.
3. Tuguldurova V.P., Kotelnikov O.A., Cheltygmasheva R.S., Kotov A.V., Fateev A.V., Bakibaev A.A., Vodyankina O.V. *J. Struct. Chem.* **2020**, 61, 225–231.

ПОИСК И ДИЗАЙН НОВЫХ 1,2,4-ТРИАЗОЛ-1-ИЛМЕТИЛАЗОЛОВ - СОВРЕМЕННЫХ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ФУНГИЦИДОВ

Г.В. Цаплин^{а,б*}, С.В. Попков^а

^аРоссийский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

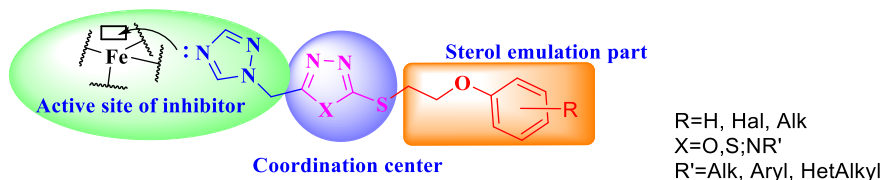
Миусская пл., 9, Москва, 125047.

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

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

На рынке современных препаратов для лечения грибковых заболеваний преобладает класс азольных препаратов, в частности, производные 1,2,4 триазола, которые широко применяются в медицине и сельском хозяйстве. Их механизм действия основан на ингибировании биосинтеза эргостерина посредством связывания атома железа в геме ланостерин-альфа-деметилазы (CYP51).

Настоящая работа посвящена поиску новых высоко эффективных соединений для лечения заболеваний растений, человека и животных. Нами был разработан новый подход к дизайну азольных соединений на основе 1,2,4-триазола, в рядах 1,2,4-триазол-1-илметилазолов, где второй азол представлен различным гетероциклами с тремя гетероатомами [1,2]. Модель включает в себя 1,2,4-триазол-1-илметильный фрагмент, который отвечает за непосредственное связывание с атомом железа в активном сайте фермента, «координационный центр», представленный различными пятичленными гетероциклами с тремя гетероатомами, позволяющий правильно расположиться молекуле внутри фермента и возможно вторично участвовать в связывании с атомом железа и «эргостерин эмулирующий фрагмент», представленный алифатическими или арильными заместителями для связывания молекулы с липофильными остатками аминокислот в апоферменте, а также для обеспечения необходимой липофильности и иных параметров соединения.



Все полученные соединения были исследованы на фунгицидную активность по отношению к шести видам фитопатогенных грибов. Показана эффективность использования разработанной модели при поиске новых высоко активных соединений.

Список литературы:

1. Цаплин Г.В., Попков С.В., Алексеенко А.Л. и др. Пат. RU 2668212 (РФ), (2018).
2. Цаплин Г.В., Попков С.В., Орлова А.С. и др. Заявка 2020118114 (РФ), (2020).

"РАЗВЕТВЛЯЮЩИЙСЯ" ПОДХОД К МОДИФИКАЦИИ КОЛЬЦА D ПРИРОДНОГО ГОРМОНА ЭСТРОНА - СИНТЕЗ НОВЫХ СТЕРОИДНЫХ АНТИЭСТРОГЕНОВ

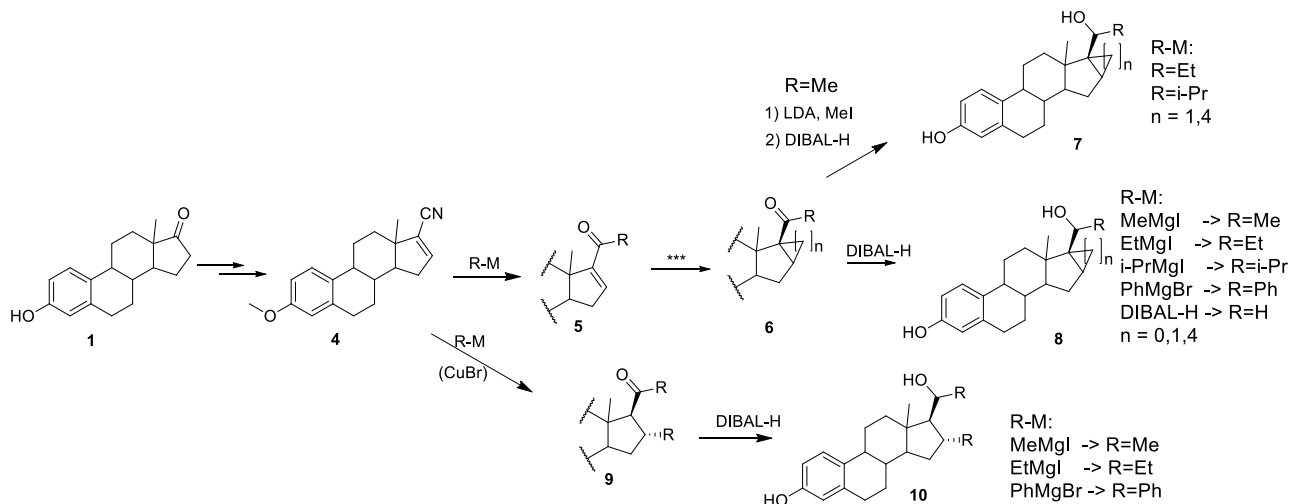
М.О. Церфас, Ю.В. Кузнецов, И.С. Левина, И.В. Заварзин

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Разработан оптимизированный подход к синтезу производных 3-гидрокси-17-гидроксиметилэстра-1,3,5(10)-триена путем введения дополнительных малых углеводородных фрагментов в положения 16,17 и создания замещенной и незамещенной 17-гидроксиметильной боковой цепи стероида, и исследованы биологические свойства полученных соединений в качестве антиэстрогенов и цитотоксических (противоопухолевых) агентов.

Оптимизированный подход к синтезу библиотеки целевых стероидов основывается на создании и возможности дальнейшей модификации бифункциональных производных эстра-1,3,5(10)-триена, содержащих активированную двойную связь в 16,17-положении, сопряженную с модифицируемой электроноакцепторной группой в 17-положении (нитрильная или карбонильная группы).



Подобные бифункциональные стероиды позволяют реализовать схему «разветвляющегося» синтеза, когда каждый промежуточный продукт является стартовым материалом для получения новой серии соединений.

В свою очередь, наличие серии позволит точнее оценить эффекты структурных изменений молекулы на ее активность по отношению к тем или иным биологическим мишеням.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-03-00-246.

МОНОЗАМЕЩЕННЫЕ ФУРОКСАНЫ В СИНТЕЗЕ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЁННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Чаплыгин Д.А.,^a Ферштат Л.Л.^a

^aИнститут органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук, 119991,

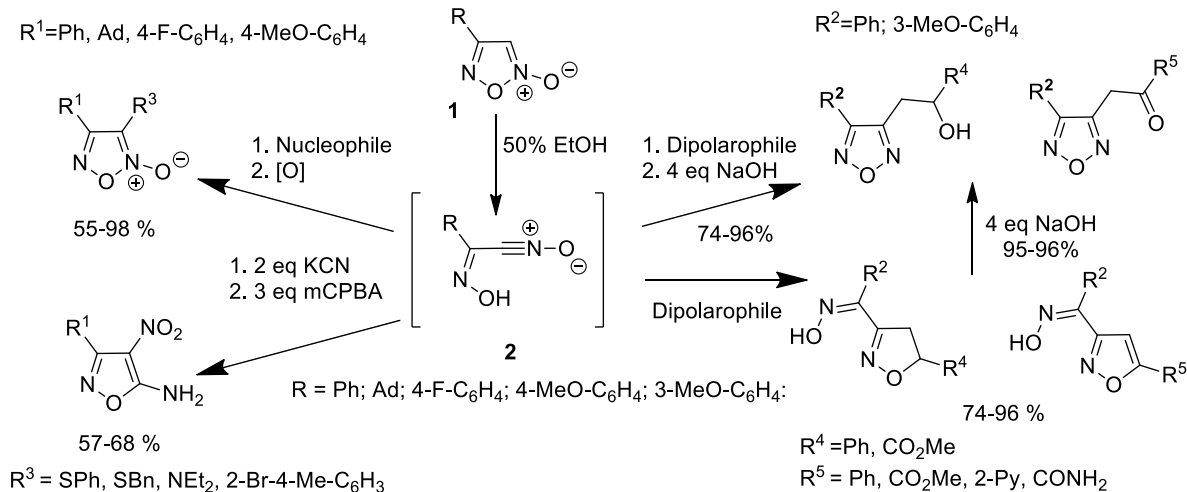
Москва, Ленинский проспект 47,

e-mail: gugygo@gmail.com

В настоящее время в фармакологии всё большее внимание привлекают так называемые малые молекулы — соединения с молекулярной массой менее 1000 Да, среди которых большую часть занимают азотсодержащие гетероциклические системы.

Монозамещённые фуруксаны **1** при действии слабых оснований склонны раскрываться до α -оксиминоацетонитрилоксидов **2**. Данные интермедиаты отличаются высокой реакционной способностью в реакциях с нуклеофилами и дипольрофилами. В данной работе на основе каскадной трансформации 4-монозамещённых фуруксанов **1** были получены как функционально замещённые фуруксаны, так и ранее труднодоступные производные фуразанов, изоксазолов и изоксазолинов.

Данный метод позволяет получать в мягких условиях широкую гамму гетероциклических продуктов в одnoreакторном режиме полностью региоселективно и с высокими выходами.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 20-33-90205.

Список литературы

1. Chaplygin D.A; Ananyev I.V; Fershtat L.L; Makhova N.N. *Synthesis* **2020**, 52 2667-2678
2. Chaplygin D.A; Gorbunov Y.K; Fershtat L.L; *Asian J. Org. Chem.* **2021 in press** DOI: 10.1002/ajoc.202100475

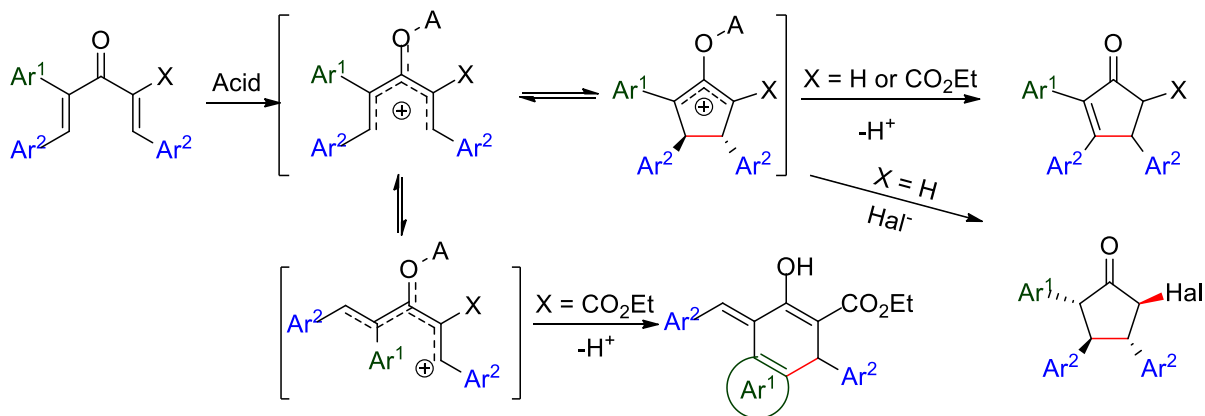
ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА ПОЛЯРИЗАЦИИ НА СТАБИЛЬНОСТЬ ОКСИАЛЛИЛЬНОГО КАТИОНА В РЕАКЦИИ НАЗАРОВА

А. В. Ядыков, И. В. Сонин, А. Е. Ерёмченко, В. З. Ширинян

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Реакция Назарова является универсальным методом синтеза замещенных цикlopентенонов из соответствующих дивинилкетонaв. Однако, современная реакция Назарова не всегда ассоциируется с синтезом замещенных цикlopентенaв, во многом это связано с развитием циклизаций называющихся "*подобных Назарову*" таких как: "*изо-*", "*имино-*", "*гало-*", "*прерванный-*". Все вариации реакции Назарова объединяет характер согласованной 4 π -конротаторной электроциклизации, поэтому продуктами всегда являются пятичленные карбоциклы. Среди всех циклизаций Назарова наибольший синтетический интерес представляет так называемая *прерванная* реакция Назарова, поскольку позволяет синтезировать сложные бициклические структуры, включая цикlopentanоны с 4 новыми стереоцентрами. Принципиальным отличием *прерванной* реакции является захват нуклеофильных частиц оксиаллильным катионом. Поэтому для эффективного управления этим процессом, как правило, требуется наличие суперкислоты, и/или сильного внешнего нуклеофила, либо стабильного оксиаллильного катиона.



В данной работе было проведено систематическое исследование циклизации арилзамещенных поляризованных и неполяризованных дивинилкетонaв. Было найдено, что в зависимости от степени поляризации и природы ароматических заместителей реакция может приводить как к продуктам классической, так и *прерванной* реакции Назарова. Также в случае поляризованных дивинилкетонaв возможно протекание 6 π -электроциклизации, приводящей к производным нафталина или его гетероциклическим изоостерам.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (18-13-00308П).

**КОРОТКИЕ УСТНЫЕ
ДОКЛАДЫ**

ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ 1,2,3-ТРИАЗОЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ФРАГМЕНТ ГИДРОКСИКСАНТЕНА

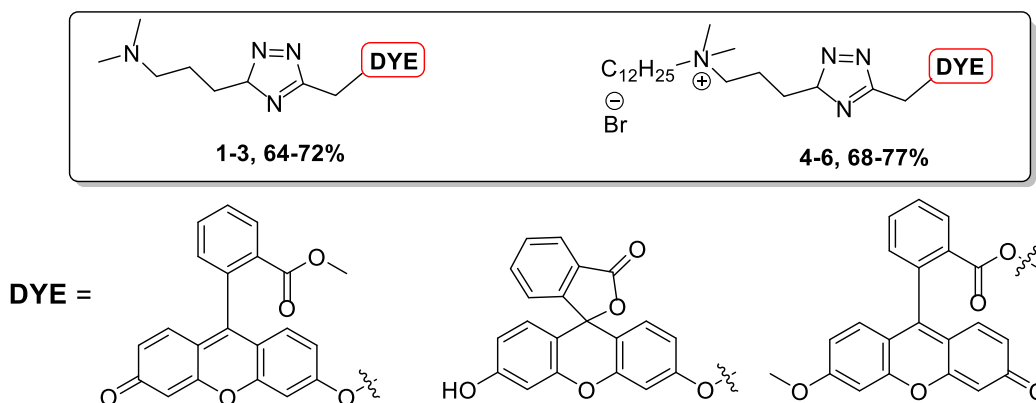
А. А. Артёменко, Фатыхова А.М., Бурилов В.А., Антипин И.С.

Казанский (Приволжский) Федеральный Университет

420008 Казань, Кремлевская ул. 18. E-mail alinartemenko25gmail.com

Введение в структуру органических соединений фрагмента гидроксиксантенового красителя и придание им амфифильных свойств открывает доступ к получению фотокатализаторов и детекторов на различные молекулы, способных работать в водных средах.

В рамках выполнения данной работы в результате реакции азид-алкинового циклоприсоединения был синтезирован ряд новых 1,2,3- триазолов (**1-6**) с выходами 64-77%, содержащих фрагменты флуоресцеина в открытой и закрытой форме. Структуры полученных соединений были подтверждены методами ^1H , ^{13}C -ЯМР-спектроскопии и методом масс-спектропии высокого разрешения ESI.



Полученные гетероциклы проявляют в области видимого спектра флуоресцентные свойства. Исследование интенсивности флуоресценции в зависимости от концентрации при pH=7.4 показало, что интенсивность возрастает линейно до определенной концентрации, далее происходит тушение люминесценции. Наблюдаемый батохромный сдвиг свидетельствует о снижении полярности соединений (**1-6**) в результате агрегации. Изучение растворов методом ДРС показало, что при концентрациях выше концентрации максимальной интенсивности флуоресценции образуются стабильные монодисперсные системы от 95 до 530 нм. При более низких концентрациях по причине нестабильности системы агрегаты не образуются. Таким образом, по изменению собственной флуоресценции можно судить об образовании стабильных агрегатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 21-73-10062

СИНТЕЗ, ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 2,4,5- ТРИАРИЛИМИДАЗОЛИНОВ

Д. Р. Базанов¹, Н. В. Первушин², Е. В. Савин², Д. И. Рунин¹, Г. С. Копейна², Н. А. Лозинская¹

МГУ им. М.В. Ломоносова, ¹Химический факультет, ²Факультет Фундаментальной Медицины, 119991 Москва, Ленинские горы 1. E-mail: daniil_bazanov@mail.ru

2,4,5-триарилимидазолины представляют интерес как с точки зрения поиска синтетических подходов для получения новых органических молекул, так и с точки зрения изучения биологической активности их производных. Исходные соединения (1, схема №1), могут быть получены из соответствующих ароматических альдегидов и источника аммиака [1]. Восстановление (1) в зависимости от восстановителя приводит к нетипичным продуктам, таким как тетраарилпиперазины (2) и диалкиламины (4) с высокими выходами. Модифицированные по азоту производные - серии 5 (более 10 производных) и 6 (более 25 производных) обладают ингибирующим белок-белковым MDM2-p53 действием на нескольких линиях клеток (повышение уровня до 8 раз в сравнении с контролем).

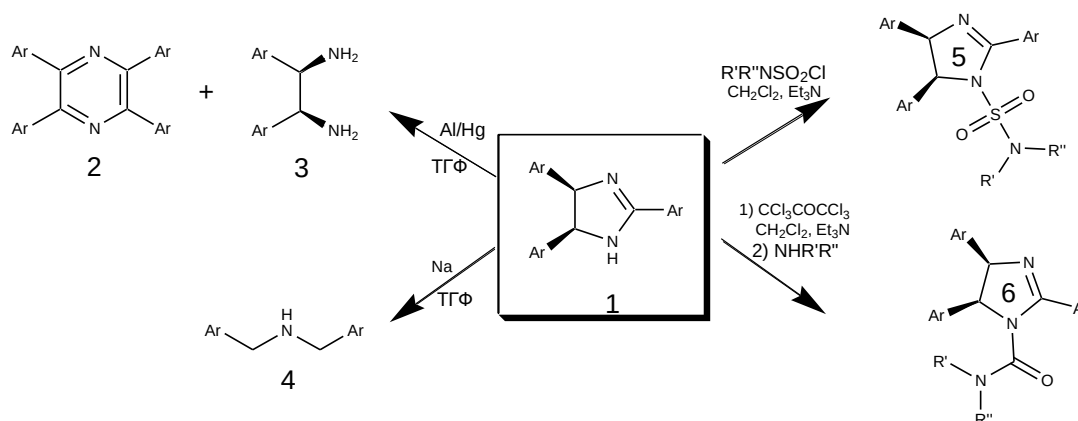


Схема №1. Ar = 4-ClC₆H₄, 3-ClC₆H₄, 2-ClC₆H₄, 4-BrC₆H₄, 4-FC₆H₄, 2,4-diClC₆H₃, 4-MeOC₆H₄, 3-MeOC₆H₄, 2-MeOC₆H₄, 2,4-diMeOC₆H₃, 2,5-diMeOC₆H₃, 3,5-diMeOC₆H₃, 4-EtOC₆H₄, 4-iPrC₆H₄, 4-MeC₆H₄.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского Фонда Фундаментальных Исследований проект 20-03-00915 А.

Список литературы:

1. Bazanov D.R., Pervushin N.V., Savitskaya V.Y., Anikina, L.V., Proskurnina M.V., Lozinskaya N.A., Kopeina G.S. *Bioorg Med Chem Lett.* **2019**, 29, 2364–2368.

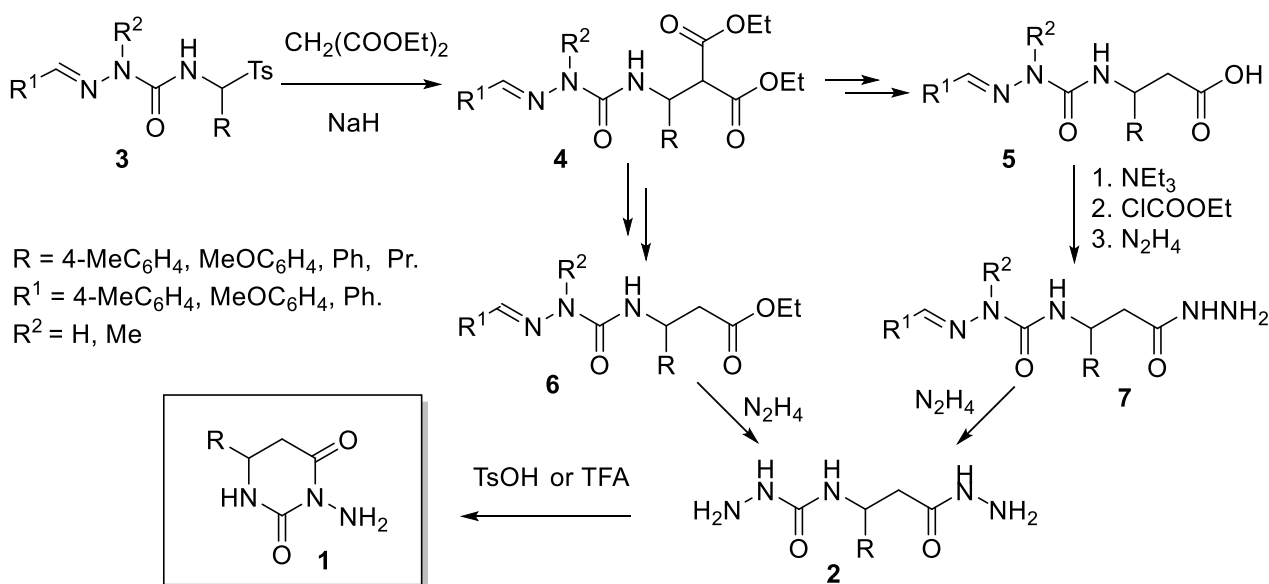
СИНТЕЗ ГИДРАЗИДОВ 3-(4-СЕМИКАРБАЗИДО)ПРОПАНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ ПРЕВРАЩЕНИЕ В 3-АМИНО-5,6-ДИГИДРОУРАЦИЛЫ

П. Э. Банщиков, А. Д. Шуталев

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: chatrapati2011@bk.ru

β -Семикарбазидо-карбоновые кислоты и их производные до настоящего времени остаются малоизученными соединениями с нераскрытым синтетическим потенциалом. В то же время, они имеют несколько электрофильных и нуклеофильных центров, что предполагает возможность протекания различных реакций гетероциклизации. В настоящем сообщении мы описываем синтез 3-амино-5,6-дигидроурацилов **1**, основанный на кислотно-катализируемой циклизации гидразидов **2**.



Исходными веществами для синтеза гидразидов **2** служили легко доступные амидоалкилирующие реагенты **3**. Последние при взаимодействии с натриймалоновым эфиром давали семикарбазоны **4**, которые в 2 стадии были превращены в кислоты **5** или эфиры **6**. При обработке эфиров **6** избытком гидразина в кипящем этаноле были получены гидразиды **2**. Эти же соединения были синтезированы альтернативным методом из кислот **5**. На первой стадии через промежуточное образование смешанных ангидридов получены гидразиды семикарбазонов **7**, которые реакцией с гидразином в более жестких условиях были превращены в гидразиды **2**. Кипячение соединений **2** в MeCN в присутствии TsOH или TFA приводило к образованию целевых аминуров **1**.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№ 20-03-00928).

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 1-(АДАМАНТИЛ-1)-2-[4-(1H-ИМИДАЗОЛ-1-ИЛМЕТИЛ)ФЕНОКСИ]ЭТАНОНА

А. В. Басанцев, А. А. Данилин, В. Л. Гузман, П. П. Пурыгин

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королева

443086 Самара, Московское шоссе, 34. E-mail: arsenal902009@rambler.ru

Синтез эфиров 4-[(1H-имидазол-1-ил)метил]фенола и его производных является в ряде случаев ключевой стадией получения соединений с широким спектром биологической активности [1-3]. Однако, как было установлено в результате биологических испытаний, рассматриваемые структуры также проявляют высокую антибиотическую и противотуберкулезную активность [4,5]. Исходя из актуальности исследования, нами были получены производные 1-(адамантил-1)-2-[4-(1H-имидазол-1-илметил)фенокси]этанона (**1a-c**) двумя разными методами (А и В) и установлена зависимость суммарного выхода реакции от характера заместителя во 2- и 4-ом положениях имидазольного кольца (табл. 1):

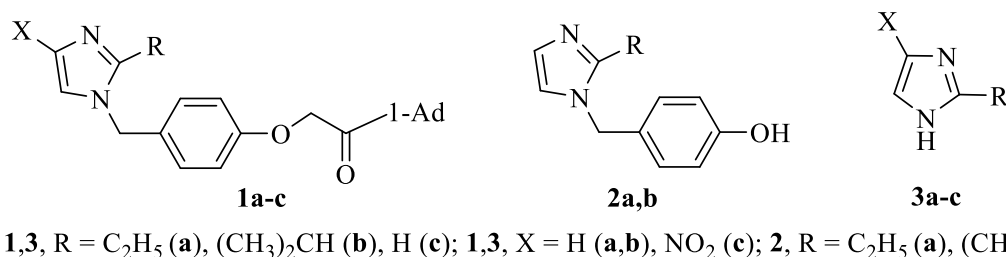


Таблица 1

Характеристические данные полученных соединений (**1a-c**)

Метод А	Выход, %	Метод В	Выход, %
1-AdC(O)CH ₂ Br + 2a,b Cs ₂ CO ₃ , (CH ₃) ₂ CO, 6 ч, кипячение	67 (1a)	1-AdC(O)CH ₂ OArCH ₂ Cl- <i>n</i> + 3a-c , K ₂ CO ₃ , CH ₃ CN, 5 ч, кипячение	63 (1a)
	70 (1b)		58 (1b)

Таким образом, метод А характеризуется малой чувствительностью к стерическому объему заместителя в имидазоле и более высокими суммарными выходами по сравнению с методом В. Однако получение **1c** по методу А не представляется возможным из-за наличия нитрогруппы, препятствующей взаимодействию **3c** с *n*-гидроксibenзиловым спиртом.

Список литературы:

1. Pu J.; Kreft A. F.; Aschmies S. H.; Atchison K. P. *Bioorg. Med. Chem.* **2009**, 17, 4708–4717.
2. Jisue L.; Jae-Goo K.; Haena L.; Hoon L. T.; Ki-Young K.; Hakwon K. *Pharm.* **2021**, 13, 1–20.
3. Reayi A.; Hosmane R. S. *J. Med. Chem.* **2004**, 47, 1044–1050.
4. Arjomandi O. K.; Kavoosi M.; Adibi H. *Bioorg. Chem.* **2019**, 92, 1–9.
5. Miranda P. O.; Gundersen L.-L. *Arch. Pharm.* **2010**, 343, 40–47.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИИ ПРОИЗВОДНЫХ ХИНОНОВ, ХИНОНИМИНОВ И ИХ КОМПЛЕКСОВ МЕТОДОМ DOSY ЯМР

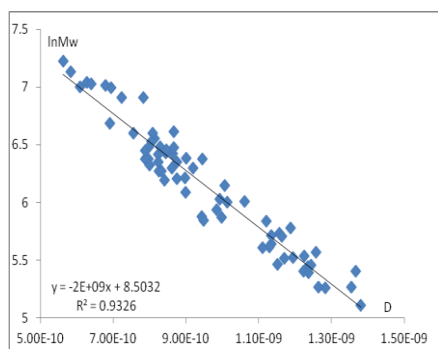
А. А. Беликов

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН

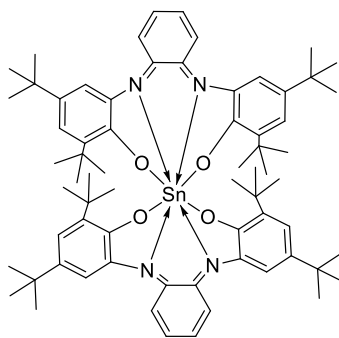
603137 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49. E-mail: belikov@iomc.ras.ru

Актуальным направлением применения метода ЯМР является диффузионно-упорядоченная спектроскопия (Diffusion Ordered Spectroscopy (DOSY)), позволяющая связать спектральные характеристики с коэффициентами самодиффузии (КСД) молекулярных систем в растворе. В свою очередь экспериментально определяемые КСД связаны с геометрическими параметрами молекулы, например, с ее молекулярной массой или объемом. Таким образом, DOSY ЯМР позволяет исследовать процессы самоорганизации молекулярных структур под действием различных факторов.

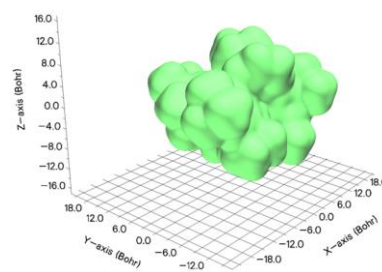
В работе определены КСД в дейтерохлороформе для более 70 производных 3,5- и 3,6-замещенных орто-бензохинонов, пирокатехинов и их комплексов, содержащих Sb, Sn, Hg. Установлен линейный характер зависимости коэффициентов самодиффузии исследованных соединений от их молекулярной массы (а).



(а)



(б)



Также для всех изученных производных определены молярные объемы и молекулярные поверхности с помощью квантово-химических расчетов методом B3LYP/SDD с последующей обработкой в программе MultiWfn [1] (б). Показана линейная зависимость рассчитанных параметров от экспериментально определенных коэффициентов самодиффузии. При этом установлено, что при переходе от молекулярной массы молекул к их молярному объему и молекулярной поверхности коэффициент линейной регрессии возрастает с 0.966 по 0.973.

Список литературы:

1. Lu, T.; Chen F. *J. Comput. Chem.*, **2012**, 33, 580-592.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ПРЕВРАЩЕНИЯ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА НА Ru/C КАТАЛИЗАТОРЕ

Боброва Н.А.^{1,2}, Коклин А.Е.¹, Мишанин И.И.¹, Богдан В.И.^{1,2}

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

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия. E-mail: nat.bobrowa@yandex.ru

Лигнин (от лат. lignum — дерево, древесина) – сложный ароматический гетерополимер, часть древесины и растений. В настоящее время лигнин, как часть древесины, является отходом ЦБК, требующим утилизации. В то же время он рассматривается как альтернатива ископаемому сырью для синтеза биотоплива и других химических материалов. Из этого следует актуальность исследования структуры лигнина, его переработки и рассмотрения фундаментальных и практических основ его трансформации в ценные химические вещества. Целью настоящей работы являлось исследование продуктов превращения гидролизного лигнина в 1,4-диоксане в присутствии водорода.

Деполимеризацию лигнина проводили в 1,4-диоксане (15 г на 350 мл) в инертной среде (Ar) в автоклаве (250°C, давление 40 атм при T_{ком}). Далее осуществляли гидрирование образовавшихся мономеров и олигомерных фрагментов без их предварительного выделения (1 г катализатора, 250°C, давление H₂ 30 атм при T_{ком}). Продукты превращения анализировали методами газовой хроматографии, хромато-масс-спектрометрии, ВЭЖХ, 2D ЯМР.

Подробный анализ химической структуры лигнина проводили 2D ЯМР спектроскопией [¹H-¹³C] HSQC, растворитель ДМСО. Сигналы, зарегистрированные в диапазоне химических сдвигов δ_C/δ_H 105...130/6...8 м.д. (ароматическая область), соответствуют атомам ароматического кольца в структуре всех трех типов – гваяколу (G), сингилу (S), п-кумарану (H). Тогда как диапазон химических сдвигов δ_C/δ_H 50–100/ 3,0–5,0 м.д. (область сигналов алифатических кислородсодержащих атомов) помимо четкого сигнала ароматических метоксильных групп дает ценную информацию о типах связей в макромолекуле лигнина и формирующих основные фрагменты. В общих чертах можно полагать лигнин нерегулярным полимером, заподлимеризованным через β -O-4.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-06072.

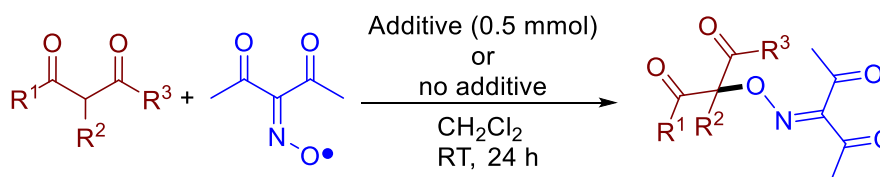
ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ С–О СОЧЕТАНИЕ ДИАЦЕТИЛИМИНОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА С β - ДИКАРБОНИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ И ИХ КОМПЛЕКСАМИ

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

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Одной из новых тенденций в окислительной функционализации органических соединений является применение свободных радикалов. [1] Примерами таких свободных радикалов являются имин-*N*-окисьные (оксимные) радикалы, которые нашли широкое применение для внутримолекулярных окислительных циклизаций с функционализацией связей С–Н и С=C. [2] Селективные межмолекулярные реакции с участием оксимных радикалов редки, предположительно из-за низкой стабильности большинства их представителей. [2] Недавно наша группа синтезировала необычайно стабильный оксимный радикал - диацетилиминуоксил. Несмотря на отсутствие объемных заместителей, он может храниться в растворе при комнатной температуре в течение продолжительного времени без разложения. [3] В настоящей работе диацетилиминуоксил был предложен как индивидуальный реагент для окислительной СН-функционализации. В предлагаемом подходе *N*-окисьный радикал служит как окислителем (акцептор атома водорода или одноэлектронный окислитель), так и О-компонентом для окислительного С–О сочетания с β -дикарбонильными соединениями и их комплексами металлов. [4]



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

Список литературы:

1. S. Z. Zard, *Org. Lett.*, **2017**, 19, 1257–1269.
2. I. B. Krylov, S. A. Paveliev, A. S. Budnikov, A. O. Terent'ev, *Beilstein J. Org. Chem.*, **2020**, 16, 1234–1276.
3. I. B. Krylov et al., *Org. Chem. Front.*, **2017**, 4, 1947–1957.
4. A.S. Budnikov, I. B. Krylov, A.V. Lastovko, S.A. Paveliev, A.R. Romanenko, G.I. Nikishin, A.O. Terent'ev, *Org. Biomol. Chem.*, **2021**, 19, 7581–7586.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЛАКТОНОВ В ПРИСУТСТВИИ БИОСОВМЕСТИМЫХ ПАВ

Н.В. Бычков^{1, 2}, В.И. Гомзяк^{1, 2}

¹*МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, 119454 Россия, Москва, Проспект Вернадского, д. 86*

²*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
123182 Россия, Москва, пл. Академика Курчатова, д.1. E-mail: bychkov.sci@yandex.ru*

В настоящее время известно несколько основных методов синтеза полилактидов: полимеризация в массе, полимеризация в растворе, поликонденсация гидроксикислот. Традиционно, применяемые методы синтеза полилактида из циклических диэфиров (лактонов) позволяют достичь высоких значений молекулярной массы и узкого молекулярно-массового распределения, однако не лишены недостатков.

Методы синтеза в эмульсиях имеют ряд преимуществ: простота контроля температуры реакционной среды, легкость перемешивания, получение высокомолекулярных продуктов за сравнительно короткий промежуток времени. Однако, данный метод мало пригоден для получения полилактидов, в связи с тем, что мономер способен вступать в реакции с дисперсионной средой (как правило, водой или спиртом), что приводит к образованию низкомолекулярных продуктов.

Использование дисперсных систем на основе двух несмешивающихся органических растворителей (систем «масло-в-масле»), стабилизированных подходящими поверхностно-активными веществами, позволит применить метод полимеризации в эмульсиях для получения полилактидов [1, 2].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта МК-70.2021.1.3.

Список литературы:

1. Dorresteyn, R.; Haschick, R.; Klapper, M.; Müllen, M. Poly(L-lactide) Nanoparticles via Ring-Opening Polymerization in Non-aqueous Emulsion. *Macromol. Chem. Phys.* 2012, 213, 1996.
2. Csihony, Szilárd; Culkin, Darcy A.; Sentman, Alan C.; Dove, Andrew P.; Waymouth, Robert M.; Hedrick, James L. (2005). Single-Component Catalyst/Initiators for the Organocatalytic Ring-Opening Polymerization of Lactide, 127(25), 9079–9084. doi:10.1021/ja050909n.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТЕТРА И ОКТА(Р-ФЕНОКСИ)ЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ С ЛАНТАНИДАМИ

А. Н. Бычкова, Т. В. Тихомирова, А. А. Ботнарь, Н.П. Домарева, К.Ю. Казарян, А.С.Вашурин

Ивановский государственный химико-технологический университет,

153000 Иваново, Шереметьевский просп, 7. E-mail: anna.bychkova150397@gmail.com

Фталоцианины (Рс), содержащие периферические и непериферические заместители являются важными объектами исследований и практических приложений в различных областях науки и техники. Комплексы фталоцианинов используются в качестве молекулярных магнитов, органических полупроводников, эффективных катализаторов, фотодетекторов и электрохимических сенсоров, фотосенсибилизаторов в ФДТ. Архитектурная гибкость данных соединений может быть использована для настройки молекулярных свойств, таких как агрегация, растворимость и оптическое поглощение.

Целью данного исследования является поиск селективных подходов к синтезу тетра- и октафеноксизамещенных фталоцианинов. Введение стерических заместителей в периферические и непериферические положения макроцикла фталоцианина позволит улучшить их растворимость и снизить способность к агрегации в растворах.

Синтез феноксизамещенных фталоцианинов осуществляли темплатной конденсацией соответствующих фталонитрилов с солями лантаноидов в мольном соотношении 3:1 в присутствии ДБУ. Разделение продуктов проводили на хроматографической колонке на силикагеле. Полученные соединения были идентифицированы с помощью современных физико-химических методов.

В работе изучено влияние введения периферических и непериферических заместителей на выход целевых продуктов. Изучены спектральные характеристики тетра- и октафеноксизамещенных безметалльных фталоцианинов и двухпалубных комплексов в органических растворителях (хлороформ, ТГФ, ДМФА).

Было определено, что продуктами синтезов являются лиганд и комплекс сэндвич-типа. Было установлено, что при использовании в синтезе ДБУ двухпалубные комплексы из-за присутствия основания находиться в смеси нейтрально-радикальной и восстановленной форм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, соглашение 17-73-20017 с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

РЕАКЦИЯ НИКОЛАСА В СИНТЕЗЕ ЦИКЛОАЛКИНОВ

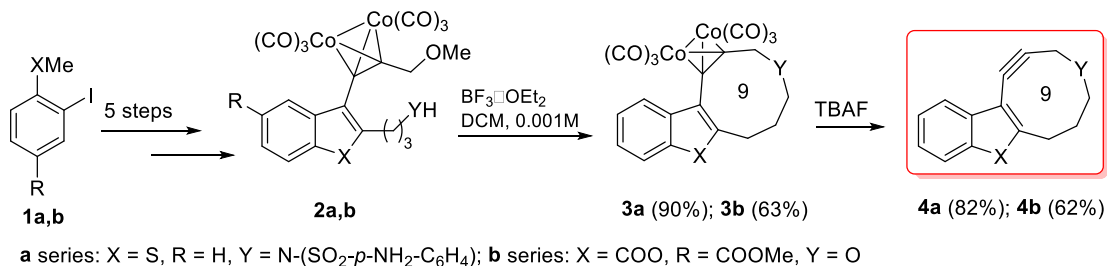
Видякина А. А., Данилкина Н. А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,
Санкт-Петербург, Университетский пр, 26. E-mail: vidyakina.aleksandra@mail.ru

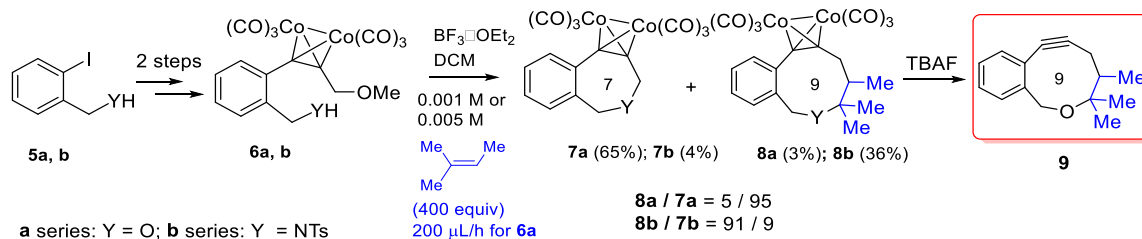
Напряженные циклические алкины – класс органических молекул, нашедших широкое применение в качестве реагентов для биоконъюгации при помощи азид-алкинового циклоприсоединения, промотируемого напряжением (SPAAC). В настоящее время, существует несколько подходов к синтезу циклоалкинов, один из которых заключается в замыкании цикла по реакции Николаса (взаимодействие Со-стабилизированных пропаргильных карбкатионов с нуклеофилами).

Цель данной работы – определить границы применимости циклизации по Николасу в синтезе гетероциклононинов, конденсированных с аренами и гетероаренами.

Для получения гетероциклоалкинов, конденсированных с гетероциклами (изокумар, бензотиофен), циклизация по Николасу проходит с хорошими выходами, как для О-, так и для N-нуклеофильных функциональных групп. После декомплексации циклических Со-комплексов образуются активные в SPAAC гетероциклононины.



Для получения бензконденсированных оксациклононинов можно использовать альтернативный подход – реакция Николаса с одновременным встраиванием алкенового фрагмента. Этот метод не применим для N-аналогов.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (20-03-00117).

ДИЗАЙН ГИДРАЗОНОИМИДАЗОТИАЗОЛОНОВ С АНТИПРОЛИФЕРАТИВНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

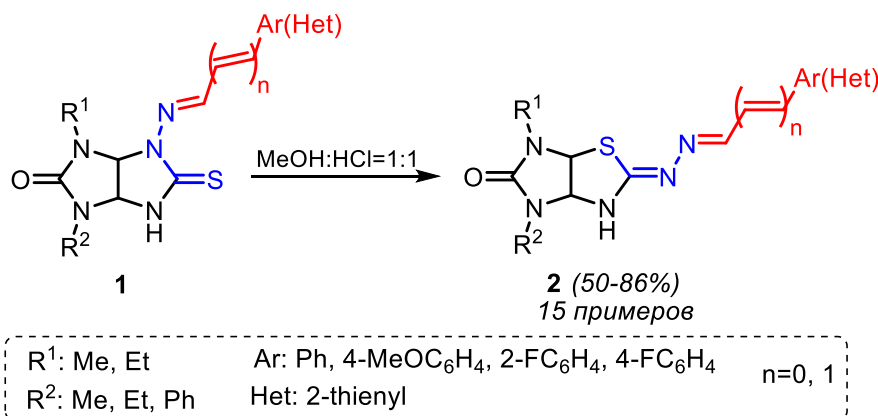
Е. Е. Виноградова, Г. А. Газиева

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Дизайн новых соединений, способных показывать себя в качестве лекарств от различных заболеваний, ветеринарных препаратов или средств защиты растений является актуальной задачей химической науки и необходим для всех сфер жизни человека.

Ранее в лаборатории азотсодержащих соединений №19 ИОХ РАН был получен широкий ряд производных тиогликольурилов **1**, обладающих высокой антипролиферативной активностью в отношении линий раковых клеток человека, а также противогрибковой активностью против вредителей сельскохозяйственных культур. Выявлена зависимость структура-активность данного ряда соединений [1].



В настоящей работе разработана оригинальная методика кислотно-индуцируемой трансформации имидазолидинового цикла тиогликольурилов **1** в тиазольный путем N/S обмена по типу перегруппировки Димрота с образованием нового ряда 2-гидразоноимидазо[4,5-*d*]тиазолонов **2** [2]. С учетом полученных ранее [1] зависимостей структура-активность для тиогликольурилов **1** были отобраны новые имидазотиазолоны **2** для изучения их антипролиферативной активности. Проведенные исследования показали высокую активность всех выбранных соединений в отношении линий опухолевых клеток.

Таким образом, получен новый ряд перспективных биологически активных гидразоноимидазотиазолонов, способных к дальнейшим структурным трансформациям.

Список литературы:

1. Gazieva G. A.; Anikina L. V.; Nechaeva T. V. et al. *Eur. J. Med. Chem.* **2017**, *140*, 141.
2. Vinogradova E. E.; Gazieva G. A.; Izmetz'ev A. N. et al. *RSC Adv.* **2021**, *11*, 28395.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КЛАСТЕРНЫХ ИОНОВ В МАСС-СПЕКТРАХ РАСТВОРОВ ПРЕКАТАЛИЗАТОРОВ

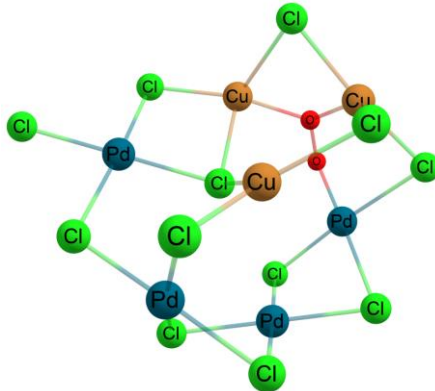
Ю. С. Власова, А.А. Бондаренко, М. В. Полинский, В.П. Анаников

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: iuliia.vlasova@chemistry.msu.ru

Для изучения механизмов реакций кросс-сочетания, где в качестве катализаторов отлично себя зарекомендовали соединения меди и палладия, нужно обладать детальной информацией о химической структуре частиц. Часто используемый для анализа реакционной смеси быстрый и высокоточный метод масс-спектропии с электрораспылением (ESI-MS) не позволяет узнать строение частиц, что мы постарались исправить в настоящей работе с помощью квантово-химических расчетов.

Сначала была проведена расшифровка сигналов в спектрах растворов хлорида меди (I) и палладия (II) в ацетонитриле, а также их смеси в режиме регистрации положительных и отрицательных ионов. В масс-спектрах кроме ожидаемых кластеров хлоридов меди (I) и палладия (II) наблюдались сигналы ионов, содержащих молекулы воды, ацетонитрила, азота, кислорода и примесные сигналы, а также структуры с претерпевшими редокс-превращения катионами Cu(II) и Pd(I).



Борн-Оппенгеймеровская молекулярная динамика показала высокую конформационную подвижность кластеров в условиях вакуумной камеры масс-спектрометра. С помощью метадинамики и теории функционала электронной плотности были найдены низкоэнергетические изомеры для каждого иона, их структура и природа химических связей исследованы топологическим анализом электронной плотности по Бейдеру (QTAIM).

Молекулярная и мета-динамика проводилась с полуэмпирическим гамильтонианом GFN2-xTB, оптимизация геометрии проведена на уровне теории OLYP-D3(BJ)/ma-def2-SVP. Расчёты по теории функционала электронной плотности проведены в программном пакете ORCA 4.1.2. Метод ZORA использовался при расчете распределения электронной плотности для дальнейшего анализа в рамках QTAIM в программе AIMALL.

ОСОБЕННОСТИ ГИДРОЛИЗА ЦЕЛЛОБИОЗЫ ПРИ СОВМЕСТНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ ФТАЛЕВОЙ И СОЛЯНОЙ КИСЛОТ

В. А. Голубков, Н. В. Тарабанько, О. П. Таран

Институт химии и химической технологии СО РАН

660036, г. Красноярск, Академгородок, д. 50, стр. 24. E-mail: golva322@gmail.com

В литературе бензойная кислота и её замещённые производные рассматривались в качестве моделей окисленных углеродных катализаторов, представляющих интерес для гидролиза целлюлозы. Салициловая и фталевая кислоты, имеющие вицинальные кислые группы, показывают особенно высокую активность [1]. DFT расчёты связывают этот эффект с прочной ассоциацией с обоими звеньями дисахарида за счёт водородных связей. Также предполагалось, что подобный комплекс особенно легко атакуется протоном извне [2]. По сути, это обозначает синергетическое действие двух кислот Брёнстеда, и подобные эффекты не находили иного отражения в литературе.

Нами были проведены кинетические опыты по гидролизу целлобиозы в воде в присутствии фталевой кислоты и/или HCl. При 80°C псевдоконстанта скорости реакции первого порядка с комбинированным катализатором превышает сумму псевдоконстант для кислот по отдельности: около 12 % гидролизованной целлобиозы конвертировано за счёт синергии между двумя кислотами. Однако повышение температуры до 90°C ведёт к замедлению реакции примерно на 6 % при совместном действии двух катализаторов по сравнению с суммой их собственных псевдоконстант скорости.

Поскольку синергетический маршрут может обладать значительно меньшей энергией активации, чем в случае отдельных кислот [2], его вклад с ростом температуры ослабевает. Кроме того, связывание дисахарида в комплекс с фталевой кислотой снижает долю свободной целлобиозы, доступной для атаки свободным протоном с большей E_a . Оба фактора приводят к слабому ускорению процесса в целом при росте температуры в присутствии фталевой кислоты.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-73-20269).

Список литературы:

1. Kobayashi, H.; Yabushita, M.; Hasegawa, J.; Fukuoka, A. *J. Phys. Chem. C*. **2015**, 119, 20993.
2. De Chavez, D. P.; Gao, M.; Kobayashi, H.; Fukuoka, A.; Hasegawa, J. *Y. Mol. Catal.* **2019**, 475, 110459.

СИНТЕЗ ВОДОРАСТВОРИЕМЫХ МЕТАЛЛПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ВАНАДИЯ

Д.О. Рузанов^{1,2}, Г.В. Горкуша¹, Е.Б. Чеснокова^{1,2}, О.В. Назарова², М.А. Безрукова², Е.Ф. Панарин²

¹*Санкт-Петербургский Государственный технологический институт (технический университет), 190013 Санкт-Петербург, Московский пр., 26.*

²*Институт высокомолекулярных соединений РАН, 199004 Санкт-Петербург, Большой проспект В.О., 31.*

Металлополимеры являются интенсивно исследуемым классом полимеров. Интерес к ним обусловлен уникальным сочетанием в одной макромолекуле свойств органических и неорганических компонентов, что обеспечивает им широкий спектр разнообразных свойств. Среди них вещества, проявляющие антимикробную, противовирусную, противоопухолевую активность, полимерные транспортные системы с целевым транспортом и регулируемым выделением лекарственного вещества [1]. Синтез ванадийсодержащих полимеров, в частности, водорастворимых, изучение их структуры и свойств представляет несомненный научный и практический интерес.

Разработаны методы синтеза новых водорастворимых металлополимерных наноконпозитов цитратного комплекса ванадия на основе сополимеров винилфосфоновой кислоты с акриламидом или 2-диметиламиноэтилметакрилатом. Показано, что в кислой среде комплекс ванадия связывается с сополимером, а в нейтральной происходит диссоциация наноконпозита с выделением свободного комплекса. При молярном избытке комплекса ванадия происходит образование внутримолекулярных сшивок, что приводит к компактизации макромолекул.

Синтез наноконпозитов проводили в слабокислом водном растворе (pH=6) в запаянных продутых аргоном ампулах при 60°C в течение 24 ч. В результате получены водорастворимые наноконпозиты голубого цвета.

Результаты ЭПР (ванадий в степени окисления IV парамагнитен), ИК-спектроскопии, УФ-спектроскопии и элементного анализа достоверно указывают на сохраняющийся остов биядерного ванадиевого комплекса с присоединением к полимеру по фосфатной группе в конпозите. УФ спектр имеет максимум 280 нм, что отвечает присутствию в продукте устойчивых $V^{4+}=O$ металлоцентров, следовательно, нет окисления VO группы.

Список литературы

1. Miller K.P., Wang L., Benicewicz B.C., Decho A.W. / Inorganic nanoparticles engineered to attack bacteria // *Chem Soc. Rev.* 2015, V. 44, N 21. P. 7787-7807.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ИМИНОВ И ПРОСТЫХ ЭФИРОВ

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

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

119991 Москва, Ленинский просп. 47.

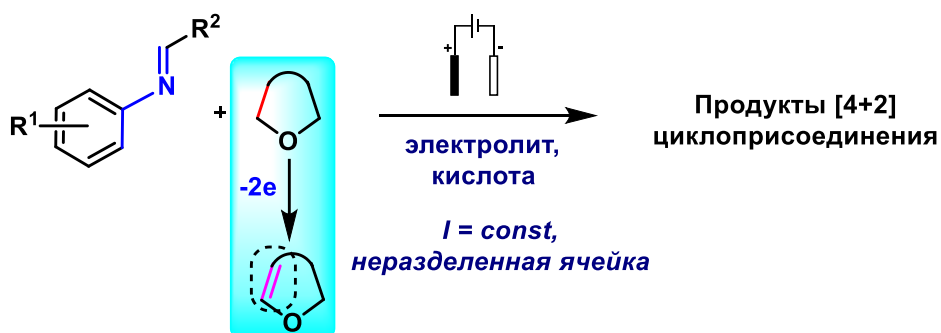
²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

125047, Москва, Миусская площадь, 9.

E-mail: greench007@mail.ru

В настоящее время органический электросинтез является одной из наиболее бурно развивающихся областей органической химии. Одним из важных достоинств электрохимического синтеза является возможность получать различные соединения без использования агрессивных химических окислителей и восстановителей, применяемых в традиционных синтетических методах органической химии. Электрохимические методы нашли широкое применение при создании новых, более экологичных и атом-эффективных подходов к С-Н функционализации, окислительному кросс-сочетанию и дифункционализации ненасыщенных связей. В последнее время появляется всё больше работ, посвященных электрохимическому синтезу гетероциклических структур, которые играют ключевую роль в органической и медицинской химии.

В нашей работе предложен электрохимический метод синтеза N-гетероциклических соединений, который основан на окислительном циклоприсоединении ненасыщенных азотсодержащих субстратов к простым эфирам. Стабильность как исходных соединений, так и целевых продуктов в условиях электролиза в неразделенной электролитической ячейке была неочевидна, поскольку эти соединения склонны и к анодному окислению, и к катодному восстановлению.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Проект 21-13-00205).

СИНТЕЗ ПЕРВЫХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ ЭНЕРГОЕМКИХ N-(АЗОКСИ)АЗОЛОВ

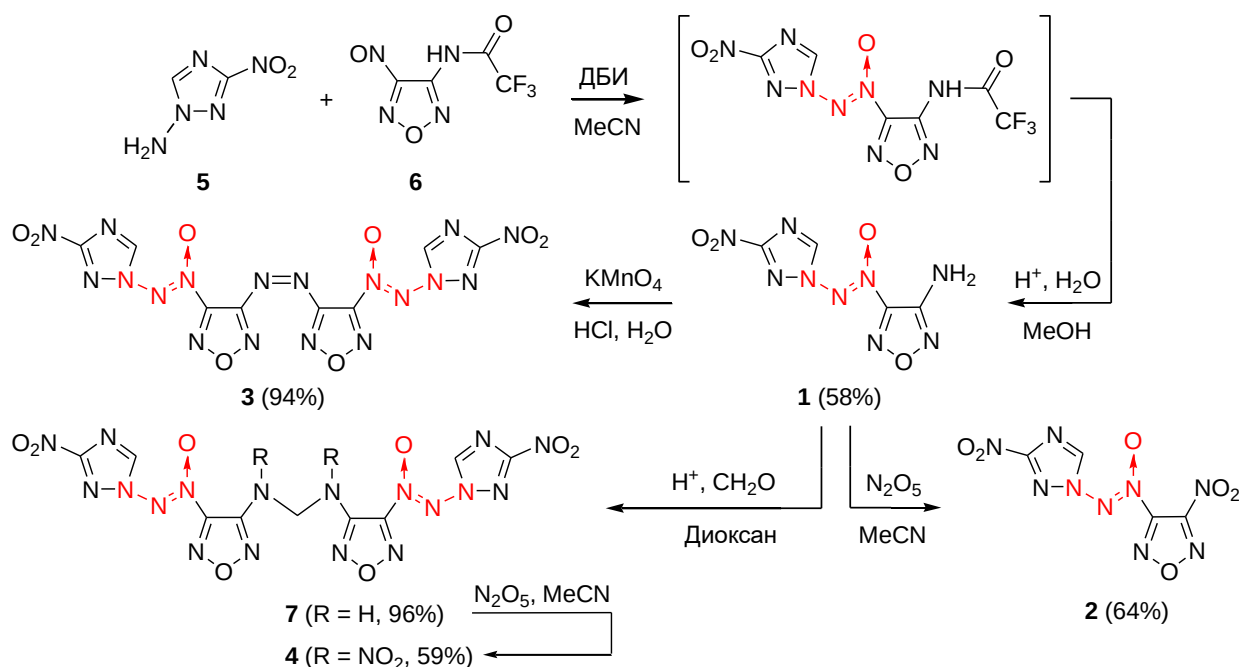
Д. А. Гуляев, М. С. Кленов, А. М. Чураков, В. А. Тартаковский

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: refihis53@mail.ru

Разработан метод синтеза первых представителей энергоемких N-(азокси)азолов – [(3-нитро-1H-1,2,4-триазол-1-ил)-NNO-азокси]фуразанов **1–4**. Ключевой аминифуразан **1** получен реакцией 1-амино-3-нитро-1H-1,2,4-триазола (**5**) с 2,2,2-трифтор-N-(4-нитрозофуразан-3-ил)ацетамидом (**6**) в присутствии дибромизоциануровой кислоты (ДБИ) с последующим снятием трифторацетильной защитной группы [1]. Дальнейшие превращения с участием аминогруппы аминифуразана **1** привели к замещенным фуразанам **2–4**.

Соединения **1–4** имеют хорошую термическую стабильность (т. разл. 147–228 °С), приемлемую плотность (1.77–1.80 г·см⁻³) и оптимальный кислородный баланс. Они обладают высокими экспериментальными энтальпиями образования (576–747 ккал·кг⁻¹) и высокими детонационными характеристиками ($D_v = 8.70–8.79$ км·с⁻¹ и $P_{C-J} = 34.0–35.5$ ГПа).



N-(Азокси)азолы **1–4** могут рассматриваться как потенциальные компоненты смесевых твердых ракетных топлив и других энергоемких составов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00276).

Список литературы:

- Gulyaev D. A.; Klenov M. S.; Churakov A. M.; Strelenko Y. A.; Fedyanin I. V.; Lempert D. B.; Kosareva E. K.; Kon'kova T. S.; Matyushin Y. N. and Tartakovsky V.A. *RSC Advances*, **2021**, *11*, 24013–24021.

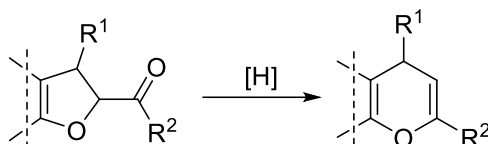
ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА АННЕЛИРОВАННЫХ 2-АЦИЛ-2,3-ДИГИДРОФУРАНОВ

М. Р. Демидов, Д. В. Осипов, В. А. Осянин

Самарский государственный технический университет

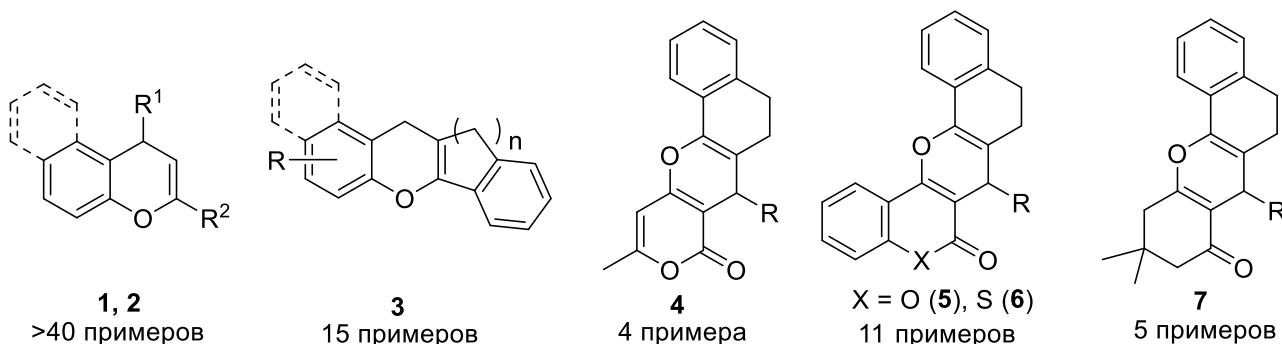
443100 Самара, ул. Молодогвардейская 244. E-mail: demid.maxim2011@yandex.ru

Фрагмент *4H*-пирана является ключевым в широко применяемых и перспективных фармпрепаратах, а также природных антиоксидантах – флавоноидах. Нами предложен новый подход к гетеро- и карбоаннелированным *4H*-пиранам, заключающийся в восстановительной перегруппировке конденсированных 2-ацил-2,3-дигидрофуранов под действием редокс-систем.



В качестве восстановительных систем были исследованы комбинации уксусной кислоты или кислот Льюиса (ЭHal_n , где $n = 2\div 5$: ZnCl_2 , MgCl_2 , AlCl_3 , LnCl_3 , ZrCl_4 , SiCl_4 , TaCl_5 и др.) с металлами различной активности (Sm, Mg, Al, Ti, Zn, Fe, Tl и др.), а также соединения переходных элементов в низковалентном состоянии. Установлено, что на протекание перегруппировки 2-ацил-2,3-дигидрофуранов влияют одновременно природа металла и комплексообразователя, которые должны обладать соответственно высокими восстанавливающей способностью и оксофильностью.

Таким образом, с использованием подходящих восстановительных систем синтезированы аннелированные *4H*-пираны с высоким структурным разнообразием: *4H*-хромены **1**, *1H*-нафтопираны **2** и бензанаологи **3**, пиранопираноны **4**, пиранокумарины **5** и тиюаналоги **6**, а также карбоаннелированные производные **7** и др.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-03-01024.

СВОЙСТВА СОЛЕЙ СЕМИТИОГЛИКОЛЬУРИЛКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ – НОВОГО КЛАССА НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ГЕЛАТОРОВ

Демина В.И.^{1,2}, Баранов В.В.², Кравченко А.Н.²

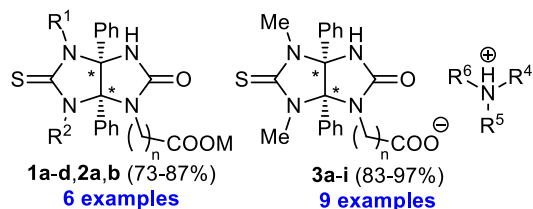
¹Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,

125047, Россия, г. Москва, Миусская пл., д. 9

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

119991, Россия, г. Москва, Ленинский просп., д. 47. E-mail: viktoriya0998@mail.ru

Получение новых материалов, основанных на межмолекулярных взаимодействиях, имеет высокую актуальность. Низкомолекулярные органические гелаторы (НМОГ) играют важную роль в изучении природы гелей. В настоящей работе впервые исследованы гелирующие свойства 15 солей **1a-d**, **2a,b** и **3a-i** 2-(4,6-диметил-(или 6-метил)-3а,6а-дифенилтио-гликольурил)этановой и пропановой кислот.

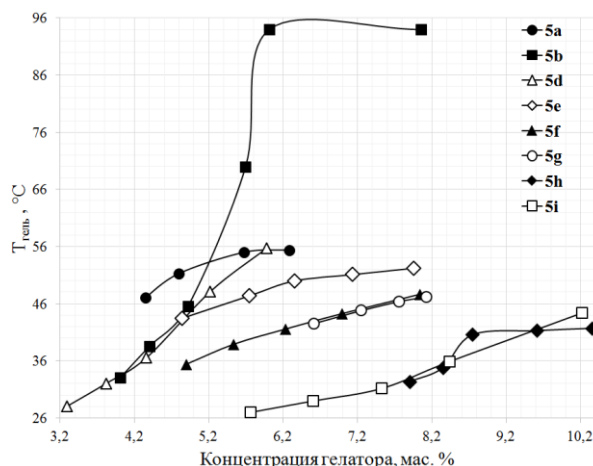
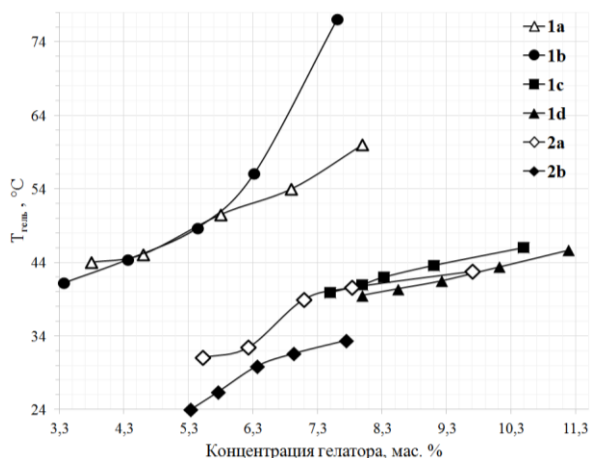


1 $R^1 = R^2 = \text{Me}$, $n = 1$, $M = \text{Na}$ (**a**), K (**b**), $n = 2$, $M = \text{Na}$ (**c**), K (**d**);
2 $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{Me}$, $n = 1$, $M = \text{Na}$ (**a**), K (**b**);
3 $n = 1$, $R^4 = R^5 = \text{H}$, $R^6 = \text{Me}$ (**a**), Et (**b**), Pr (**c**), $(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ (**d**),
 $R^4 = \text{H}$, $R^5 = R^6 = (\text{CH}_2)_2\text{OH}$ (**e**), $R^4 = R^5 = R^6 = \text{Et}$ (**f**),
 $n = 2$, $R^4 = R^5 = \text{H}$, $R^6 = \text{Me}$ (**g**), Et (**h**), $R^4 = \text{H}$, $R^5 = R^6 = (\text{CH}_2)_2\text{OH}$ (**i**).

Образование гелей и минимальная гелирующая концентрация (МГК, масс. %) определялась при переворачивании стеклянного флакона.

Соединение	1a	1b	1c	1d	2a	2b	3a	3b	3c	3d	3e	3f	3g	3h	3i
МГК	3.6	3.7	7.5	7.7	5.5	5.3	4.0	4.0	3.0	5.3	5.7	4.7	6.6	7.8	5.8

Выявлена зависимость структура соли – гелирующие свойства. При комнатной температуре наиболее устойчивы гидрогели солей **5a-i** (1 месяц и более). Изучение термостабильности (зависимость температуры диссоциации гель-золь ($T_{\text{гель}}$) от концентрации гелатора) методом падающего шарика показало, что при увеличении концентрации гелатора возрастает $T_{\text{гель}}$ и самые термостабильные - гидрогели **1b** и **5b**.



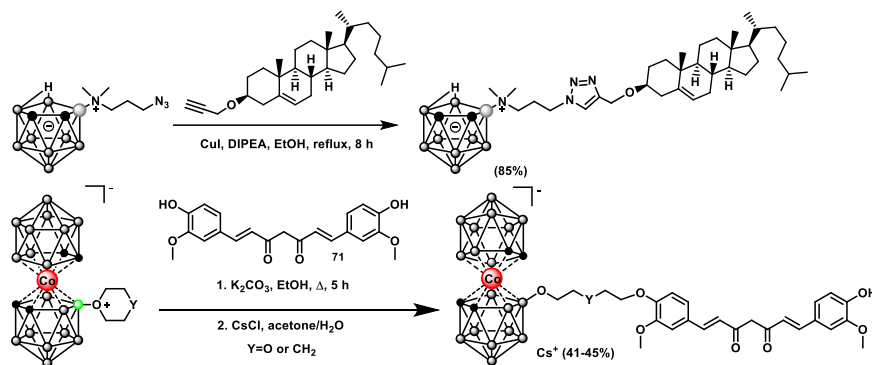
КОНЬЮГАТЫ ПОЛИЭДРИЧЕСКИХ ГИДРИДОВ БОРА С КУРКУМИНОМ И ХОЛЕСТЕРИНОМ – ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ АГЕНТЫ ДЛЯ БОР-НЕЙТРОНОЗАХВАТНОЙ ТЕРАПИИ РАКА

А. А. Друзина, Н. В. Дударова, Н.А. Некрасова, О.Б. Жидкова, В.И. Брегадзе

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, 119991, Россия,

Москва, ул. Вавилова, д.28. E-mail: ilinova_anna@mail.ru

В настоящее время наиболее перспективным методом борьбы с онкозаболеваниями представляется бор-нейтронозахватная терапия (БНЗТ) рака. Наиболее эффективными препаратами для использования в этом методе, являются соединения, имеющие в своем составе производные полиэдрических гидридов бора с большим числом атомов бора в молекуле [1]. Борсодержащие производные холестерина и куркумина могут быть пригодными для потенциального использования в БНЗТ как в качестве самостоятельных агентов, так и в составе липосом. Липосомы, в свою очередь, являются хорошим транспортом для селективного накопления соединений в опухоли [2]. Введение терапевтических агентов в водную фазу и/или оболочку липосом является инновационным высокотехнологичным подходом, позволяющим увеличить биодоступность за счет пассивного нацеливания, а также снизить риск возникновения побочных эффектов.



Так, для получения конъюгатов полиэдрических гидридов бора с куркумином и холестерином была использована реакция нуклеофильного раскрытия циклических оксониевых производных полиэдрических гидридов бора, а также CuI-катализируемая реакция [3+2]-диполярного циклоприсоединения алкинов к азидам [3].

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 20-73-00228)

Список литературы:

1. Sivaev I., Bregadze V. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1433.
2. Terstappen G., Roncarati R., Dunlop J, Peri R. *Future Med. Chem.* **2010**, 5, 715.
3. Druzina A., Zhidkova O, Dudarova N., Kosenko I, Ananyev I., Timofeev S. Bregadze V, *Molecules.* **2021**, 26, 530.

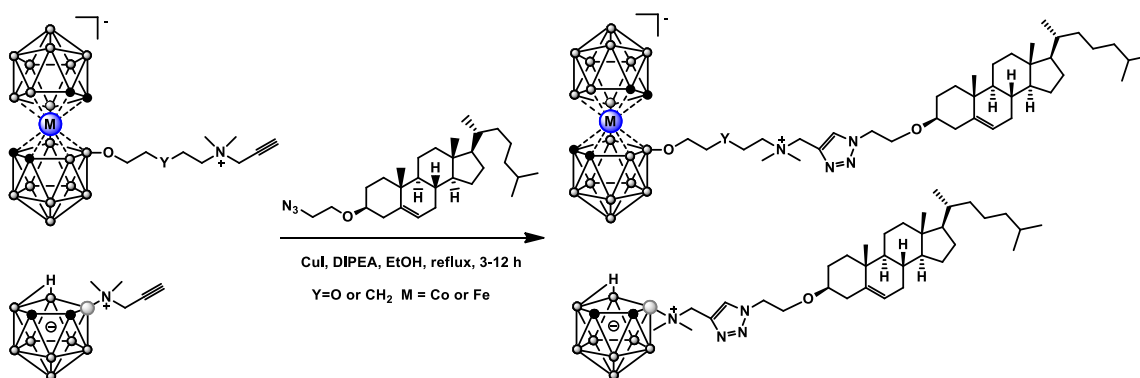
СИНТЕЗ БОРСОДЕРЖАЩИХ ЛИПИДОВ ДЛЯ БОР-НЕЙТРОНЗАХВАТНОЙ ТЕРАПИИ РАКА

Н. В. Дударова, А.А. Друзина, О.Б. Жидкова, В.И. Брегадзе

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

119991, Россия, Москва, ул. Вавилова, д.28. E-mail: nadezjdino_96@mail.ru

Бор-нейтронзахватная терапия (БНЗТ) – один из наиболее перспективных методов лечения онкологических заболеваний. Для успешного развития этого метода необходимо синтезировать соединения, содержащие в своей структуре большое количество атомов бора. Среди таких производных особое место занимают полиэдрические гидриды бора. Однако сами по себе они не способны проникать через клеточные мембраны [1]. Эффективным подходом для селективной доставки борных полиэдров в опухоль является липосомальный транспорт. Таким образом, синтез борсодержащих липидов для последующего создания липосом, которые могут решить проблему избирательной доставки борного компонента в раковую опухоль, является актуальной задачей. Так, по CuI-катализируемой реакции [3+2]-диполярного циклоприсоединения алкинов к азидам получены борсодержащие липиды [2]. Гидрофильная часть таких липидов содержит бис(дикарболлид) кобальта/железа и *нидо*-карборан, а липофильная – холестерин. Полученные борсодержащие липиды могут быть использованы для создания липосом, обеспечивающих избирательную доставку бора в опухолевые клетки для БНЗТ рака.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-33-70011 «Стабильность»).

Список литературы:

1. D. Feakes, K. Shelly, C. Knobler and M. Hawthorne, Proc. Natl. Acad. Sci. USA. **1994**, 91, 3029.
2. A. Druzina, I. Kosenko, O. Zhidkova, I. Ananyev, S. Timofeev and V. Bregadze, Eur. J. Inorg. Chem. **2020**, 27, 2658.

ЖЕЛЕЗО-ЦИНКОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ CO₂ В УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ПРОДУКТЫ

Евдокименко Н.Д.¹, Кустов А.Л.^{1,2}, Береснев К.А.²

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

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

²*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*

119991, Российская Федерация, Москва, Ленинские горы, д. 1.

Проблема накопления CO₂ в атмосфере является одной из важнейших экологических проблем XXI века. Одним из вариантов решения этой проблемы является прямое каталитическое гидрирование CO₂ на гетерогенных катализаторах. [1, 2] Железо в роли активной фазы обеспечивает конверсию CO₂ в углеводороды различного строения. [3] Для эффективного проведения этого процесса необходимо увеличить каталитическую активность железа, что возможно за счет введения различных добавок. В тоже время Zn, как промотирующий компонент, успешно используется в составе Cu-содержащих катализаторов гидрирования CO₂ с получением метанола. В работе рассмотрено влияния цинка на свойства Fe-содержащих катализаторов гидрирования CO₂. Исследовано влияние способа введения цинка в структуру железосодержащих катализаторов и зависимость каталитической активности образцов от содержания цинка в катализаторе. Показано, что введение цинка в состав железосодержащих катализаторов способствует значительному увеличению активности и селективности образования углеводородных продуктов при гидрировании CO₂. Проведен анализ работы Fe-Zn катализаторов в широком диапазоне температур и давлений, в том числе в области сверхкритического флюида смеси H₂-CO₂. Из полученных результатов видно, что цинк препятствует спеканию частиц железа и снижает взаимодействие железо-носитель, тем самым увеличивая глубину восстановления железа вплоть до металла, что является обязательным этапом формирования карбидов Хегга – активных центров формирования и роста цепи углеводородов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 20-73-10106.

Список литературы:

1. Dai W. L., Luo S. L., Yin S. F., Au C. T. *Appl. Catal. A*. **2009**, 366, 2.
2. Centi G., Perathoner S. *Catal. Tod.* **2009**, 148, 191.
3. Saeidi S., Amin S., Rahimpour M. *J. of CO₂ Util.* **2014**, 5, 66.

СИНТЕЗ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЭКРАНИРОВАННОЙ *o* - ХИНОНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ

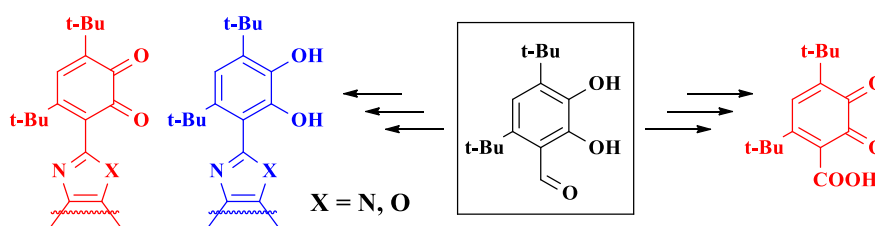
М. А. Жеребцов^{1,2}, М. В. Арсеньев^{1,2}, С. А. Чесноков¹, В. К. Черкасов^{1,2}

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

² *Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского*

E-mail: maxzen3108@mail.ru

Катехолкарбоновые кислоты и их производные представляют особый интерес для исследователей в качестве стартовых субстратов в органическом синтезе [1], лигандов в супрамолекулярной и координационной химии [2], а также биологически активных соединений [3]. К настоящему времени основная часть работ содержит исследования на основе катехолкарбоновых кислот, не имеющих стерических затруднений в бензольном кольце. Во всех исследованиях катехолкарбоновые кислоты и их производные находятся в катехольной редокс-форме, а продукты их окисления (*o*-хиноновая форма) мало изучены. Известно, что пирокатехины способны обратимо отдавать один или несколько электронов с получением окисленных производных, а наличие объемных заместителей приводит к их стабилизации. Ранее описывались высокореакционные семихиноновые производные пирокатеховой кислоты, однако выделить данные соединения в окисленной форме не удавалось. В данной работе описан синтез пространственно-экранированной *o*-хинонпирокатеховой кислоты и ее гетероциклических производных, которые могут выступать в качестве редокс-активных лигандов при синтезе комплексных соединений с переходными и непереходными металлами.



Стартовым соединением для синтеза кислоты и ее производных являлся ранее полученный 3,5-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксибензальдегид. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90062.

Список литературы:

1. Nguyen M., Meunier B., Robert A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 25, 3198-3204.
2. Albrecht M., Baumert M., Winkler H. D. F., Schalley C. A., Frohlich R. *Dalton. Trans.* **2010**, 39, 7220-7222.
3. Reis B., Martins M., Barreto B., Milhazes N., Garrido E. M., Silva P., Garrido J., Borges F. J. *Agric. Food. Chem.* **2010**, 58, 6986-6993.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДА ГИДРОЛИЗНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

Д.Н. Закусило, Э.И. Евстигнеев, А.В. Васильев

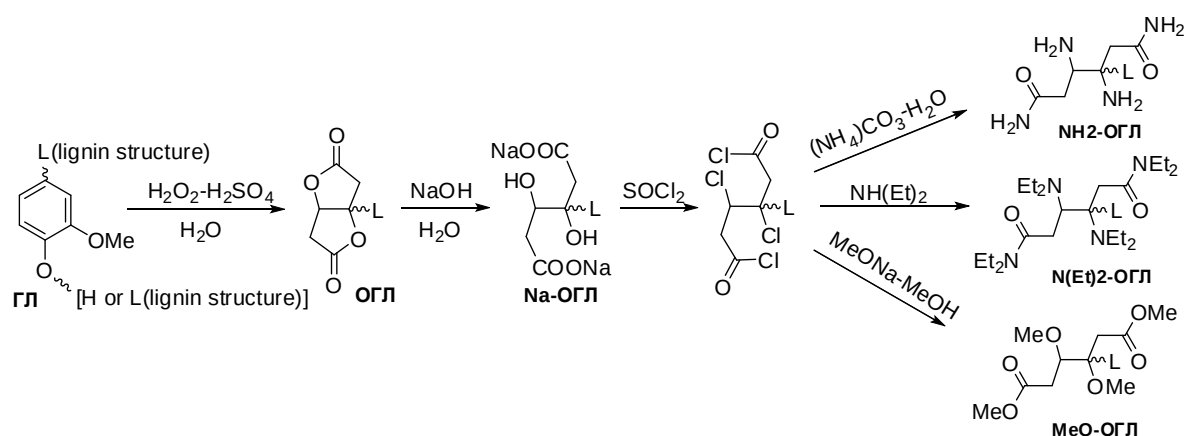
Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет,

Институтский пер., 5, 194021, zakusilo@inbox.ru

Гидролизный лигнин является крупнотоннажным отходом, запасы которого оцениваются на территориях стран бывшего СССР примерно в 100 млн. тонн. Переработка гидролизного лигнина в практически значимые вещества и материалы представляет собой актуальную задачу для технологии и решения экологических проблем.

Нами осуществлено окисление промышленного гидролизного лигнина (ГЛ) Кировского биохимического завода в системе $\text{H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. В результате получен окисленный гидролизный лигнин (ОГЛ), в структуре которого содержатся бис- γ -лактоновые структурные фрагменты, образующиеся при окислении ароматических колец фенолпропановых единиц лигнина. В щелочной среде ($\text{NaOH-H}_2\text{O}$) они переходят в динатриевую соль 3,4-дигидроксиадипиновой кислоты (**Na-ОГЛ**). Обработка этой соли избытком тионилхлорида дает хлорпроизводное (**Cl-ОГЛ**).

Хлорпроизводное ОГЛ является высоко реакционноспособным. Так, в реакциях с карбонатом аммония или диэтиламином **Cl-ОГЛ** превращается в amino-амидные производные **NH₂-ОГЛ** или **N(Et)₂-ОГЛ**. В реакции с метилатом натрия в метаноле образуется вещество, содержащее метокси- и метоксикарбонильные функциональные группировки (**MeO-ОГЛ**).



Таким образом, нами предложены пути превращения окисленного гидролизного лигнина в новые олигомерные полифункциональные материалы, содержащие совместно amino- и амидные группы или метокси- и метоксикарбонильные группы.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента РФ № МК-1014.2021.1.3.

ВЛИЯНИЕ ТРИИЗОПРОПИСИЛИЛЬНОЙ ГРУППЫ НА ИЗОМЕРИЗАЦИЮ ПРОИЗВОДНЫХ D-МАННО- И D-ГЛЮКОПИРАНОЗЫ С ОБРАЗОВАНИЕМ D-ФРУКТОФУРАНОЗЫ

Карпенко М.Ю., Абронина П. И., Зинин А. И., Кононов Л.О.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: m.karpenko96@mail.ru

Фрагменты фруктофуранозы являются составной частью природных фруктанов, таких, как инулин, поэтому синтез частично защищенных фруктофуранозидов является актуальной задачей.

Несмотря на то, что изомеризация незащищенных маннопиранозы и ее эпимера глюкопиранозы в фруктофуранозу широко известна (реакция Лобри де Брюина – Альберда ван Экенштейна), в литературе обнаружен лишь единственный пример образования 3,4,6-три-О-бензил-D-фруктофуранозы в качестве побочного продукта (выход 8%) из 3,4,6-три-О-бензил-D-маннопиранозы в основных условиях (Cs_2CO_3 , $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$) [1].

Мы исследовали влияние триизопропилсилильной (TIPS) группы на изомеризацию производных D-маннопиранозы (1–3) и D-глюкопиранозы 4 в производное D-фруктофуранозы 5 в основных условиях (MeONa , MeOH) при нагревании (выход фруктофуранозы 5 составлял 13–33% в зависимости от условий реакции).

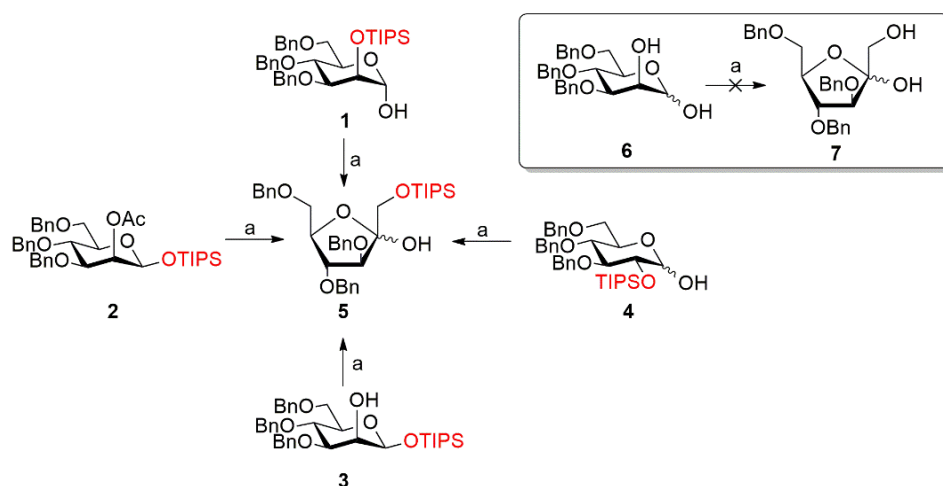


Схема 1. Реагенты и условия: а. 57 мМ MeONa , MeOH , 25–60 °С.

Следует отметить, что образования D-фруктофуранозы 7 из 3,4,6-три-О-бензил-D-маннопиранозы (6) в этих условиях не наблюдается, что указывает на важность присутствия силильной группы при О-2 для успешного протекания данного процесса.

Список литературы:

1. S. Meng, B. R. Bhetuwal, H. Nguyen, X. Qi, C. Fang, K. Saybolt, X. Li, P. Liu, J. Zhu. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 2020 (15), 2291 – 2301.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ FeK-КАТАЛИЗАТОРА ГИДРИРОВАНИЯ CO₂

Ким О.А.^{1,2}, Богдан Т.В.^{1,2}, Покусаева Я.А.², Коклин А.Е.², Чернавский П.А.^{1,2}

Богдан В.И.¹

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

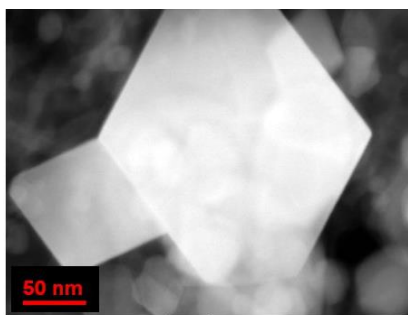
²Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

E-mail: ssana0102@gmail.com

Представлены результаты исследования структуры железосодержащего катализатора (20 масс. % Fe и 1 масс. % K), нанесенного на углеродный носитель Сибунит. Гидрирование CO₂ проводили в диапазоне температур 250-400 °С при давлении 85 атм, соотношение CO₂:H₂ составляло 1:1, объемная скорость подачи реагентов 4800 ч⁻¹ (при н.у.).

На поверхности Fe-содержащих катализаторов в восстановительной среде могут происходить следующие фазовые превращения: Fe₂O₃ → Fe₃O₄ → FeO → Fe. В ходе гидрирования CO₂ на железосодержащих катализаторах также образуются карбиды железа. Благодаря различию в магнитных свойствах разных фаз железа метод магнитометрии позволяет проводить их идентификацию. На поверхности свежеприготовленного катализатора FeK/C обнаружена фаза магнетита. В условиях реакции гидрирования CO₂ происходит формирование неоднородной многофазной каталитической системы: метод магнитометрии указывает на существование металлической фазы, карбидов и оксидов железа.

Электронные фотографии показывают неоднородность катализатора по размеру и форме частиц: наряду с существованием округлых зерен размером от 2 до 50 нм, происходит образование крупных кристаллитов размером до 100–200 нм в форме ромбодекаэдра. Исследование структуры поверхности катализатора методом ПЭМ позволяют сделать вывод, что кристаллические зерна округлой формы представляют собой ядра железа в оксидной оболочке (см. рис.).



А



Б

Рис. Микрофотографии ПЭМ катализатора 20Fe1K/C после реакции: образование крупных зерен катализатора.

ПЕРОКСИДИРОВАНИЕ α -ЗАМЕЩЕННЫХ БАРБИТУРОВЫХ КИСЛОТ *ТРЕТ*-БУТИЛГИДРОПЕРОКСИДОМ

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

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

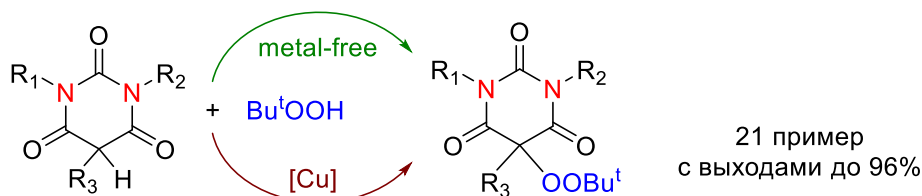
119991 Москва, Ленинский просп. 47

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

125047 Москва, Миусская пл. 9

E-mail: pilipchuk.andrei2014@yandex.ru

На сегодняшний день агро-, фарминдустрия и другие химические производства нуждаются в более эффективных метода синтеза химических молекул. С этой точки зрения увеличение селективности образования химической связи C-X (X = C, O, N, S и др.) является перспективным направлением для решения данной задачи. Оригинальным подходом к существующей проблеме стал эффективный способ создания химической связи между атомом углерода и гетероатомом на основе использования различных окислительных систем - реакции окислительного кросс-сочетания. Используя этот подход, были разработаны надежные методы создания связей C-C, C-N, C-P и C-S, однако, селективное образование C-O связи до сих пор остается наименее изученным и наиболее трудно осуществимым.



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

Предложенная стратегия синтеза α -перокси производных α -замещенных барбитуровых кислот является экологичной и эффективной, позволяет получать целевые продукты пероксидирования с высокими выходами.

Список литературы:

1. Битюков О.В., Виль В.А., Сазонов Г.К., Кириллов А.С., Лукашин Н.В., Никишин Г.И., Терентьев А.О. // *Tetrahedron Letters*. **2019**, 60, 920-924.

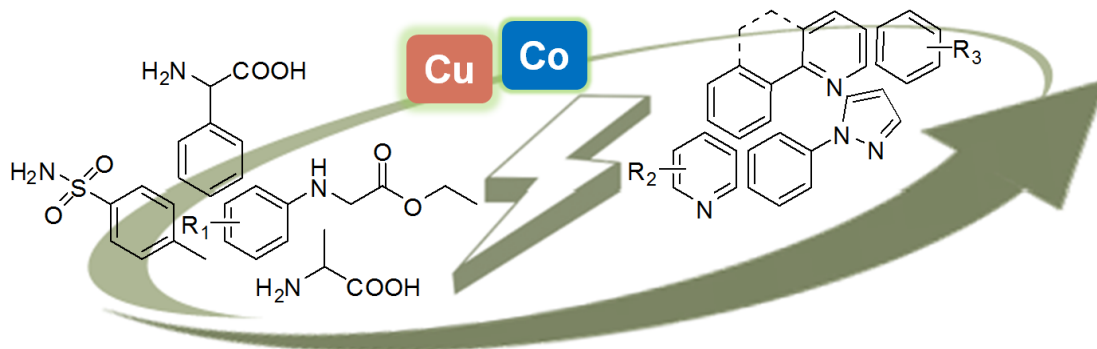
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ИНДУЦИРУЕМАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ С-Н СВЯЗЕЙ (ГЕТЕРО)АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С УЧАСТИЕМ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

А.И. Кононов^{1,2}, С.О. Стрекалова¹, Ю.Г. Будникова^{1,2}

¹ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН
420088 Казань, ул. Арбузова 8

²Казанский национальный исследовательский технологический университет
420015 Казань, ул. К.Маркса, 68. E-mail: kononovsnz97@gmail.com

Ариламины, а также аминокислоты, имеющие в своем составе ароматический фрагмент, представляют собой важный класс соединений, которые широко распространены в природных и биологически активных соединениях (фармацевтические препараты, агрохимикаты), функциональных и органических материалах (полимеры, красители) и т.д. [1]. В свете важности данного класса соединений, существует потребность в разработке простого и высокоэффективного подхода к получению (гетеро)ариламинов, которым может выступать электрокатализ переходными металлами (Co, Cu и т.д.) [2].



Была проведена серия реакций сочетания различных (гетеро)ароматических соединений с азотсодержащими реагентами (2-фенилглицин, аланин, *N*-арилглицины и т.д.) в электрохимических мягких условиях, изучены редокс свойства используемых в реакции субстратов и катализаторов. Предложен механизм протекающих процессов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта МК-1453.2021.1.3.

Список литературы:

1. Jiang, S.; Dong, X.; Qiu, Y.; Chen, D.; Wu, X.; Jiang, S. *Tetrahedron Lett.* **2020**, 61, 151683.
2. Budnikova, Y.H.; Bochkova, O.; Khrizanforov, M.; Nizameev, I.; Kholin, K.; Gryaznova, T.; Laskin, A.; Dudkina, Y.; Strekalova, S.; Fedorenko, S.; Kononov, A.; Mustafina, A. *ChemCatChem.* **2019**, 11, 5615.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ КРИСТАЛЛОВ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА НАНОМАСШТАБНОЕ МЕХАНИЧЕСКОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ С ПОМОЩЬЮ АСМ

Е.К. Косарева, Р.В. Гайнутдинов*, Н.В. Муравьев

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

119991 Москва, Косыгина ул. 4. E-mail: yekaterina.kosareva@phystech.edu

** Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН*

119333, Москва, Ленинский просп. 59

Наряду с синтезом новых соединений, современные работы в области энергетических материалов направлены на более глубокое понимание протекающих процессов реагирования, горения, детонации. Как известно, инициирование взрыва представляет собой сложный процесс, включающий механическое разрушение, фазовые превращения, и термическое разложение. В связи с этим предполагается, что изучение отклика поверхности материала на механическое воздействие на наноразмерном масштабе позволит по-новому взглянуть на некоторые аспекты чувствительности энергетических материалов к инициирующим воздействиям.

В данной работе методы атомно-силовой микроскопии, силовой спектроскопии и АСМ-литографии применялись для наномасштабного механического воздействия на кристаллы энергетических материалов и наблюдения за последующими изменениями их поверхности. Проанализирована реакция кристаллов четырех различных энергетических материалов (1,3-динитропиразол, пикриновая кислота, тетранитропентаэритрит, гексанитрогексаазаизовюрцитан) на три вида наномасштабного механического воздействия (индентирование, трение, удар) с учетом как свойств самих материалов, так и влияния окружающей среды.

Установлено, что на поверхности кристаллов 1,3-динитропиразола и пикриновой кислоты, имеющих самую низкую механическую прочность, образованный после механического воздействия отпечаток увеличивается в объеме со временем, что свидетельствует о механически индуцированном разложении материала. Наблюдаемое явление зависит от нескольких факторов, в том числе от кристаллической плоскости, на которой производится воздействие, переданной материалу энергии, влажности окружающей среды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект #075-15-2020-803 ИОХ РАН).

СИНТЕЗ ХРОМАН-АННЕЛИРОВАННЫХ 4-НИТРОПРОЛИНАТОВ

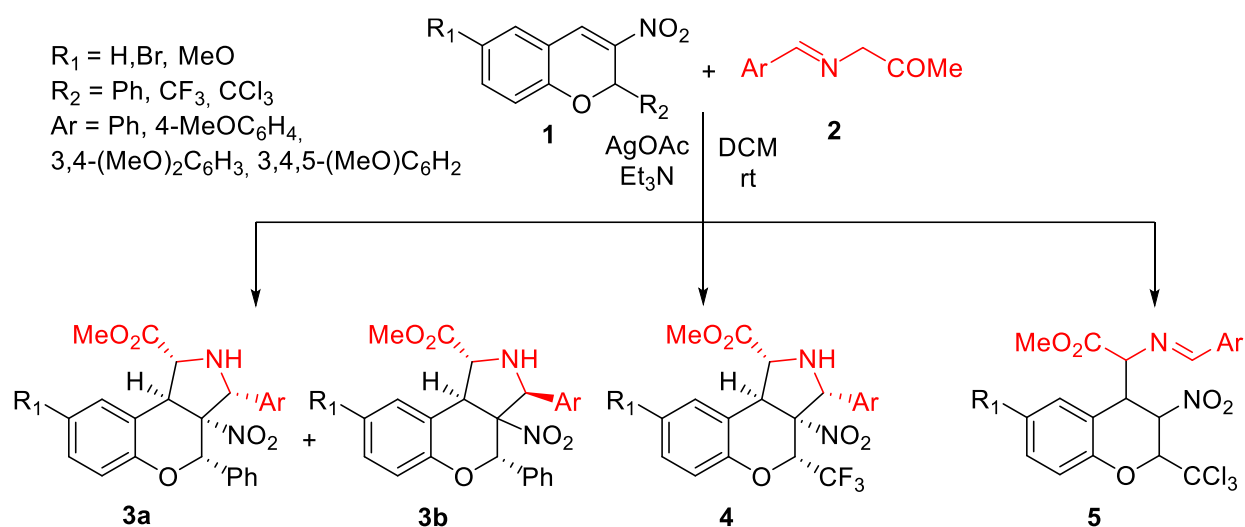
И. А. Кочнев, Н. С. Симонов, А. Ю. Барков, И. Б. Кутяшев, В. Ю. Коротаев

Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19. E-mail: ivan.kochnev@urfu.ru

Полизамещенные 4-нитропролинаты, получаемые взаимодействием иминоэфиров с нитроалкенами, обладают широким спектром биологической активности, а также находят применение в качестве органокатализаторов и билдинг-блоков.

В данной работе описано взаимодействие иминоэфиров **2** и 3-нитро-2*H*-хроменов **1**, приводящее к образованию единственного диастереомера хроман-аннелированного нитропролината **4** в случае-нитро-2-трифторметил-2*H*-хроменов, смеси диастереомеров **3a:3b**, в соотношении 2:1 соответственно, при использовании 3-нитро-2-фенил-2*H*-хроменов и продукта реакции Михаэля **5** в случае 3-нитро-2-трихлорметил-2*H*-хроменов



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект 20-03-00716).

Список литературы:

1. Castelló, L.M.; Nájera, C.; Sansano, J. M. *Synthesis* **2015**, 47, 934–943

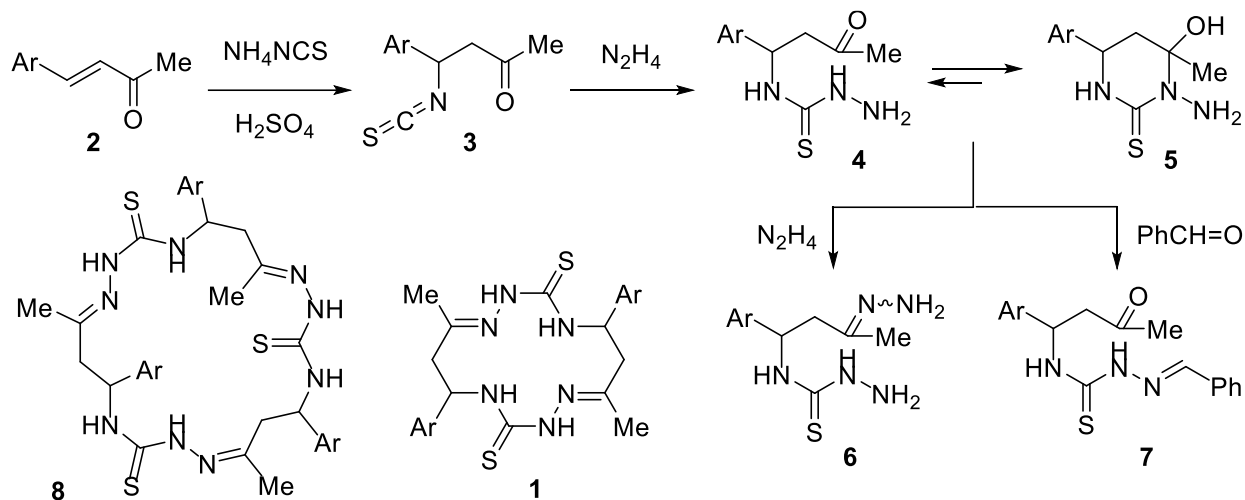
ПРЕПАРАТИВНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА НОВЫХ 14-ЧЛЕННЫХ 1,2,4,8,9,11-ГЕКСААЗАМАКРОЦИКЛОВ

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

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Создание препаративных подходов к ранее неизвестным полиазамакроциклам и изучение их координирующих свойств по отношению к различным ионам и молекулам является одним из важных направлений современной органической, неорганической и супрамолекулярной химии. В настоящем сообщении мы описываем эффективный четырех стадийный синтез новых 14-членных циклических бис-тиосемикарбазонов **1** на основе бензальацетона и его аналогов **2**. Первая стадия синтеза включала присоединение HNCS к соединениям **2** с образованием ранее неописанных β-изотиоцианатокетонов **3**.



Ar = Ph, 4-MeC₆H₄, 4-EtC₆H₄, 4-MeOC₆H₄, 4-FC₆H₄

При реакции изотиоцианатов **3** с 1 эквивалентом гидразина были получены смеси гидроксипиримидин-2-тионов **5** и их ациклических изомеров **4** с преобладанием первых. Действием на эти смеси избытком гидразина или бензальдегидом синтезированы гидразоны тиосемикарбазидов **6** или оксоалкилтиосемикарбазоны **7**. Нами показано, что при обработке соединений **4+5**, **6** или **7** кислотами (TsOH, TFA, NH₂OH·HCl, NH₂SO₂OH) с высокими выходами и стереоселективно образуются целевые макроциклы **1**. В некоторых условиях, помимо последних соединений, в значительных количествах образуются также 21-членные циклические трис-тиосемикарбазоны **8**. Макроциклы **1**, легко получаемые в граммовых количествах, могут служить новыми платформами для исследования взаимодействий “хозяин-гость”, а также основой для развития химии этих уникальных макрогетероциклов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (АНФ_а 20-53-14002).

СИНТЕЗ НОВЫХ ЭНЕРГОЁМКИХ (ЦИАНО-*NNO*-АЗОКСИ)ФУРАЗАНОВ

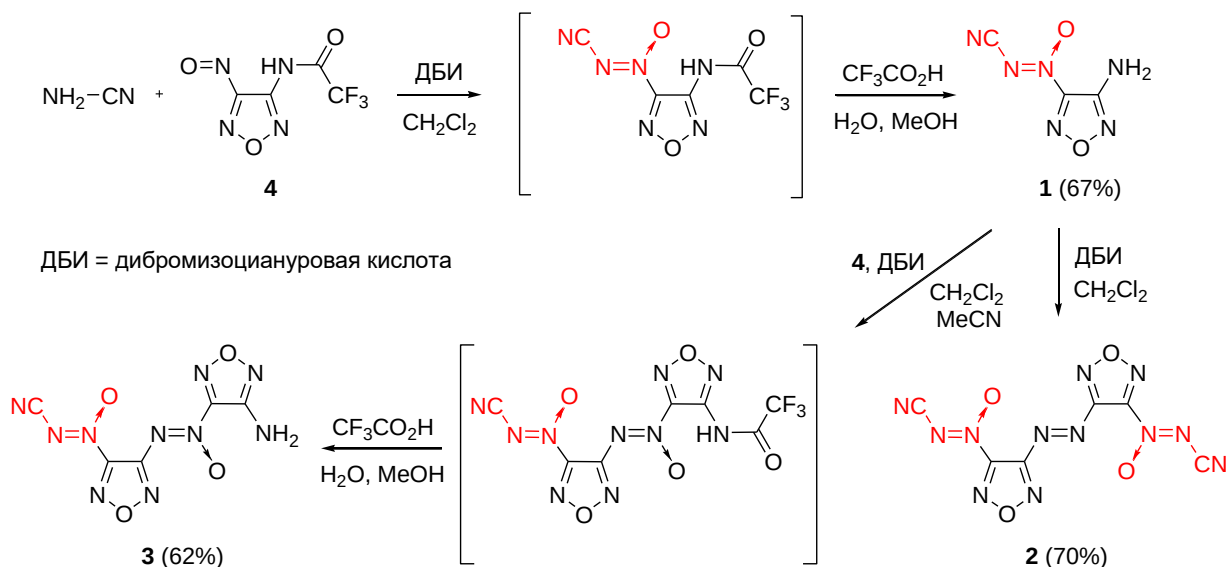
Н. Е. Леонов, Ф. М. Сидоров, М. С. Кленов, А. М. Чураков, В. А. Тартаковский

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: Nik.Leonoff1996@yandex.ru

Соединения, содержащие циано-*NNO*-азокси группу $[N(O)=N-CN]$, обладают широким спектром биологической активности. В то же время циано-*NNO*-азокси группа является энергоёмким заместителем, который позволяет создать высокоэнергетические вещества с высокой энтальпией образования (>700 ккал·кг⁻¹). Задача настоящей работы заключалась в синтезе новых энергоёмких фуразанов с циано-*NNO*-азокси группой и изучении их физико-химических характеристик, термической стабильности и чувствительности к механическим воздействиям.

Исходными соединениями для (циано-*NNO*-азокси)фуразанов **1–3** являются цианамид и 2,2,2-трифторо-*N*-(4-нитрозофуразан-3-ил)ацетамид (**4**).



Соединения **1–3** обладают высокими экспериментальными значениями энтальпии образования ($+742 - +1073$ ккал·кг⁻¹), хорошей термической стабильностью (ДСК, температуры начала интенсивного разложения $193-222$ °С) и приемлемой чувствительностью к механическим воздействиям. (Циано-*NNO*-азокси)фуразаны **1–3** могут рассматриваться как потенциальные компоненты смесевых твердых ракетных топлив и топлив для прямоточных воздушно-реактивных двигателей.

Работы выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение с ИОХ РАН № 075-15-2020-803)

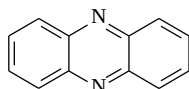
ФЕНАЗИН И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ В ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

О.С. Лизякина, Л.Б. Ваганова, Д.Ф. Гришин

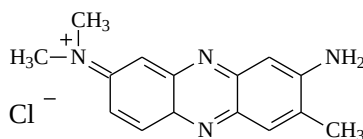
*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603950 Нижний Новгород, просп. Гагарина, 23/5. E-mail: oksana.94.02@mail.ru*

Фотооблучение способно оказывать существенное модифицирующее влияние на процессы синтеза высокомолекулярных соединений, в том числе протекающих в режиме «живых» цепей. В ряде случаев использование методов фотополимеризации позволяет заменить металлсодержащие катализаторы на органические при сохранении высокой степени контроля над молекулярно-массовыми характеристиками полимеров.

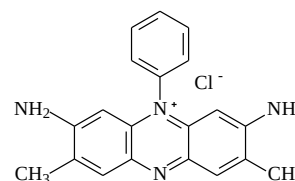
Целью работы стало изучение полимеризации метилметакрилата (ММА) при облучении с использованием феназина (**1**) и его производных (**2-3**) в роли катализатора и этил-2-бромизобутирата (ЭБИБ) в качестве инициатора. Соотношение [катализатор] / [ЭБИБ] = 1 / 100. Источником света служила LED-лента с $\lambda_{\max}$ 400-800 нм.



1



2



3

В условиях облучения белым светом каждая из систем [катализатор] / ЭБИБ является иницирующей. Общая скорость полимеризации с участием **2-3** оказывается выше, чем при использовании **1**. Молекулярная масса (ММ) образцов полиММА по ходу процессов практически не изменяется и составляет ~ 90, ~ 160 и ~ 200 кДа для **1**, **2** и **3**, соответственно. Коэффициенты полидисперсности (Đ) образцов полиММА в случае использования **1** не превышают ~ 1.8, а при участии **2-3** достигают ~ 2.5.

Введение Bu_3N в кратном избытке по отношению к катализатору способствует увеличению скорости полимеризации, инициируемой композициями **1** / ЭБИБ и **2** / ЭБИБ. Значения ММ снижаются относительно процессов без амина, однако с конверсией ММ также не изменяются. Đ образцов полиММА уменьшаются до ~ 1.5 и ~ 2.0 для систем с использованием **1** и **2**, соответственно.

В случае использования системы **3** / ЭБИБ введение Bu_3N в аналогичных количествах снижает и скорость полимеризации, и выходы полиММА до ~ 50%. При этом наблюдается линейный рост среднечисленной ММ полиММА с увеличением конверсии ММА. На Đ добавление Bu_3N влияния не оказывает.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №20-03-00150).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ТЕРМОЛИЗА $M\text{Sn}(\text{OH})_6$, ($M = \text{Sr}, \text{Ca}$)

^{1,2}А. В. Логинов, ¹А. И. Апарнев, ^{1,2}Н. Ф. Уваров

¹Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск,

630073, г. Новосибирск, проспект К.Маркса, д. 20

²Институт химии твердого тела и механохимии, ИХТТМ СО РАН, Новосибирск,

630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, д.18

E-mail: loginov@corp.nstu.ru

Смешанные гидроксиды олова и щелочноземельных металлов (ЩЗМ) состава $M\text{Sn}(\text{OH})_6$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}$) представляют собой уникальный класс материалов, - прекурсоров для получения оксидных систем со стехиометрическим соотношением катионов ЩЗМ и олова. Такие системы могут быть композитами или индивидуальными соединениями в зависимости от типа катиона ЩЗМ и условий термолиза и находят широкое применение при создании функциональных материалов с заданными свойствами. Например, подобные материалы широко используются в качестве компоненты керамических диэлектрических и анодных материалов для Li-ионных батарей и различных устройств автономной энергетики для накопления и преобразования энергии, электродных материалов для суперконденсаторов, газовых и жидкостных датчиков, катализаторов. Методами дифференциального термического (ДТА), рентгенофазового анализа (РФА) исследованы процессы термолиза полученных образцов и фазового состава продуктов разложения. В работе представлен сравнительный анализ процессов термолиза смешанных гидроксидов олова-кальций и олово-стронция и продуктов их разложения. Двойные гидроксиды были получены методом осаждения из солянокислых растворов стронция или кальция и олова(IV) добавлением аммиака до $\text{pH}=10$. Осадки $M\text{Sn}(\text{OH})_6$ были отфильтрованы, промыты, высушены и затем прокалены при температурах 300, 500 и 700 °С. По данным РФА кристаллическая структура смешанных гидроксидов зависит от типа катиона. Экспериментальные данные согласуются с данными, приведенными в базе данных PDF2. По данным ДТА термическое разложение гидроксидов начинается при температуре выше 110 °С и полностью завершается при 300 – 700 °С. При температуре разложения 300 °С образуются рентгеноаморфные фазы. В области температур 650-700 °С образцы кристаллизуются с образованием нанокристаллических фаз со структурой перовскита ($M = \text{Ca}, \text{Sr}$). При температуре выше 700 °С наблюдается образование нанокомпозитов, состоящих из фаз $M\text{SnO}_3$ и диоксида олова. Показано, что полученные наноматериалы могут быть использованы в качестве добавок для получения композиционных твердых электролитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках реализации программы развития НГТУ (научный проект № С21–19).

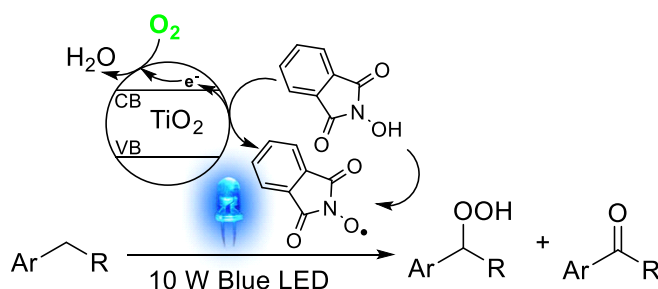
ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ АЛКИЛАРЕНОВ В ГОМО-/ ГЕТЕРОГЕННОЙ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ NHPI/TiO₂

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

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Поиск новых «зеленых» методов окисления является одним из активно развивающихся направлений современных исследований. Большое число работ посвящено фотокаталитическим методам окисления углеводородов кислородом воздуха с использованием как гетерогенных (α -Fe₂O₃, CdS, g-C₃N₄, TiO₂, ZnO), так и гомогенных фотокатализаторов (Эозин Y, Бенгальский розовый, Ализариновый красный) [1]. В нашей работе удалось совместить преимущества гетерогенных (легкое отделение катализатора от продуктов и возможность его регенерации) и гомогенных (высокая эффективность, работа в видимом диапазоне света) фотокатализаторов путем использования двух широко распространённых и доступных компонентов: N-гидроксифталимида и диоксида титана [2].



Уникальная особенность этой системы заключается в синергетическом взаимодействии компонентов системы с образованием фотоактивного в видимой области комплекса. Один цикл генерации фталимид-N-оксильного радикала на поверхности TiO₂ запускает радикальный цепной процесс в объеме жидкой фазы, что позволяет увеличить энергоэффективность процесса и проводить синтез при низких мощностях излучения. Также за счет изменения соотношения NHPI/TiO₂ возможно контролировать селективность окисления, обеспечивая преимущественное образование гидропероксида или кетона.

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

Список литературы:

1. Zhang Y. et al. *ACS Catalysis*. **2018**, 8, 6659.
2. Krylov, I. B., Lopat'eva, E. R., Subbotina, I. R., Nikishin, G. I., Yu, B., Terent'ev, A. O. *Chin. J. Catal.* **2021**, 42(10), 1700.

КОМБИНАЦИЯ ЯМР И КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЁТОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРУКТУР ПРОБЛЕМНЫХ МОЛЕКУЛ

Малышев В.И., Омельчук О.А., Лысенкова Л.Н., Белов Н.М., Деженкова Л.Г., Грамматикова Н.Е., Щербаков А.М., Щекотихин А.Е., Медведев М.Г.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: v.i.malyshev@ioc.ac.ru

Олигомицин А является сильнодействующим антибиотиком и противоопухолевым средством. Однако его применение ограничено высокой токсичностью и низкой биодоступностью. Наши коллеги провели реакцию Дильса-Альдера между олигомицином А и бензохиноном, а также *N*-бензилмалеимидом. Комбинирование ЯМР ^1H и ROESY не позволило различить два из четырех возможных в каждом случае аддуктов, и все попытки получить монокристаллы потерпели неудачу. Конформационный анализ молекулярной механики и квантовохимическое моделирование реакций с «констрейнами» [1] на основе экспериментальных данных позволили однозначно определить структуру продуктов и основные взаимодействия, контролирующие стереоселективность исследуемых реакций. Структуры переходного состояния с наименьшей энергией стабилизируются водородными связями между карбонильным кислородом в соседнем положении с еновой составляющей и изопропанольной составляющей боковой цепи, а также сильными вторичными взаимодействиями между диенофилом и диеновой составляющей из-за их эндо-сближения. Однако реакции с бензохиноном и *N*-бензилмалеимидом приводят к разным стереохимиям из-за разного положения соседних карбонильных групп, которые стабилизируют переходные состояния за счет образования водородных связей. Для *N*-бензилмалеимида водородная связь втягивает его «внутри» олигомицина А, что приводит к интро-направленной диеновой части; в то время как для бензохинона водородная связь благоприятствует экстранаправленному диеновому фрагменту. Таким образом, водородная связь с изопропанольным фрагментом боковой цепи вместе с вторичными орбитальными взаимодействиями, стабилизирующими эндоподход, контролируют стереоселективность реакций [2].

Список литературы:

1. Medvedev M.G., Panova M.V., Chilov G.G., Bushmarinov I.S., Novikov F.N., Stroganov O.V., Zeifman A.A., Svitanko I.V. // *Mendeleev Communications*. – 2017. – Vol. 27, № 3. – P. 224–227.
2. O.A. Omelchuk, V.I. Malyshev, M.G. Medvedev, L.N. Lysenkova, N.M. Belov, L.G. Dezhenkova, N.E. Grammatikova, A.M. Scherbakov, A.E. Shchekotikhin. // *J. Org. Chem.*, 2021. 86, 12, 7975–7986

НОВЫЕ СИАЛИЛ-ДОНОРЫ: СИНТЕЗ И ИХ РЕАКЦИИ С ПРОСТЫМИ СПИРТАМИ БЕЗ ПРОМОТИРОВАНИЯ

З. З. Мамиргова¹, Л. О. Кононов¹

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

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

Синтез гликозидов сиаловых кислот с природной α -конфигурацией представляет собой трудную задачу из-за отсутствия стереоконтролирующих групп. Хотя недавно было показано, что возможно стереоселективное α -сиаилирование, протекающее через образование гликозил-катиона по S_N1 -подобному маршруту [1], более перспективными считаются подходы, в которых гликозилирование протекает по S_N2 -подобному маршруту [2, 3].

Целью данной работы было получение сиалил-доноров с такими защитными группами, которые способны дестабилизировать гликозил-катион. Это обеспечило бы протекание реакций по S_N2 -подобному маршруту и, следовательно, более высокую стереоселективность по сравнению с S_N1 -подобным маршрутом, идущим через образование гликозил-катиона. Руководствуясь такими соображениями, мы синтезировали сиалилхлориды и сиалилбромиды с *O*-хлорацетильными и *O*-трифторацетильными, а также с *N*-ацетильными и *N*-трифторацетильными защитными группами в различных сочетаниях. Полученные сиалил-доноры были введены в реакции с метанолом и изопропиловым спиртом. С метанолом реагируют как сиалилхлориды, так и сиалилбромиды, давали метилгликозиды с высокими выходами (до 85% для сиалилхлоридов и до 100% для сиалилбромидов) и стереоселективностями ($\alpha:\beta \leq 19.5:1$ для сиалилхлоридов и $\alpha:\beta \leq 13:1$ для сиалилбромидов). С изопропиловым спиртом, как и ожидалось, сиалилхлориды *без добавления промотора* в реакцию не вступают, тогда как сиалилбромиды реагируют с ним в течение 90 мин, давая изопропилгликозиды с выходами до 89% и низкой стереоселективностью ($\alpha:\beta \leq 1.6:1$). Важно отметить, что ранее не сообщалось о реакциях сиалилбромидов со вторичными спиртами в отсутствие промоторов.

Список литературы:

1. Demchenko, A. V. *John Wiley & Sons*. **2008**.
2. Hung, S.-C.; Zulueta, M. M. L. Eds., *John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken*. **2016**.
3. Varki, A.; Chen X. *ACS Chemical Biology*. **2010**, 364, 163-176.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ 6,8-ДИНИТРОТРИАЗОЛО[1,5-*a*]ПИРИДИНОВ ПО ДАННЫМ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА И КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

И.Н. Мельников¹, В. Г. Киселев^{1,2}, И.Л. Далингер³, Н.В. Муравьев¹, А.Н. Пивкина¹

¹ФИЦ ХФ РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, 4

²ИХКГ СО РАН, 630090 Новосибирск, ул. Институтская, 3

³ИОХ РАН, 119991 Москва, Ленинский просп. 47

E-mail: igor.n.melnikov@yandex.ru

Гибридные гетероциклические соединения представляют собой один из перспективных классов энергетических материалов. Такие структуры, наряду с высокой плотностью, обладают повышенной термической стабильностью и сниженной чувствительностью к механическим воздействиям. Недавно в работе Старосотникова и др. [Starosotnikov, A.M.; et al. *Chemistry Select* **2019**, 4, 1510] предложены способы получения ряда новых гибридных гетероциклов, среди которых 6,8-динитро[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиридин (**1**) и 2-амино-6,8-динитро[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиридин (**2**), обладающие высокой температурой начала разложения 281 и 339°C, соответственно при скорости нагрева 5°C/мин. Однако, кинетика и механизм термического разложения этих соединений до сих пор не исследованы, а природа их высокой термической стабильности остается не ясной. Цель работы – определить кинетические параметры термолиза и механизм первичного разложения указанных соединений.

Термическое разложение **1** и **2** в конденсированной фазе изучалось методом дифференциальной сканирующей калориметрии при повышенном давлении 2,0 МПа, так как при атмосферном давлении оба соединения успевают испариться до начала их разложения. Термокинетический анализ неизотермических данных проведен методами изоконверсионного и формально-кинетического анализа. Механизм термолиза **1** и **2** изучался теоретически с помощью высокоточной модификации теории связанных кластеров DLPNO-CCSD(T)/aug-cc-pVQZ. В механизме рассмотрен ряд первичных каналов, среди которых радикальный разрыв связи C-NO₂, нитро-нитритная изомеризация и др. Расчеты показывают, что энергетически предпочтительным процессом для обоих соединений является нитро-нитритная изомеризация. Сравнение констант скорости первичных каналов показывает, что при температуре около 230°C молекулярный механизм сменяется радикальным разрывом связи C-NO₂ с активационными барьерами 278 и 283 кДж/моль для соединений **1** и **2**, соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение с ИОХ РАН № 075-15-2020-803).

СИНТЕЗ НЕСИММЕТРИЧНОГО ФТАЛОЦИАНИНА АЗБ ТИПА, СОДЕРЖАЩЕГО ТИОЛЬНУЮ ГРУППУ И САМОСБОРКА ЕГО МОЛЕКУЛЯРНЫХ СЛОЕВ НА ПОВЕРХНОСТИ ЗОЛОТА

Е. О. Моисеева¹, С. Трашин², Т. В. Дубинина¹

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Ленинские горы 1, E-mail: EkaterinaMoiseevaRF@yandex.ru

²AXES research group, Groenenborgerlaan 171, University of Antwerp, Antwerp, Belgium

Фталоцианины – тетрапирольные макрогетероциклы, обладающие уникальными оптическими, фото- и электрохимическими свойствами. Несимметричные фталоцианины, содержащие тиольную функциональную группу в качестве периферийного заместителя ковалентно связываются поверхностью золота, образуя организованные монослои, которые интересны в качестве покрытий электродов для фотогальванических элементов и электрохимических сенсоров. Изменяя структуру фталоцианинов, можно управлять структурой монослоя, в частности, количество линкеров влияет на ориентацию макрокольца, поэтому разработка сложных молекул является актуальной задачей.

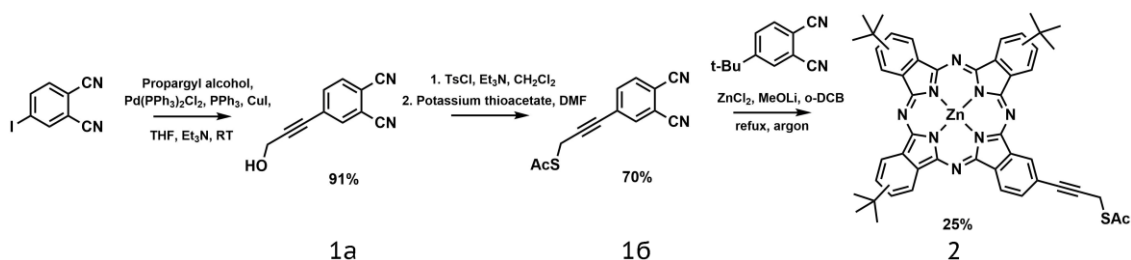


Схема 1. Синтез фталонитрилов **1a**, **б** фталоцианина **2**.

В данной работе осуществлен трёхстадийный синтез низкосимметричного моно-(пропаргил-тиоацетил)-замещенного фталоцианинина цинка из 4-йодфталоцианида. Фталоцианин АЗВ-типа получен по реакции смешанной циклизации 4-трет-бутил- и 4-(пропаргил-тиоацетил)-замещенного фталонитрилов, с последующим разделением смеси изомеров путем колоночной хроматографии. Фталоцианин **2** был нанесен на поверхность золотого электрода двумя способами: с удалением тиацетатной защиты в дихлорметане присутствии пирролидина и без предварительного удаления защиты. Полученные саморганизованные монослои исследованы методами циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии, при этом рассчитано количество молекул фталоцианинов сорбированных на поверхности электрода, а также обнаружен фототок, при облучении электрода лазером с длиной волны 650 нм, соответствующей характеристичной длине волны максимума поглощения λ_{max} фталоцианиновых красителей.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 21-33-70004

СИНТЕЗ ТРИЗАМЕЩЕННЫХ ПУРИНОВ – СТРУКТУРНЫХ АНАЛОГОВ ПРЕПАРАТА ДИПИРИДАМОЛ

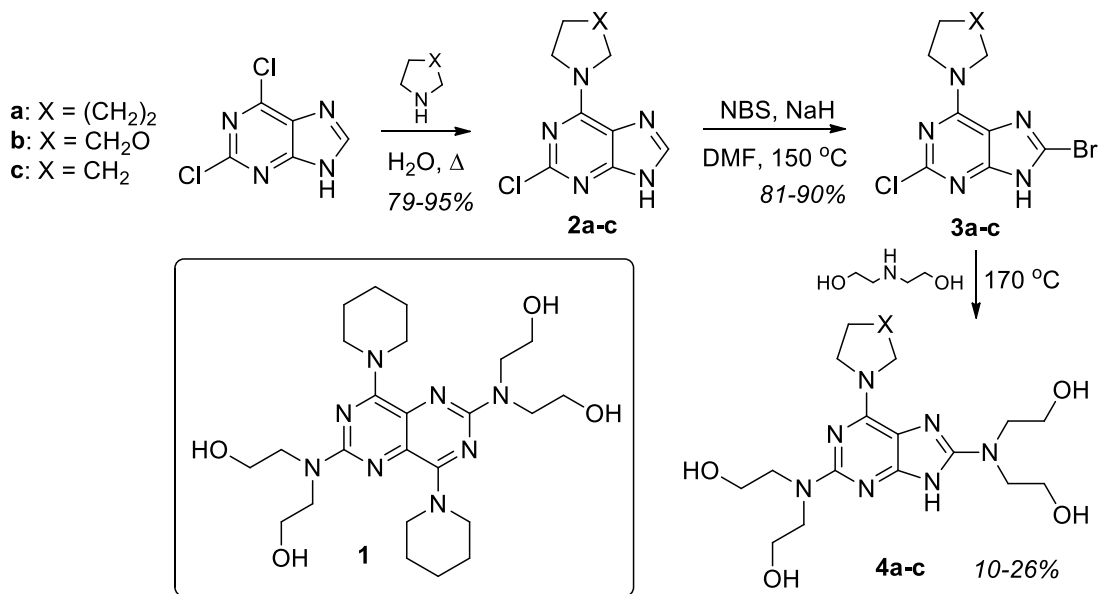
В. В. Мусияк

Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН

620108, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской / Академическая, 22 / 20.

E-mail: vvmusiyak@ios.uran.ru

Дипиридамо́л (**1**), применяющийся в клинической практике в качестве коронарного вазодилататора, проявляет высокую противовирусную активность, в частности, в отношении вируса простого герпеса и SARS-CoV-2. Ранее в нашем научном коллективе были синтезированы конъюгаты пурина с различными аминами, проявляющие значительную антигерпетическую активность [1]. Можно предположить, что замена дипириимидинового фрагмента в структуре **1** на остаток пурина приведет к соединениям с высокой противовирусной активностью.



Синтез целевых соединений **4a-c** проводили в три стадии: взаимодействие 2,6-дихлорпурина с соответствующим амином; бромирование продуктов **2a-c** *N*-бромсукцинимидом в присутствии NaH; взаимодействие продуктов **3a-c** с *N,N*-диэтаноломином. В дальнейшем планируется изучение антигерпетической активности конъюгатов **4a-c**.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ МК-4327.2021.1.3

Список литературы:

1. Krasnov, V.P. *et al. Pure Appl. Chem.* **2020**, 92, 1277.

ФТАЛИМИД-*N*-ОКСИЛЬНЫЙ РАДИКАЛ В ЭЛЕКТРОСИНТЕЗЕ: ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ С-О СОЧЕТАНИЕ

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

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

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

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

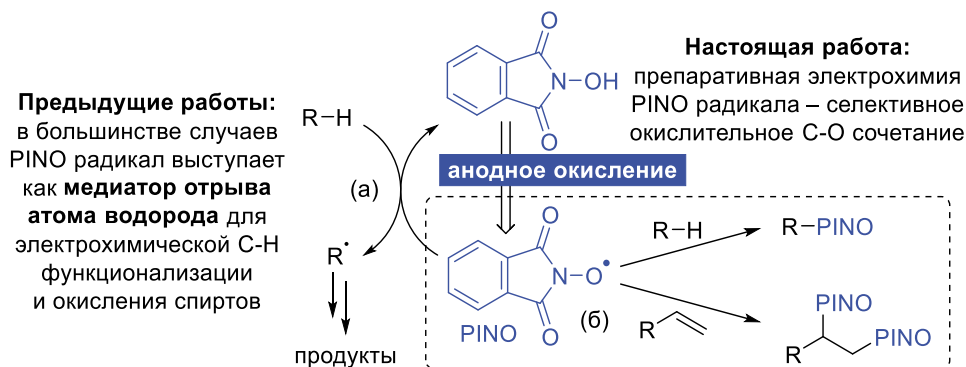


Схема 1 – Настоящая работа в контексте электрохимической применимости фталимид-*N*-оксильного радикала

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

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

Список литературы:

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

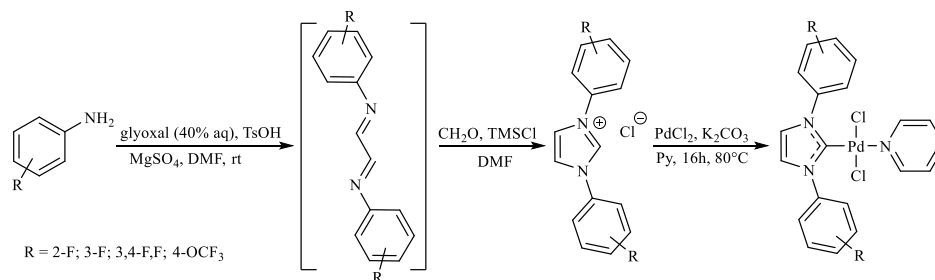
СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ФТОРИРОВАННЫХ Pd/NHC КОМПЛЕКСОВ

Паньков Р.О.

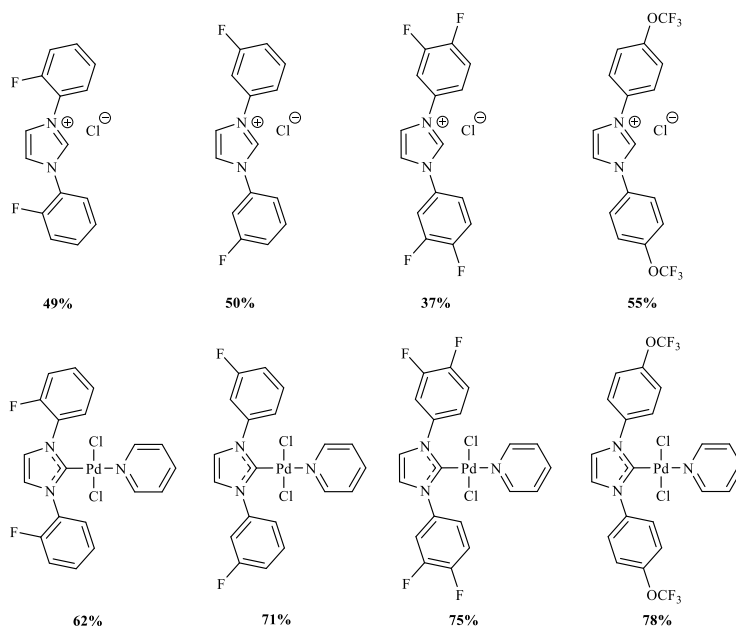
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

В последние два десятилетия использование NHC-лигандов стало важной частью каталитической химии. В литературе описано значительное количество донорных NHC-лигандов, однако число примеров с акцепторными заместителями, в частности –F, не велико. Включение фтора предполагает уменьшение σ -донирование лиганда и увеличение π -акцепторных свойств, что приведёт к снижению электронной плотности на металлическом центре. Как показано в проведённых исследованиях, эти свойства облегчают разрыв связи C-M и формирование продуктов R-NHC, что делает фторзамещённые NHC-лиганды перспективными в каталитических реакциях кросс-сочетания.¹



В результате работы получены ранее не описанные фторзамещённые NHC-лиганды и Pd/NHC комплексы. Предложена общая методика получения акцепторно-замещённых NHC.



¹. Chernyshev, V. M.; Denisova, E. A.; Eremin, D. B.; Ananikov, V. P. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 6957–6977.

МАГНИТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ Fe_3O_4 , СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ПОЛИАНИОНОМ ДИВЭМА, ДЛЯ РАЗРАБОТКИ ТЕРАНОСТИКОВ

Б.Л. Пашалиев^{1,2}, С.И. Гельперина¹, М.Ю. Горшкова²

¹*Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева*

125047, Россия, г. Москва, Миусская пл., 9

²*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН*

119071, Россия, г. Москва Ленинский проспект, 29с2

E-mail: pashaliev.bekir@yandex.ru

Магнитные наночастицы (МНЧ) оксида железа обладают уникальными физическими свойствами, что позволяет использовать их в самых разных биомедицинских целях: обнаружение белков *in vitro*, гипертермическая терапия рака, контрастная визуализация на основе МРТ для обнаружения заболеваний, направленная доставка молекул лекарств [1]. Использование полиэлектролитов в качестве стабилизаторов позволяет получать системы с высокой функциональной поверхностью, что создает возможность проводить дальнейшую модификацию и использовать их в качестве носителей лекарственных веществ (ЛВ), белков, антител, генетического материала и их адресной доставки, для создания биосенсоров, а также для терапии гипертермией. Среди полиэлектролитных стабилизаторов наиболее перспективным представляется полианион: синтетический сополимер дивинилового эфира с малеиновым ангидридом (ДИВЭМА), обладающий биосовместимостью, низкой токсичностью и востребован при разработке различных систем доставки лекарственных веществ. Целью данной работы является получение стабильных наноразмерных частиц типа ядро-оболочка с высоким зарядом на поверхности и сильными магнитными свойствами.

Суперпарамагнитные наночастицы Fe_3O_4 , полученные методом сонохимического соосаждения, имеют размеры 8-15 нм и намагниченность насыщения (σ_s) 76,1 emu/g. В результате получены МНЧ с размером ≤ 150 нм и содержанием железа в системе 12%. Высокий поверхностный заряд (-68 мВ) придаёт МНЧ стабильность в физиологических условиях, рН-чувствительность и возможность дальнейшей модификации, таких как введение в систему лекарственного вещества (ЛВ). Магнитные свойства МНЧ ($\sigma_s = 6$ emu/g, T_2 релаксивность = 473 мМ⁻¹с⁻¹) позволяют использовать системы в МРТ – диагностике.

Полученные стабилизированные МНЧ могут быть использованы в разработке систем комбинированного действия, включающих в себя диагностику и доставку ЛВ.

Список литературы:

1. Kaiyi Jiang, Linlin Zhang, Gang Bao. *Current Opinion in Biomedical Engineering*. **2021**, 20, 100330

НОВЫЕ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ХЕЛАТОРЫ ДЛЯ ТЕРАПЕВТИЧЕСКИХ РАДИОНУКЛИДОВ

А. В. Пашанова¹, А. Д. Зубенко¹, Е. В. Матазова², Б. В. Егорова²

¹Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН

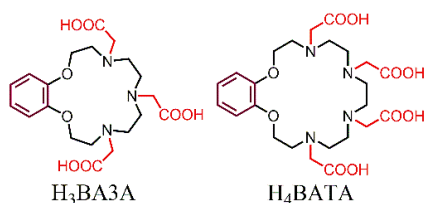
119991 Москва, ул. Вавилова, д. 28. E-mail: 1404an99@mail.ru

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

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

В последние десятилетия разработка новых комплексонов и получение радиофармпрепаратов на их основе является крайне актуальной задачей ядерной медицины. Применяющиеся в настоящее время хелаторы DOTA и DTPA имеют ряд недостатков, таких как медленная кинетика комплексообразования или неустойчивость комплексов [1]. В связи с этим, целью данной работы является разработка новых хелаторов с оптимальными свойствами для их применения в радиофармацевтике. Нами были предложены комплексоны на основе бензоазакраун-эфиров, содержащих дополнительные хелатирующие группы.

Для синтезированных соединений методом потенциометрического титрования были получены следующие константы устойчивости комплексов:



Лиганд	lgK				
	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Sc ³⁺	Y ³⁺	Bi ³⁺
H ₃ BA3A	18,4	14,0	14,2	11,4	26,9
H ₄ BATA	23,9	22,3	21,17	17,4	31,7

Для наиболее прочного комплекса БАТА·Bi³⁺ была проведена серия исследований для определения возможности применения как компонента радиофармпрепаратов с ^{213,212}Bi. Показано, что 97–99% катиона связывается менее чем за минуту при комнатной температуре.

В исследованиях меченых соединений *in vitro* установлено, что комплекс БАТА·Bi³⁺ обладает высокой стабильностью, а также демонстрирует эффективное выведение и отсутствие диссоциации комплекса в условиях *in vivo*.

Таким образом, H₄BATA является идеальным хелатором для получения на его основе конъюгатов с биомолекулами и создания терапевтических радиофармпрепаратов, содержащих короткоживущие изотопы висмута.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 18-73-10035).

Список литературы:

1. Egorova, B. et al. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, 33, 3344.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ДИОКСИМИДИРОВАНИЕ ВИНИЛ АРЕНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФТАЛИМИД-*N*-ОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА

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

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

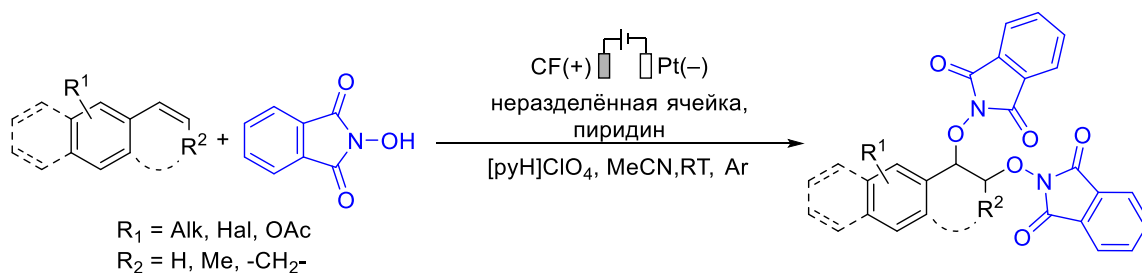
119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: segoleg@gmail.com

Селективная дифункционализация алкенов является одной из наиболее быстроразвивающихся и изучаемых областей современного органического синтеза. Разработанные в последние годы методы дифункционализации алкенов с образованием связи углерод-углерод или углерод-гетероатом позволяют получать ценные интермедиаты для органического синтеза, зачастую в одну стадию и с высокими выходами [1].

Электроорганический синтез является новым подходом для дифункционализации алкенов, который расширяет диапазон подходящих субстратов, позволяет избежать использования сильных окислителей и сводит к минимуму образование побочных продуктов. Эти процессы в основном инициируются окислением или восстановлением реагентов с последующим образованием радикальных частиц [2].

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

В настоящей работе фталимид-*N*-оксильные радикалы были использованы для радикальной дифункционализации винил аренов с получением вицинальных диоксифталимидов.



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

Список литературы:

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

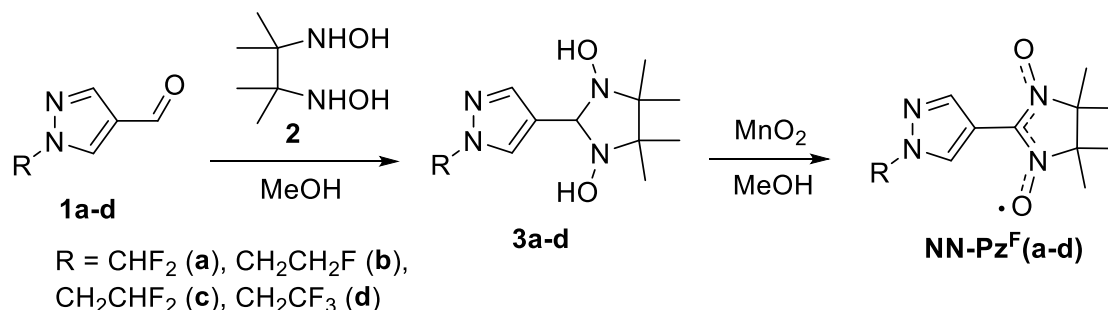
N-ФТОРАЛКИЛПИРАЗОЛИЛ-ЗАМЕЩЕННЫЕ НИТРОНИЛНИТРОКСИЛЫ

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

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: andreys200@mail.ru

Комплексы гексафторацетилацетоната меди(II) с пиразолил-замещенными нитронилнитроксилами или *трет*-бутилнитроксилами приобрели известность благодаря своей способности претерпевать фазовые переходы, проявляющиеся на кривой температурной зависимости эффективного магнитного момента в виде различных аномалий. Выявлению магнитно-структурных корреляций, связанных с варьированием структуры парамагнитного лиганда, посвящено большое число исследований. Вместе с тем, эффекты, обусловленные введением в состав радикала атомов фтора, оставались до настоящего времени не изученными. Цель настоящего исследования состояла в синтезе, изучении структуры и свойств пиразолил-замещенных нитронилнитроксилов, содержащих атомы фтора в *N*-алкильной группе при ароматическом цикле **NN-Pz^F**. Синтез **NN-Pz^F(a-d)** проводили путем конденсации альдегидов **1a-d** с вицинальным бис(гидроксиамином) **2** с последующим окислением промежуточных дигидроксиимидазолидинов **3a-d**.



Парамагнетики **NN-Pz^F(a-d)** охарактеризованы с использованием электронной, ИК-, ЭПР и масс-спектропии. Молекулярная и кристаллическая структура **NN-Pz^F(a-d)** установлена методом рентгеноструктурного анализа, обнаружены полиморфные модификации **NN-Pz^F(b,c)**. Проведено сравнительное изучение свойств **NN-Pz^F(a-d)** методом ЦВА, выявлено влияние числа и расположения атомов фтора на окислительно-восстановительные потенциалы парамагнетиков.

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

СИНТЕЗ ЦИТРАТА МАГНИЯ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЕГО В КАЧЕСТВЕ ПРЕКУРСОРА ТЕМПЛАТНОГО АГЕНТА ПРИ СИНТЕЗЕ МЕЗОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ю.Е. Синельникова^{1,2}, Н.Ф. Уваров^{1,2}

¹Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН

630090 Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18. E-mail: yulya.sinelnikova.96@bk.ru

²Новосибирский государственный технический университет

630073 Новосибирск, проспект К. Маркса, 20

В последние годы возрастает интерес к исследованиям мезопористых углеродных материалов. Благодаря их высокой удельной поверхности, высокой электропроводности, химической инертности и возможности варьирования размера пор, они могут применяться в качестве адсорбционных материалов, носителей катализаторов и в качестве электродных материалов в суперконденсаторах. Среди различных методов получения мезопористых углеродных материалов особое внимание уделяется методам темплатного синтеза, позволяющим получать материалы с заданной морфологией и размером пор, при этом темплатными агентами могут выступать как мицеллярные системы, так и твердые темплаты. В качестве твердого темплата при синтезе высокопористых углеродных материалов может быть использован нанокристаллический оксид магния. В литературе описаны методики получения пористых углеродных материалов путем смешения солей металлов с различными прекурсорами углерода. Органические соли металлов в свою очередь образуют при термическом разложении оксиды соответствующих металлов.

В данной работе был синтезирован цитрат магния, который является прекурсором темплатного агента при синтезе мезопористых углеродных материалов. Также исследованы характеристики полученного цитрата магния и продуктов его разложения методами термогравиметрического анализа, рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Получены предварительные данные по величине удельной поверхности пористых углеродных материалов, полученных смешением цитрата магния и фенолформальдегидной смолы резольного типа.

Работа выполнена в рамках Тематического плана НИР НГТУ по проекту ТП-ХХТ-1_21.

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ИЗОКСАЗОЛИДИН-3-КАРБОКСАМИДОВ

Е.В. Сироткина, М.М. Ефремова, М.А. Кузнецов, А.П. Молчанов

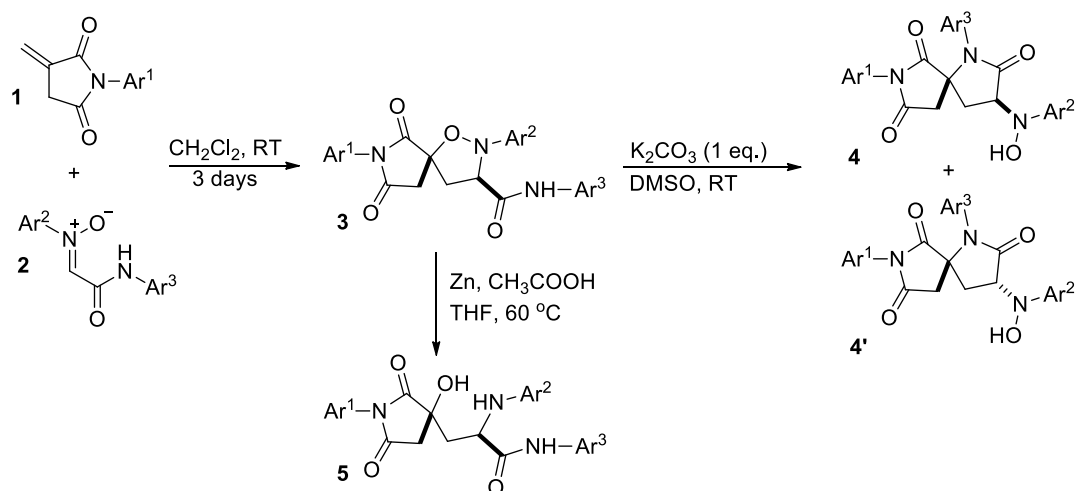
Санкт-Петербургский государственный университет

199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9

E-mail: katya.sirotkina@mail.ru

На сегодняшний день 1,3-диполярное циклоприсоединение нитронов с алкенами является одним из наиболее мощных и удобных методов синтеза изоксазолидинов [1]. Особый интерес представляет поиск новых путей синтетического использования высокофункционализированных изоксазолидинов [2]. Известно, что наиболее перспективными с точки зрения дальнейших превращений являются изоксазолидины, содержащие сложноэфирную или амидную группы.

Целью данной работы является изучение превращений изоксазолидин-3-карбоксамидов, полученных путем циклоприсоединения *N*-арилитаконимидов с альдонитронами [3], при действии восстанавливающих реагентов и оснований.



Установлено, что циклоприсоединение *N*-арил-*C*-карбамоилнитронов 2 к *N*-арилитаконимидам 1 при комнатной температуре протекает региоселективно с образованием 5-спироизоксазолидинов 3. Обработка полученных циклоаддуктов 3 K_2CO_3 в ДМСО при комнатной температуре приводит к образованию гидросиламинолактамов в виде двух диастереомеров 4 и 4'. Восстановление изоксазолидин-3-карбоксамидов 3 с $\text{Zn}/\text{CH}_3\text{COOH}$ дает 1,3-аминоспирты 5.

Список литературы:

1. Reissig H.-U., Breugst M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 12293
2. Berthet M. et al. *J. Chem. Rev.* **2016**, 116, 15235
3. Teterina, P. S. et al. *Tetrahedron Lett.*, **2019**, 60, 151063

ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ ФАЗ Fe-Cr- НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЭТАНА CO₂

А. В. Смирнов, И.И. Мишанин, Т.В. Богдан, А.Е. Коклин, В.И. Богдан

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47.

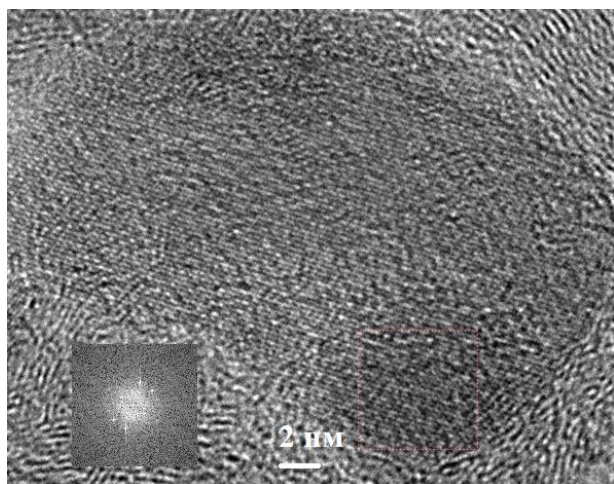
E-mail: smiav9@yandex.ru

Представлены результаты по окислительному дегидрированию этана диоксидом углерода с использованием оксидных железо-хромовых катализаторов, нанесенных на углеродный носитель Сибунит.

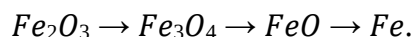
Согласно полученным данным, окислительное дегидрирование этана на катализаторах Fe-Cr/C_{sib} в температурном интервале 600-700°C протекает с высокими селективностями по целевому продукту – этилену и достигает максимального значения 82% при 700°C конверсии этана 19%. При повышении температуры ОДЭ до 750°C общая конверсия этана увеличивается до 42% с резким уменьшением селективности по этилену до 43%.

Анализ газовых продуктов свидетельствует об изменении доминирующих реакций при переходе температуры реакции от 700 °C до 750°C. Значительное увеличение общей конверсии этана и мольного объема выделяющегося водорода указывает на ускорение реакции прямого дегидрирования этана с образованием графитоподобного углерода.

Методами ПЭМ, РФА, РФЭС, а также *in situ* магнитометрии совместно с ТПВ проведен анализ активных фаз катализаторов ОДЭ Fe-Cr/C_{sib}. Установлено, что при



проведении реакции при 650-700°C на поверхности катализатора формируется активная фаза хромита железа FeCr₂O₄ (см. рис). Образование этой фазы обеспечивает высокую селективность по этилену. Свыше 700°C углерод подложки катализатора Fe-Cr/C_{sib} обеспечивает активное восстановление железа вплоть до металлического состояния.:



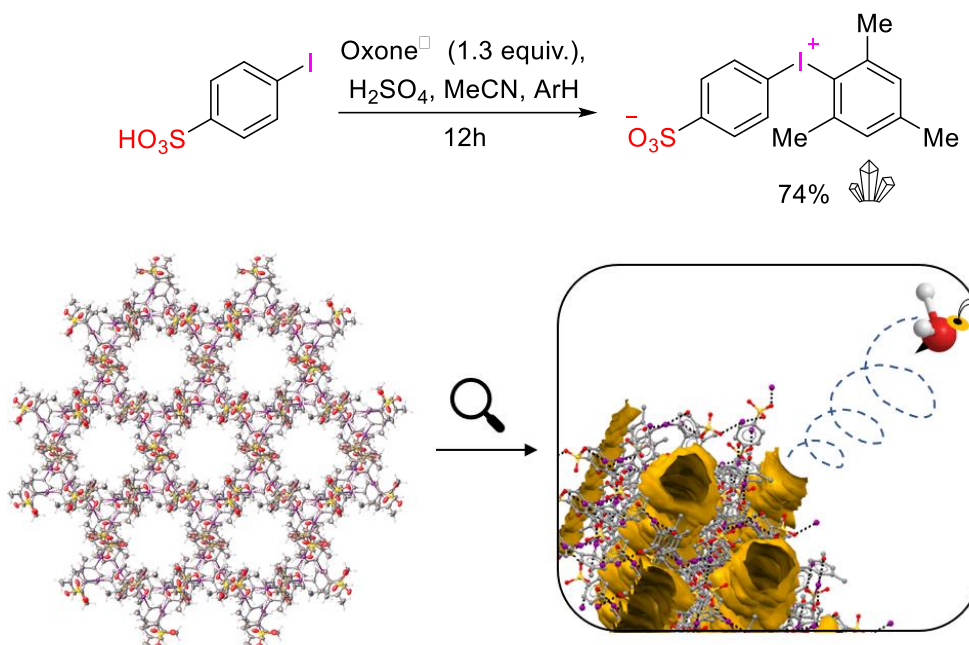
4-(АРИЛИОДОНИЙ)-БЕНЗОЛСУЛЬФОНАТЫ КАК ТЕКТНЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОВЫХ НЕКОВАЛЕНТНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ

Н. С. Солдатова, Д. М. Иванов, П. С. Постников

Национальный исследовательский Томский Политехнический Университет

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

Нековалентные органические каркасы (nCOFs) — это один из перспективных классов современных органических материалов на основе невалентных взаимодействий. Среди невалентных взаимодействий, используемых для построения nCOFs, чаще всего встречаются водородные связи. Галогенные связи являются одним из перспективных взаимодействий для создания новых nCOFs ввиду их уникальных свойств.



В данной работе мы показали, что новые цвиттерионные иодониевые соли могут выступать как строительные блоки для создания нековалентных органических каркасов на основе галогенных связей. С использованием 4-(мезитилиодоний)-бензолсульфоната был получен первый 3D пористый материал с 1D порами, заполненными растворителем. Было показано, что растворитель может быть удален из пор при термической обработке без повреждения кристаллической и химической структуры материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского Научного фонда (21-73-00148).

СИНТЕЗ РЕГИОИЗОМЕРНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЭПОКСИБЕНЗО[7,8]ОКСОЦИНОПИРИДИНА

А. Л. Сталинская, И. В. Кулаков

Тюменский государственный университет

625003, Тюмень, ул. Перекопская, 15а. E-mail: a.l.stalinskaya@utmn.ru

Ранее нами было показано, что в результате альдольной конденсации 3,5-диацетил-2,6-диметилпиридина с производными салицилового альдегида в условиях кислотного катализа образуются продукты внутримолекулярной гетероциклизации – 5*H*-5,11-эпоксibenzo[7,8]оксоцино[4,3-*b*]пиридины – новые и не описанные в литературе синтетические пиридиновые аналоги природных интегрататинов А и В, известных в качестве ингибиторов интегразы ВИЧ-1 [1].

В настоящей работе приводится исследование электронного и структурного влияния донорных и акцепторных групп в структурах ацетил- и метилзамещенных пиридинов на региоселективность и выходы целевых оксоцинопиридинов.

Показано, что пиридины **1a-c**, содержащие активные 2,4-диметильные группы (или пиридин **1d**, содержащий 2-метильную и 4-этильную группы), в приведенных условиях образуют смесь региоизомерных оксоцинов **2,3a-d** с различным соотношением (схема 1).

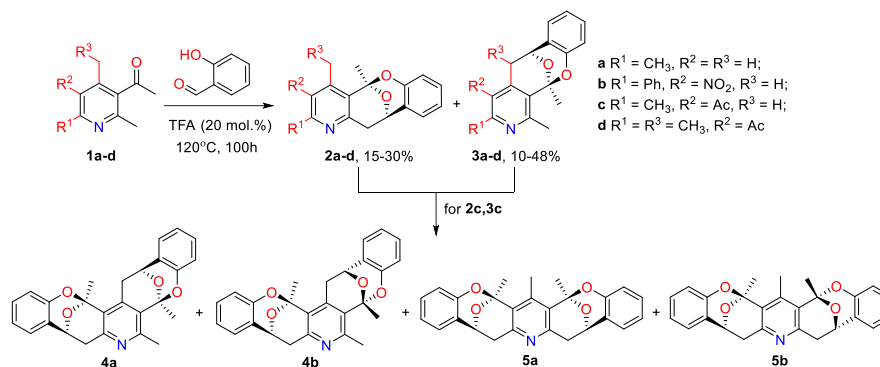


Схема 1. Синтез региоизомерных моно- (**2,3**) и бис- (**4,5**) оксоцинопиридинов

Кроме того, было обнаружено, что в случае симметричного 3,5-диацетил-2,4,6-триметилпиридина **1c** процесс циклизации продолжается по свободным 4-(или 6-) метильной группе и 5-ацетогруппе монооксоцинов **2c** и **3c** с образованием смеси диастереомерных и региоизомерных бисоксоцинов **4a,b** и **5a,b**.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-03-00376 А.

Список литературы:

1. Kulakov, I. V.; Stalinskaya, A. L.; Chikunov, S. Y.; Gatilov, Y. V. *New J. Chem.*, **2021**, 45, 3559.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ (ГЕТЕРО)АРОМАТИЧЕСКИХ СУБСТРАТОВ С РАЗЛИЧНЫМИ АМИНИРУЮЩИМИ АГЕНТАМИ

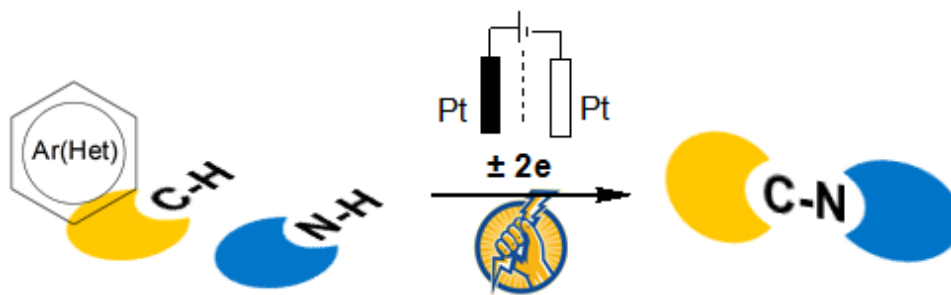
С. О. Стрекалова¹, А. И. Кононов^{1,2}, Ю. Г. Будникова^{1,2}

¹ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН
420088 Казань, ул. Арбузова 8.

²Казанский национальный исследовательский технологический университет
420015 Казань, ул. Карла Маркса 68. E-mail: strekalova@iopc.ru

Ароматические соединения, содержащие в своем составе аминные или амидные структурные фрагменты, а также фрагменты аминокислот, широко применяются в химии материалов, органическом синтезе, фармацевтической химии, а также в качестве лигандов для металлокатализаторов. Аминокислоты, имеющие в своем составе ароматический фрагмент, являются важными для медицинской химии, а благодаря своей ароматической природе они являются идеальными субстратами для реакций С-Н функционализации. Образование связи С-N или С-C через прямую активацию С-Н связей ароматических субстратов в мягких электрохимических условиях считается одним из наиболее важных подходов, поскольку соответствует общепринятым критериям «зеленой химии» по сравнению с традиционными методами синтеза.

Были проведены реакции кросс-сочетания (гетеро)ароматических субстратов с аминирующими реагентами (2-фенилглицин, ацетаниlid и др.) в электрохимических мягких условиях (комнатная температура, без использования дополнительных окислителей) при участии солей меди, серебра и кобальта в качестве катализаторов.



Продукты кросс-сочетания были получены с выходами до 80%, методом ЦВА изучены электрохимические свойства используемых катализаторов и партнеров реакции, предложен предполагаемый механизм.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта МК-1453.2021.1.3.

РЕГИОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ НОВЫХ ТИАЗОЛИДИН-4-ОНОВ И ИХ ДИСПИРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ

А. А. Стрельцов,^{1,2} А. Н. Измestьев²

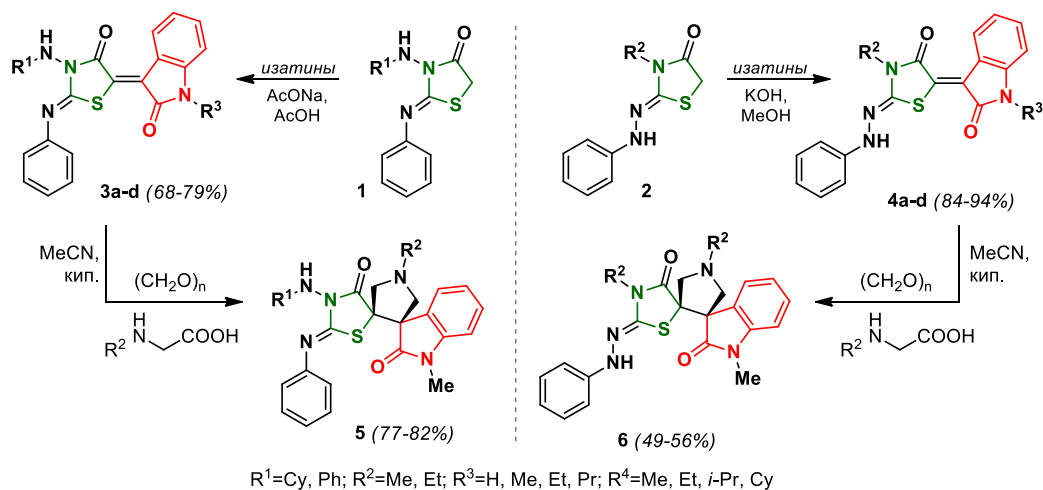
¹ *Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева*

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

125047, Москва, Миусская площадь 9. E-mail: streltsov98@inbox.ru

Значительную группу биологически активных тиазолидин-4-онов составляют продукты их альдольной конденсации с изатинами, интенсивное развитие методов синтеза которых определяется и возможностью получения на их основе различных диспироточлененных тиазолидин-пирролидин-индолов, являющихся структурными аналогами ряда противоопухолевых препаратов класса диспироиндолинонов [1].

Предлагаемая работа направлена на разработку региоселективных подходов к получению тиазолидин-4-онов, а также синтезу на их основе диспиропроизводных пирролидиноксиндола, основанному на реакции [3+2]-диполярного циклоприсоединения оксиндолилиденпроизводных тиазолидин-4-онов с аминокислотами и параформом.



В результате работы изучена региоселективность образования тиазолидин-4-онов **1** и **2** в реакции тиосемикарбазидов с этилхлорацетатом в зависимости от природы заместителя в четвертом положении тиосемикарбазидов, а также альдольно-кетоновая конденсация полученных тиазолидин-4-онов с изатинами в условиях как основного катализа KOH, так и кислотного катализа в системе AcOH — AcONa. Вовлечение синтезированных оксиндолилиденпроизводных **3** и **4** в реакции с азометинидами приводило к образованию диспироциклических производных оксиндола **5** и **6** с хорошими выходами.

Список литературы

1. Maheswari S.U., Balamurugan K., Perumal S. et al. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2010**, 20, 7278.

СОЛИ ФУРАЗАНОПИРИМИДИНИЯ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЭНЕРГОЕМКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

К. В. Стриженко,¹ А. Д. Смирнова,¹ Н. В. Муравьев,² А. Б. Шереметев¹

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

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: krealstrzh@icloud.com

²Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

11999, Москва, ул. Косыгина 4

Современные исследования в области энергонасыщенных материалов направлены на создание эффективных и, в то же время, простых в получении соединений. Одним из направлений исследований является синтез и изучение энергоемких органических солей. В качестве аниона таких солей обычно используют различные нитропроизводные гетероциклов. Существенный ряд энергоемких анионов получен на основе производных фуразана, так как этот цикл вносит один из самых больших вкладов в энтальпию образования целевых солей, что улучшает энергетические характеристики. С другой стороны, энергоемкие соли, где фуразановый фрагмент был бы частью катиона, не известны.

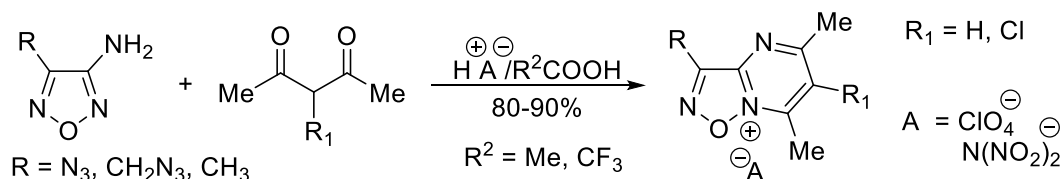


Схема 1.

Нами впервые получены энергоемкие соли, где в качестве катиона применен фуразано[2,3-а]пиримидиновый бицикл, включающий эксплозофорные группы (схема 1). Строение полученных солей было определено совокупностью современных методов анализа (спектроскопия ИК, ЯМР, масс-спектропия высокого разрешения), для некоторых соединений были выращены кристаллы и проведен рентгеноструктурный анализ. Изучена их термическая стабильность, чувствительность к механическим воздействиям, скорость и закон горения. Проведенные исследования показали, что некоторые из синтезированных соединений представляют потенциальный интерес в качестве компонентов средств инициирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда №20-13-00289.

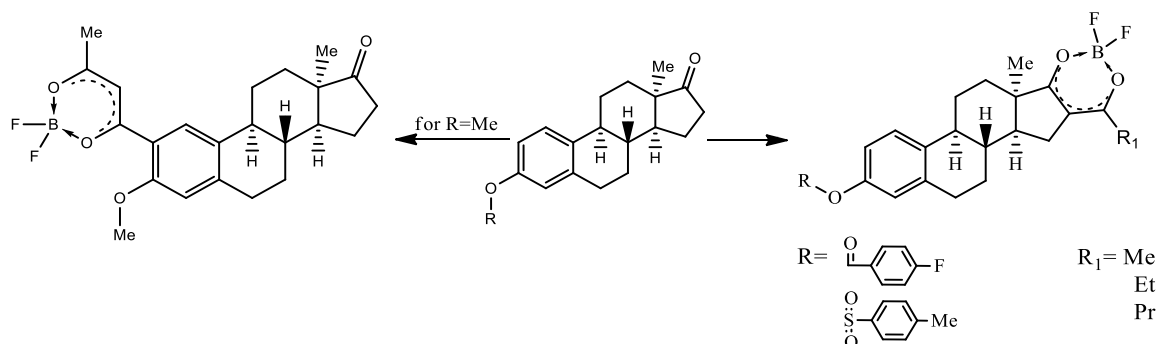
СИНТЕЗ ДИФТОРБОРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ЭСТРОНА

А. А. Суханова, М. А. Презент, И. В. Заварзин, М. Е. Миняев

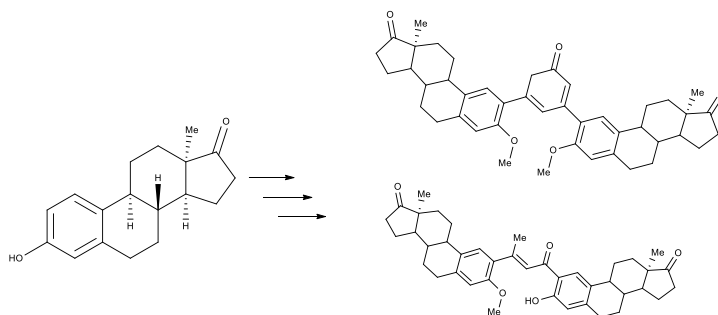
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: sukhanova.anna.a@yandex.ru

Важной задачей в химии стероидов является получение их новых, малодоступных 16-гетерилпроизводных. В рамках хелатного синтеза – предлагаемого нами нового способа конструирования таких гетероциклов, первым этапом является получение борных комплексов. Ранее нами было разработан метод получения борных комплексов на основе пиразола [1] и их использования в хелатном синтезе для дальнейшего построения новых бигетероциклов [2].



В данной работе мы исследовали принципиальную возможность получения дифторборных комплексов производных эстрогена. Нами предложен новый метод модификации эстрогена как по кольцу А, так и по кольцу D, путем построения на его основе дифторборных комплексов. Также был предложен новый, простой путь получения 16-ацилпроизводных эстрогена. В ходе исследования синтезированы новые производные эстрогена, в том числе молекулы, содержащие два эстроновых фрагмента.



Список литературы:

1. Zuev M.I.; Sukhanova A.A.; Smola A.G.; Prezent M.A.; Proshin A.N.; Baranin S.V.; Bubnov Y.N, *Mendeleev Commun.* **2018**, 28, 612–614.
2. Sukhanova A.A.; Zuev M.I.; Prezent M.A.; Proshin A.N.; Baranin S.V.; Bubnov Y.N, *Mendeleev Commun.* **2019**, 29, 196–197.

НОВОЕ АЛКОКСИДНОЕ ЛИГАНДНОЕ ОКРУЖЕНИЕ ДЛЯ СТАБИЛИЗАЦИИ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ КОМПЛЕКСОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Г. Р. Тараненко, А. Н. Селихов, А. А. Трифонов

*Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН
603137 Н. Новгород, ул. Тропинина 49. E-mail: office@iomc.ras.ru.*

Уникальная реакционная способность алкильных комплексов редкоземельных металлов и возможность промотировать многочисленные термодинамически невыгодные превращения, включая активацию инертных СН-связей и функционализацию предельных углеводородов, обуславливает повышенный интерес в области разработки и дизайна таких комплексов. Наряду с высокой реакционной способностью в стехиометрических реакциях диалкильные комплексы и их катионные производные демонстрируют огромный потенциал в качестве катализаторов и их предшественников для превращений ненасыщенных субстратов. С целью увеличения скоростей и селективности каталитических процессов, реализуемых на алкильных комплексах РЗЭ в циклопентадиенильном лигандном окружении и преодолении явных недостатков, связанных с нежелательными процессами протонолиза связей М-лиганд, равновесиями Шленка в растворе и внутримолекулярной СН-активацией, в качестве альтернативы Ср-платформе был предложен третичный алкоксидный анион R_3CO^- для стабилизации комплексов и управления каталитическими процессами.

В данной работе была получена и охарактеризована серия третичных алкоксидных лигандов: $[BnNMe_2]_3COH$, $[BnPiperid]_3COH$, $[o-NMe_2C_6H_4CH_2]_3COH$, Np_3COH , $[2,4-(i-Pr)_2C_6H_3]_3COH$ - различающихся стерико-электронными свойствами. Основными достоинствами лигандной системы данного типа являются: высокий электронодонорный характер аниона, жёсткость связывания с металлоцентром, отсутствие склонности к перераспределению лигандов, а также возможность тонкой настройки стерико-электронных свойств комплексов. Также установлено, что карбинолы: $[BnNMe_2]_3COH$, $[BnPiperid]_3COH$, $[2,4-(i-Pr)_2C_6H_3]_3COH$ обладают спиральной хиральностью и представлены в кристаллическом состоянии в виде двух (P) и (M) энантиомеров.

Были получены алкильные комплексы скандия $[BnNMe_2]_3COSc(CH_2SiMe_3)_2$ и $[BnPiperid]_3COSc(CH_2SiMe_3)_2$, стабилизированные третичными алкоксидными лигандами с NR_2 -донорными группами ($R = Me, -(CH_2)_5$).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 21-73-00107.

ДИЗАЙН СМЕШАННЫХ ТВЁРДЫХ ЛИПИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ МОНОЗАМЕЩЁННЫХ ПИЛЛАР[5]АРЕНОВ

Филимонова Д. А., Назарова А. А., Якимова Л. С., Стойков И. И.

Химический институт им. А.М. Бутлерова, КФУ.

420008 Казань, ул. Кремлёвская 18. E-mail: filimon.darya@gmail.com.

Твёрдые липидные наночастицы представляют собой сферы субмикронных размеров (100-300 нм), состоящие из физиологического липида, диспергированного в водной среде. Они являются биоразлагаемыми и биосовместимыми. Благодаря малому размеру, большой площади поверхности и высокой нагрузке в полость, данные системы привлекают к себе внимание как системы адресной доставки лекарственных средств. В качестве аналога липида возможно использование амфифильных производных макроциклических соединений. Применение макроциклов для создания твёрдых липидных наночастиц позволит управлять размером и поверхностным зарядом частиц, что приведет к улучшению проникновения и пролонгирования лекарственного средства. Используя преимущества монофункционализированных пиллар[5]аренов (способность формировать комплексы типа «гость-хозяин» и различные типы супрамолекулярных ассоциатов) и, варьируя тип растворителя, открывается возможность получения смешанных твёрдых липидных наночастиц на основе макроцикла и поверхностно-активного вещества (ПАВ). Применение ПАВ позволит повысить монодисперсность системы, её стабильность и создать более плотную упаковку, что приведёт к получению самособирающихся структур, стабилизации фермента, снижению неспецифической адсорбции белков (путём варьирования морфологии поверхности наночастиц).

В рамках данной работы были получены смешанные твёрдые липидные наночастицы на основе синтезированных монозамещённых пиллар[5]аренов, содержащих карбоксильный фрагмент. Структура и состав всех синтезированных макроциклов была подтверждена комплексом физических методов (ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C , ИК спектроскопией, масс-спектрометрией (MALDI), элементным анализом).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №20-03-00816 а).

СИНТЕЗ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ ПЕРОКСИДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИЛЬНОКИСЛОТНЫХ КАТИОНИТОВ

Д. И. Фоменков¹, Р. А. Петухов^{1,2}, П. С. Радулов¹, И. А. Ярёмченко^{1,2}, А. О. Терентьев^{1,2}

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

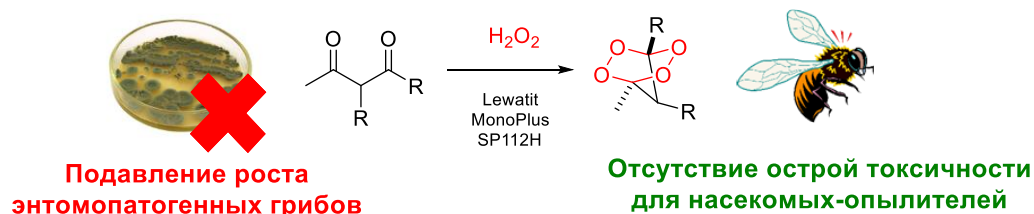
119991 Москва, Ленинский просп. 47.

²Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Россия, 125047,

Москва, Миусская площадь, д. 9. E-mail: cpl.fom@gmail.com

Циклические органические пероксиды все чаще привлекают внимание исследователей благодаря проявляемым ими различным видам биологической активности. Многочисленными публикациями по данной тематике подтверждается тот факт, что циклические пероксиды, являясь стабильными при комнатной температуре, проявляют противомаларийную, противопаразитарную, противоопухолевую, фунгицидную и другие виды биологической активности.

Нашей исследовательской группой показано, что циклические органические пероксиды подавляют рост различных энтомопатогенных грибов в том числе и возбудителя аскофероза медоносных пчел *Ascosphaera apis* при этом не проявляя острой токсичности по отношению к самим насекомым-опылителям [1].



Разработан новый, технологичный метод получения мостиковых 1,2,4,5-тетраоксанов из 1,3-дикетонов в гетерогенных условиях, позволяющий избежать использования избытка протонных кислот за счет использования коммерчески доступного сильнокислотного катионита в качестве катализатора. Пероксиды были получены с высокими выходами, несмотря на возможность их разложения в гетерогенных условиях [2].

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

Список литературы:

1. Yaremenko, I.A.; Syromyatnikov, M.Y.; Radulov, P.S.; Belyakova, Y.Y.; Fomenkov, D.I.; Popov, V.N.; Terent'ev, A.O. *Molecules*. **2020**, 25(8), 1954.
2. Vil', V.A.; Yaremenko, I.A.; Fomenkov, D.I.; Levitsky, D.O.; Fleury, F.; Terent'ev, A.O. *Chem. Heterocycl. Comp.* **2020**, 56(6), 722–726.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 5-ГИДРОКСИИЗОХИНОЛОНОВ

М. Д. Хитров, А. Ю. Белый

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: mikhail.d.khitrov@gmail.com

Ранее была предложена простая схема синтеза полизамещенных 5-гидрокси-изохинолонов, оказавшихся новым классом флуоресцентных красителей с pH-зависимым стоксовым сдвигом [1]. Все полученные соединения схожи по оптическим свойствам, поэтому вопрос о возможности их модификации остается открытым.

В настоящей работе мы получили ряд флуоресцентных производных 5-гидрокси-изохинолона **1**, содержащего открытую для атаки сложноэфирную группу. Были предложены две схемы его модификации путем замыкания малеимидного цикла, отличающиеся порядком стадий (схема 1). При метилировании **1** диазометаном с последующей реакцией эфира **2** с бензиламином образуется смесь соединений **3a** и **4**, из которых соединение **4** не проявляет флуоресцентных свойств. Обращенная схема, с проведением реакции образования малеимидного цикла в уксусной кислоте, предотвращает образование продуктов типа **4** и дает лучшие выходы. В результате были получены два ряда соединений **3a–e** и **5a–e**.

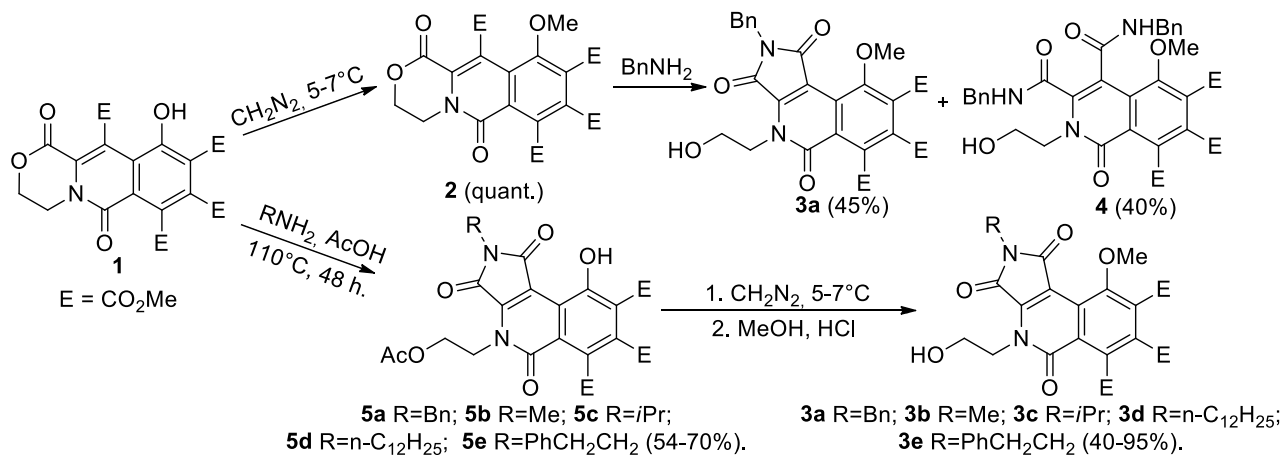


Схема 1. Синтетические пути к малеимидным производным изохинолона **1**.

Спектры поглощения и испускания **2** смещены относительно **1** в синюю область. Последующее замыкание малеимидного цикла смещает спектры обратно в красную область. Стоксов сдвиг соединений **3a–e** превосходит таковой для **1** и других 5-гидрокси-изохинолонов. В отличие от них соединения **5a–e** не проявляют флуоресцентных свойств, что может быть связано с особенностями поведения молекулы в возбужденном состоянии.

Список литературы:

1. Belyy A. Y.; Platonov D. N.; Salikov R. F. et al. *Dyes and Pigments*, **2021**, 187, 109107.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФЕНАМАТОВ С МОДЕЛЬНОЙ МЕМБРАНОЙ РОРС. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ТВЕРДОТЕЛЬНОЙ ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ

И. А. Ходов¹, Х. Шайдт², Д. Хустер²

¹*Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН*

153045 Иваново, ул. Академическая. 1. E-mail: iakh@isc-ras.ru

²*Институт медицинской физики и биофизики, университет Лейпцига*

Германия, Лейпциг, Härtelstrasse 16-18

Способность ингибировать циклооксигеназу (ЦОГ) одна из характеристических особенностей нестероидных противовоспалительных препаратов, которые долгое время использовались как обезболивающие и противовоспалительные средства. Однако, исследование воздействия многих противовоспалительных лекарственных соединений затруднено из-за вариативности сплайсинга гена циклооксигеназы (ЦОГ). Обнаружение этого факта привело к открытию многих новых ингибиторов, в частности данное утверждение справедливо для селективных ингибиторов ЦОГ-2 семейства фенаматов (например, мефенамовой кислоты и флуфенамовой кислот). Можно предположить, что ингибиторы ЦОГ специфически взаимодействуют с фосфолипидными мембранами и, таким образом, могут оказывать влияние на метаболические процессы. Таким образом, исследование этих процессов является важной задачей, и являются весьма перспективными.

Необходимая информация о взаимодействии фенаматов с фосфолипидной мембраной (РОРС) получена с помощью твердотельной спектроскопии ЯМР в рамках метода ядерного эффекта Оверхаузера ¹H NOESY с вращением под магическим углом (MAS) [1].

Полученные результаты позволяют выявить особенности структуры и динамики липидной мембраны на основе РОРС в комплексе с нестероидными противовоспалительными препаратами ряда фенаматов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (контракты № 01201260481 и № 0120095082), Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-06008 № 20-43-370011) и Совета по грантам Президента Российской Федерации (проект МК-662.2021.1.3). Эксперимент по ЯМР-спектроскопии был проведен на уникальной научной установке (<http://www.ckp-rf.ru/usu/503933/>) Института химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук.

1. L.E. Nikitina, R.S. Pavelyev, V.A. Startseva, S.V. Kiselev, et.al. *Journal of Molecular Liquids*, **2020**, 301, 112366.

РЕАКЦИИ S_N2 ПРИ АТОМЕ КИСЛОРОДА

Л.К. Чабанов^{1,2}, Н. В. Кривошапов^{1,2}, М. Г. Медведев¹

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

119991, Москва, Ленинский просп. 47.

²*МГУ им. М. В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские Горы 1 (3).*

E-mail: levchaba@gmail.com

S_N2 реакции при атоме углерода широко распространены в органической химии. Аналогичные реакции при атоме кислорода гораздо менее известны и изучены, хотя такие механизмы иногда предлагаются^[1,2]. Тем не менее, в литературе устоялось мнение, что процессы с разрывом связи О-О идут по радикальному механизму^[3-5].

Главная цель проекта – дать ответ на вопрос о возможности протекания реакций S_N2 при атоме кислорода и найти те классы субстратов, для которых разрыв связей С-О и О-О по данному пути свободно протекает при комнатной температуре.

В ходе исследования было изучено 135 S_N2 реакций различных нуклеофилов с одними и теми же субстратами-пероксидами на уровне теории PBE0/Def2-TZVPP. Для многих реакций $E_a < 25$ ккал/моль и $\Delta G < 0$, что означает, что такие процессы термодинамически выгодны и эти S_N2 реакции могут свободно протекать при комнатной температуре.

Методы CDFT (conceptual density functional theory) и NBO (natural bond orbital) позволили установить ряд корреляций между энергетическими барьерами S_N2 реакций при кислороде с различными характеристиками электронной структуры субстратов. Например, при повышении коэффициента разрыхляющей орбитали на атакуемом атоме кислорода наблюдалось уменьшение энергий активации данных реакций.

Список литературы:

1. Quek S.K., Lyapkalo I.M., Huynh H.V., Synthesis, **2006**, 9, 1423.
2. Piras E., Secci F., Caboni P., Casula M.F., RSC Adv., **2017**, 7, 49215.
3. Guo Y., Xiang Y. Wei L., Wan J.-P., Org. Lett., **2018**, 20, 3971.
4. Hendrickson Jr. W.H., MacDonald W.D., Howard S.T., Coligado E.J., Tetrahedron Letters, **1985**, 25, 2939.
5. Yoshida M., Shimokoshi K., Kobayashi M., Chemistry Letters, **1987**, 16, 433.

ПОЛУЧЕНИЕ β -КЕТОСУЛЬФОНОВ ПУТЁМ ЗОЛОТО-КАТАЛИЗИРУЕМОЙ ГИДРАТАЦИИ АЛКИНИЛСУЛЬФОНОВ.

Чикунова Е.И., Дубовцев А.Ю.

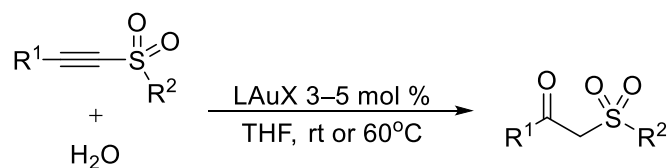
Санкт-Петербургский Государственный Университет, 198504 Санкт-Петербург,

Петергоф, Университетский проспект, 26. E-mail: helenchik0709@gmail.com

β -Кетосульфоны находят широкое применение в органическом синтезе, благодаря наличию в своём составе трёх реакционных центров: активированной метиленовой позиции, карбонильной и сульфонильной групп [*J. Sulfur Chem.* **2014**, 35, 188]. Ряд органических соединений, содержащих в структуре β -кетосульфоновый фрагмент, обладают различной биологической активностью [*Org. Lett.* **2020**, 22, 670].

Классические методы синтеза β -кетосульфонов основаны на использовании функционализированных карбонильных соединений [*J. Sulfur Chem.* **2014**, 35, 188]. За последние 10 лет было предложено множество новых подходов к получению β -кетосульфонов, основанных на использовании алкинов и алкенов [*JACS* **2017**, 139, 14315]. Общий недостаток существующих методов заключается в том, что они не являются атом-экономичными.

Нами предложен новый подход к синтезу β -кетосульфонов на основе золото-катализируемой гидратации алкинилсульфонов. Метод является полностью атом-экономичным, высоко региоселективным и использует воду в качестве доступного источника кислорода. С помощью данного подхода синтез широкого ряда β -кетосульфонов может быть осуществлён в исключительно мягких условиях с высокими выходами продуктов (до 98%).



- вода как источник кислорода
- высокая региоселективность
- 100% атом-экономичность
- мягкие условия реакции

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 20-73-10022.

ТАНДЕМ РЕАКЦИЙ ЭЛЕКТРОЦИКЛИЗАЦИИ-ГИДРОЛИЗА В СИНТЕЗЕ N-АМИНОТЕТРАЗОЛОВ

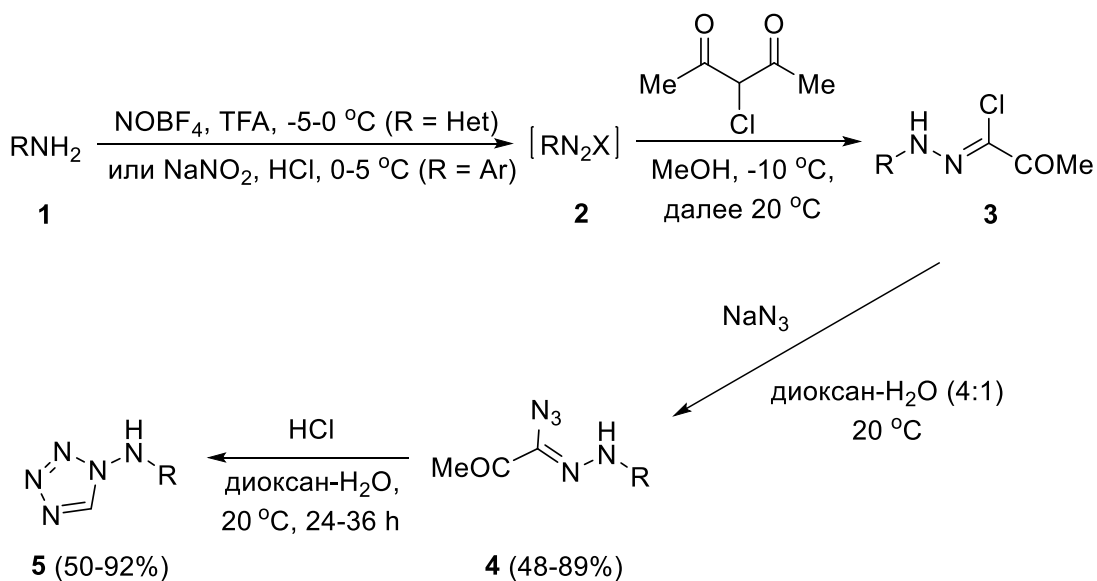
А.В. Шаферов, Л.Л. Ферштат

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Азотсодержащие гетероциклы являются важнейшими фармакологически ориентированными структурными фрагментами. Среди ряда одобренных FDA лекарственных препаратов содержится тетразольный фрагмент, устойчивый ко многим биохимическим трансформациям. Схожим образом ведут себя 1,2,5-оксадиазолы (фуразаны) и их *N*-оксиды (фуроксаны), способные к экзогенному высвобождению оксида азота (II), являющегося сигнальной молекулой. В связи с этим структуры, содержащие как тетразольный, так и оксадиазольный фрагменты, могут иметь потенциал в качестве фармакологически активных доноров NO.

В настоящей работе разработан подход к синтезу *N*-оксадиазолиламинотетразолов на основе tandemной реакции электроциклизации/гидролиза азидогидразонов. На первой стадии из легкодоступных аминоксидиазолов получены диазониевые соли **2**, конденсация которых с хлорацетилацетоном приводит к хлоргидразонам **3**. Азидогидразоны **4**, полученные нуклеофильным замещением атома хлора на азидную группу, в кислой среде подвергаются внутримолекулярной электроциклизации с последующим гидролизом ацетильного фрагмента.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №19-03-00069

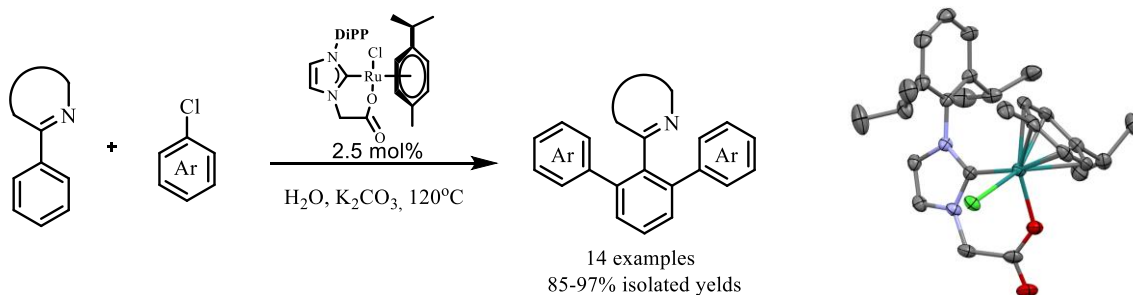
НОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ РУТЕНИЯ С ХЕЛАТИРУЮЩИМИ N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ КАРБЕНАМИ – ЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ C-H АРИЛИРОВАНИЯ В ВОДЕ

К. Е. Шепеленко^а, К. А. Николаева^а, М. А. Шевченко^а, Ю. Н. Ткаченко^а, М. Е. Миняев^б, В. М. Чернышев^а

^аЮжно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова, 346428, Новочеркасск, ул. Просвещения 132.

^бИнститут органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН 119991 Москва, Ленинский просп.. 47. E-mail: kon1990@bk.ru

Комплексы рутения с N-гетероциклическими карбенами находят широкое применение как катализаторы для орто-арилирования субстратов с направляющей группой [1]. Однако в большинстве случаев проведение реакции требует наличия карбоксилатных солигандов, способствующих активации связи C-H по CMD (concerted metalation–deprotonation)-механизму [2]. В данной работе нами были синтезированы и изучены в реакции орто-арилирования новые комплексы Ru/NHC, содержащие гемилабильные N-карбоксилато(карбоксамидо)метильные группы. Было обнаружено, что полученные комплексы позволяют проводить реакцию без карбоксилатных добавок в воде.



Комплекс, содержащий N-карбоксилатометил-N'-Диизопропилфенил-имидазол-2-илиденовый лиганд, показал наибольшую активность и позволил получить селективно диарилпроизводные 2-фенилпиридина и 2-фенилпиразола с высокими выходами.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ-21-73-0058

Список литературы:

1. Q. Zhao, G. Meng, S. P. Nolan and M. Szostak, *Chem. Rev.*, **2020**, 120, 1981-2048.
2. C. Shan, L. Zhu, L.-B. Qu, R. Bai and Y. Lan, *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, 47, 7552-7576.

ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ ЦИКЛОПРОПАНЫ В СИНТЕЗЕ ПРОИЗВОДНЫХ 1,2-ДИГИДРОНАФТАЛИНА

В.В. Шорохов¹, И.В. Трушков², О.А. Иванова¹

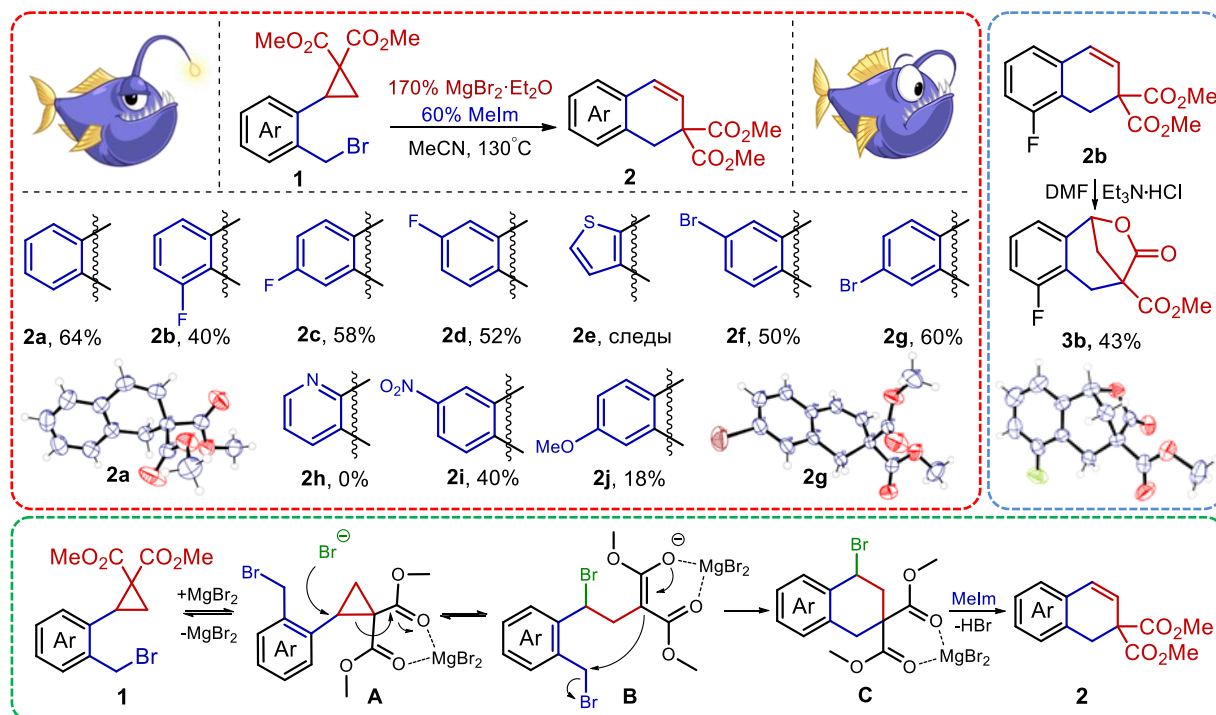
¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы 1, стр. 3.

²Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, 119334, Москва, Ленинский пр. 47

E-mail: vitas.sh@yandex.ru

Донорно-акцепторные (ДА) циклопропаны – универсальные строительные блоки, проявляющие синергическую реакционную способность малых циклов и функциональных групп в различных типах оригинальных превращений [1]. В ходе данного исследования на основе катализируемого кислотами Льюиса раскрытия циклопропанов **1**, содержащих в качестве донора ароматический фрагмент с бромометильной группой в *орто*-положении, был разработан новый метод синтеза функционально замещенных 1,2-дигидронафталинов **2**. Эта реакция протекает как домино процесс, включающий раскрытие циклопропана бромид-ионом в соответствующий дибромид **B**, внутримолекулярное алкилирование малонат-иона *орто*-бромометильной группой и стадию дегидробромирования. Замещенные 1,2-дигидронафталины могут быть введены в дальнейшие превращения для синтеза производных 1,4-метанобензо[с]оксепинов **3**.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 21-73-20095.

Список литературы:

Ivanova, O. A.; Trushkov, I. V. *Chem. Rec.* **2019**, *19*, 2189.

**ПОСТЕРНЫЕ
ДОКЛАДЫ**

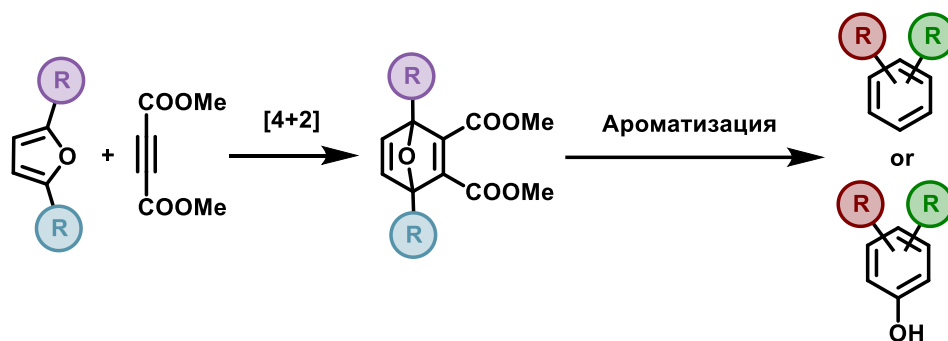
НОВЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ПРОИЗВОДНЫХ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ

Г. М. Аверочкин, Ф. А. Кучеров, В.П. Анаников

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

В последние годы, всё большее количество исследований посвящаются разработке устойчивых технологий, призванных снизить зависимость глобальной экономики от ископаемых ресурсов. Для решения данной задачи необходимы методы эффективной интеграции возобновляемых источников углерода в процессы производства [1]. В современном химическом производстве активно используются несколько C2 – C8 строительных блоков: олефины (этилен, пропилен, бутадиен) и ароматические соединения (бензол, толуол, ксилолы). При этом производство ароматических соединений наиболее зависимо от переработки нефти [2]. Ароматические соединения также могут быть получены из продуктов переработки растительной биомассы, производных 5-гидроксиметилфурфуrolа. Для этого нами предложен двухстадийный синтез, состоящий из реакции Дильса-Альдера и последующей ароматизации аддуктов.



В данной работе была исследована взаимосвязь структуры и активности различных фуранов в реакции Дильса-Альдера. Был получен ряд новых 7-оксанорборнадиенов. Были подобраны методы ароматизации данных [4 + 2] аддуктов в ароматические соединения, производные фенола и бензола [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 20-33-90227.

Список литературы:

1. R. D. Cortright, R. R. Davda, J. A. Dumesic, *Nature* **2002**, 418, 964.
2. J. Spevacek, *Nat. Chem. Rev.* **2017**, 1, 0008
3. G. M. Averochkin, E. G. Gordeev, F. A. Kucherov, V. P. Ananikov, *ChemSusChem* **2021**, 14, 3110

С,N-ХЕЛАТНЫЕ ДИАМИНОКАРБЕНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ Pt(II) КАК КАТАЛИЗАТОРЫ РЕАКЦИЙ ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

О. В. Агафонов, Д. В. Крутин, А. М. Афанасенко, Т. Г. Чулкова

Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет,

198504 Петродворец, Университетский пр. 26

E-mail: st075870@student.spbu.ru

В настоящее время получение продуктов реакций гидросилилирования является весьма востребованным направлением в современной органической химии. Следовательно, постоянно разрабатываются новые кремнийорганические соединения, имеющие практическое применение для жизни человека.

В результате реакции N-нуклеофилов с $[PtCl_2(CNR')_2]$ происходит образование диаминокарбеновых комплексов платины(II) (Рисунок 1), которые могут быть использованы в качестве катализаторов в реакциях гидросилилирования непредельных соединений.

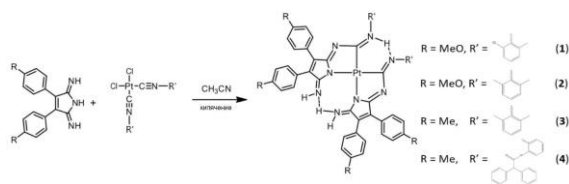


Рис. 1. Синтез бисдиаминакарбеновых комплексов платины(II)

В настоящей работе изучена реакция фенилацетилена и триэтоксисилана, катализируемая новыми бисдиаминакарбеновыми комплексами платины(II). В результате протекания реакций в присутствии использованных катализаторов были получены только β -(E)- и α -изомеры винилсилана, в то время как β -(Z)-изомер не образуется. При проведении реакции в присутствии 0.05 мол. % катализатора в безводном толуоле при 100°C в течение 3 ч общий выход продуктов реакции для комплексов 1, 2, 3, 4 составляет 77; 45; 99; 99 % соответственно. При этом соотношения β -(E)- и α -изомеров были различными: для 1 катализатора – 59/18, для 2 – 34/11, для 3 – 76/23, для 4 – 73/26.



Рис. 2. Схема реакции фенилацетилена с триэтоксисиланом

Физико-химические исследования были проведены в ресурсных центрах «Магнитно-резонансные методы исследования» и «Методы анализа состава вещества» СПбГУ.

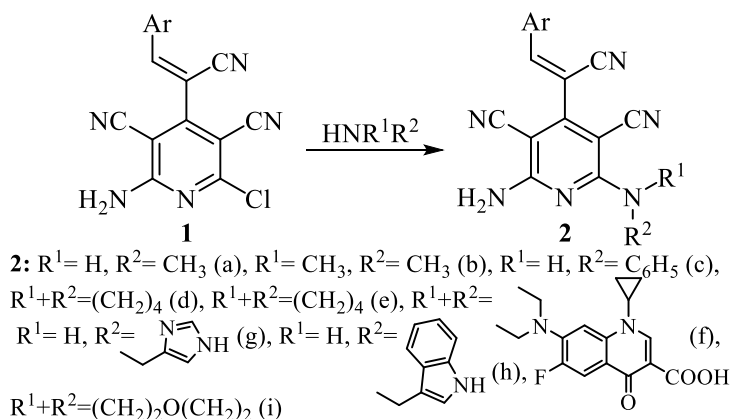
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2-АМИНО-4-(2-АРИЛ-1-ЦИАНОВИНИЛ)-6-ХЛОРПИРИДИН-3,5-ДИКАРБОНИТРИЛОВ С АМИНАМИ

А. Ю. Алексеева, И. И. Зайцева

Чувашский государственный университет им. И. Н. Ульянова

428015 Чебоксары, Московский просп. 15. E-mail: alekseeva.chem@mail.ru

Ранее нами были синтезированы 2-амино-4-(2-арил-1-циановинил)-6-хлорпиридин-3,5-дикарбонитрилы [1], которые легко вступают в реакции нуклеофильного замещения. Для введения дополнительной донорной составляющей нами были изучены реакции с первичными и вторичными аминами, том числе и биологически активными. Замещение протекало при комнатной температуре с образованием соединений **2** с выходом 86-93 %.



При исследовании оптических свойств соединений **2** выяснилось, что в случае алифатических аминов наблюдается два максимума поглощения, а в случае ароматического (анилина) – один, в коротковолновой области. Флуоресценции в растворах соединений **2** практически не наблюдается (QY << 1%), но они довольно хорошо испускают в твердом состоянии. Испускание соединений **2**, полученных с использованием вторичных алифатических и циклических аминов, в том числе ципрофлоксацина, находится в диапазоне 472-491 нм. В более длинноволновой области испускают соединения **2**, полученные с участием первичных аминов, в том числе анилина, гистамина и триптамина.

Исследование проведено в рамках гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых МК-115.2021.1.3 (соглашение № 075-15-2021-081).

Список литературы:

1. Bardasov, I.N.; Alekseeva, A.U.; Ershova, A.I.; Ershov, O.V. *Tetrahedron Lett.* **2021**, *76*, 153232.

РЕАКЦИЯ АЦИЛИРОВАНИЯ/СИЛИЛИРОВАНИЯ/[3,3]- ПЕРЕГРУППИРОВКИ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ КАК ПУТЬ К СИНТЕЗУ ПРОИЗВОДНЫХ α -ГИДРОКСИОКСИМОВ

Ю. А. Антонова^{1,2}, А. А. Таболин¹¹Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,

119991 Москва, Ленинский просп. 47,

²Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет,

119991 Москва, Ленинские горы. 1. E-mail: julantonova24@gmail.com

Разнообразная реакционная способность алифатических нитросоединений (НС) дает широкие возможности для их использования в органическом синтезе. В нашей лаборатории активно изучаются методы синтеза *N,N*-бис(окси)енаминов из НС и их превращения. Данная работа посвящена исследованию реакции получения несимметричных *N*-ацилокси-*N*-силоксиенаминов и последующей перегруппировки с образованием α -ацилоксиоксимов. [1]

В реакцию успешно введены алифатические НС **1**, содержащие различные заместители и функциональные группы (Схема 1). Обнаружено, что процесс региоселективен при наличии в β' -положении субстрата **1** третичного атома углерода. Кроме того, благодаря низкой температуре реакции подавляется образование нитрилоксидов **3** при ацилировании первичных НС **4**. Это позволило получить производные альдоксимов **5**, не доступные ранее (Схема 1).

В реакцию удалось вовлечь различные ацилирующие и силилирующие агенты и получить производные α -гидроксиоксимов, содержащие разнообразные защитные группы (Схема 1). Показано, что наличие в оксимах **2** ортогональных защитных групп дает возможность для их селективной модификации. Все продукты охарактеризованы методами спектроскопии ЯМР и масс-спектрометрии высокого разрешения.

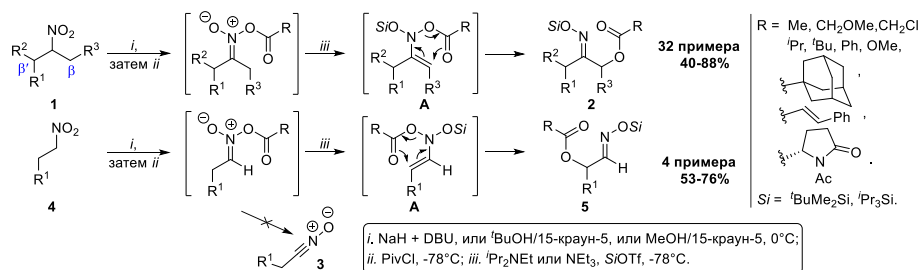


Схема 1. Получение и перегруппировка *N*-ацилокси-*N*-силоксиенаминов **A** с образованием производных оксимов **2** и **5**.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №17-13-01411).

Список литературы: 1. Antonova Yu. A.; Ioffe S. L.; Sukhorukov A. Yu.; Tabolin A. A., *Eur. J. Org. Chem.*, **2021**, 22, 3197.

РАЗРАБОТКА МИНЕРАЛОПОДОБНЫХ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДЛЯ ОДНОСТАДИЙНОГО ПРОЦЕССА ГИДРОАМИНИРОВАНИЯ БИОДОСТУПНОГО 5-НМФ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

Н. Ю. Архипова

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

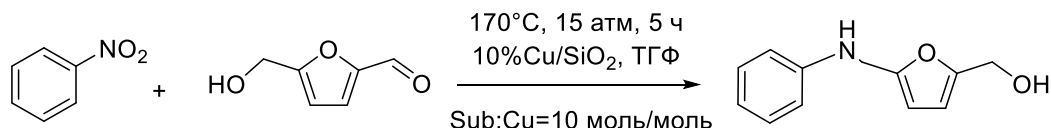
119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: Natalia_ANY@mail.ru

Одним из перспективных направлений органической химии является синтез вторичных аминов, содержащих фурановое кольцо, где в качестве сырья выступает молекула 5-гидроксиметилфурфурола, «соединение-платформа», способное стать альтернативой невозобновляемым ресурсам – углеводородам. Данная задача может быть реализована в рамках гетерогенного катализа путем создания минералоподобных каталитических систем с высокой удельной поверхностью и нанесенными наночастицами неблагородных металлов.

Так, работа посвящена разработке новых типов нанесенных нанокатализаторов, по своему составу близких к минеральным структурам, для проведения реакции one-pot восстановительного аминирования 5-НМФ в относительно мягких условиях с использованием ароматических нитробензолов в качестве предшественников ароматических аминов.

В ходе работы были синтезированы катализаторы с массовым содержанием меди 10%, с использованием в качестве носителя промышленного силикагеля КСКГ с удельной площадью поверхности 98 и 300 м²/г. Полученные данные физико-химических методов анализа подтвердили минералоподобную структуру каталитической системы состава Cu_{2-x}Si₂O₅ (OH)₃ · xH₂O.

Эффективность разработанной каталитической системы была подтверждена в реакции:



В результате, был получен вторичный фенилфурфуриламмин с количественным выходом 98%. Важно отметить, что в данных условиях проведения реакции альдегидная группа молекулы 5-НМФ не подвергалась гидрированию, что и позволило провести процесс восстановительного аминирования с высокой селективностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта 17-73-20282.

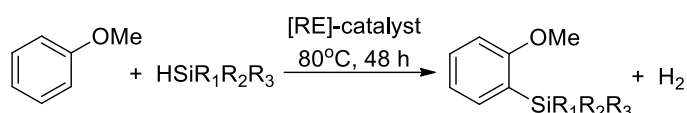
АЛКИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ АМИДО-ПИРИДИНАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ, В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИИ ДЕГИДРОСОЧЕТАНИЯ АНИЗОЛА С СИЛАНАМИ

А. И. Бабкин, А. А. Кисель, А. А. Трифонов

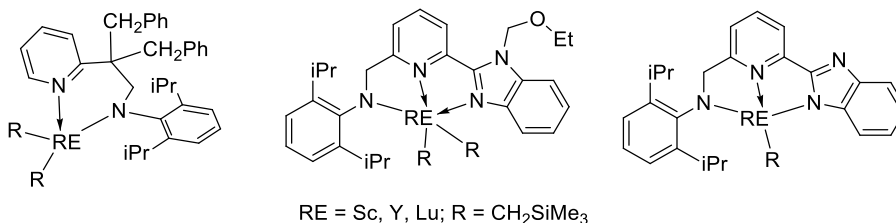
Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН

119991, Москва, ул. Вавилова 28. E-mail: aleksandrbabkin199@mail.ru

Кремнийорганические соединения представляют собой один из наиболее универсальных классов веществ, которые нашли разнообразные применения в различных сферах человеческой деятельности, включая медицину, фармацевтическую деятельность и материаловедение. Это делает разработку новых эффективных каталитических подходов к образованию Si-C связей важной фундаментальной задачей. Особый интерес представляют простые и экологичные реакции дегидросочетания силанов с аренами, катализируемые комплексами металлов.



Объемные лигандные системы на основе amino-пиридинов были успешно использованы для синтеза алкильных комплексов скандия, иттрия и лютеция.



Полученные бис(алкильные) комплексы в сочетании с [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] и (моно)алкильные комплексы продемонстрировали активность в катализе реакции дегидросочетания анизола с различными по составу гидросиланами (PhSiH₃, Ph₂SiH₂, PhMeSiH₂, Ph₃SiH, Et₃SiH) с селективным образованием продуктов силилирования в *орто*-положение бензольного кольца.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского Научного Фонда (№ 20-73-00304).

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА С ЛОКАЛЬНОЙ ДОСТАВКОЙ ЛЕКАРСТВ

В. Т. Бадретдинова, Т. А. Серых

Университет ИТМО

191002 Санкт-Петербург, Ломоносова 9. E-mail: badretdinova@infochemistry.ru

Потеря или повреждение костей может быть вызвано различными причинами, включая дегенеративные заболевания, хирургическое вмешательство и травму, что значительно снижает качество жизни пациента. Миллионам пациентов, страдающих дефектами костей, требуются костные трансплантаты или заменители [1]. В последние десятилетия значительные усилия были направлены на разработку костных биоматериалов с локальной доставкой лекарственных веществ.

Для достижения цели доставки лекарств был разработан ряд различных систем доставки лекарств на основе биоматериалов. Однако непрерывная локальная доставка может увеличить склонность к лекарственно-устойчивым штаммам, что может повысить шансы рецидива инфекции. Более того, образование биопленки на инертной поверхности имплантата, является основной причиной отторжения имплантата и ревизионной операции. Чтобы биопленка не образовывалась, создают покрытия на имплантаты, содержащие в себе антибиотики, которые подавляют рост бактерий. Следовательно, существует необходимость в создании материалов на основе гидроксиапатита, которые содержат лекарственные вещества, подавляющие рост бактерий.

Первым этапом были получены кальций-фосфатные образцы с добавлением тетрациклина и гентамицина в диапазоне концентраций 0,1 – 0,00001 мг/мл. Для исследования антибактериальной активности на систему провели посев на золотистый стафилококк. Спустя два дня образцы были окрашены метиловым фиолетовым (метод Грама).

Было выявлено, что образцы, на которых ранее наблюдался рост клеток в течение 8 дней с плотностью 600-800 кл/мм², обладают антибактериальной активностью в концентрациях тетрациклина 0,01 мг/мл и гентамицина 0,001 мг/мл, в связи с чем данные системы могут быть использованы при реконструкции дефектов костных тканей человека с системой локальной доставки лекарственных препаратов в организм человека.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ номер 19-79-10244.

Список литературы:

1. Campbell A.A. *Materials Today*. **2003**, 6, 26.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ, ПРИГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ ГОРЕНИЯ РАСТВОРОВ, В ПРОЦЕССЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТАНА

В. В. Баев^{1,2}, М. В. Попов^{1,2,3}

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

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

³*Новосибирский государственный технический университет*

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

На сегодняшний день паровая конверсия метана является основным промышленным методом получения водорода и технологических газов для синтеза аммиака, спиртов и других продуктов. Ключевым недостатком подобной технологии с точки зрения доминирующей климатической доктрины является сопутствующая эмиссия углекислого газа. В этой связи одним из актуальных направлений научных исследований является поиск технологий конверсии метана без выделения диоксида углерода, что и стало объектом настоящего исследования. Целью работы являлась апробация катализаторов, полученных методом горения растворов, в процессе разложения метана с получением водорода.

В ходе работы проводились экспериментальные исследования получения разных по составу никелевых катализаторов методом горения растворов. Автором была проведена исследовательская работа с изменением процентного содержания элементов, входящих в состав катализатора, приготовленного методом горения в растворе. Процентное содержание Ni в составе катализатора варьировалось от 78% до 90%, процентное содержание KOH - от 0% до 12%.

Эксперименты по исследованию каталитической активности синтезированных катализаторов проводились на установке УЛКАТ-100 с системой хроматографического анализа. Установлено, что катализатор состава 0.33KOH – 89.75Ni/ Al₂O₃(масс.%), показал наибольшую активность. Концентрация водорода при 660 °С и атмосферном давлении составила 55 об.%.

Таким образом, показано, что никель-содержащий катализатор с добавкой KOH, приготовленный методом горения растворов, является эффективным в процессе каталитического разложения метана.

ОСОБЕННОСТИ КОНФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ МОЛЕКУЛ ЛИДОКАИНА ПРИ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРАХ СОСТОЯНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ

К. В. Белов, М. Г. Киселев, М. А. Крестьянинов, И. А. Ходов

Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН

153045 Иваново, ул. Академическая. 1. E-mail: iakh@isc-ras.ru

Одним из широко используемых отечественных местных анестетиков является лидокаин. Как было показано в работе [1] свободное основание лидокаина имеет высокий потенциал при создании функциональных медицинских материалов. Одним из перспективных подходов для реализации такого рода задач является получение микронизированных форм из газонасыщенных растворов сверхкритических флюидов (PGSS). Полученные при помощи данного метода микронизированные формы, определяются преобладающей конформацией молекул в насыщенном растворе scCO_2 [2].

В работе был проведен анализ пространственной структуры и оценка долей конформеров молекулы лидокаина в scCO_2 , методами спектроскопии ЯМР и квантово-химических расчетов. Были получены 1D (^1H , ^{13}C) и 2D (^1H - ^1H NOESY) ЯМР спектры, на основе которых рассчитаны доли преобладающих конформеров молекулы лидокаина в растворе scCO_2 при температуре 35°C и давлении 30 МПа.

На основе анализа полученных результатов, выявлена преобладающая конформация молекулы лидокаина в растворе scCO_2 . Проведенное сравнение полученных результатов с распределением конформеров лидокаина в ДМСО- d_6 подтвердило наличие конформационной инверсии. Были приведены выводы о влиянии среды на конформационное состояние исследуемой системы. Полученная в ходе работы информация будет полезна при подборе параметров проведения экспериментов PGSS в scCO_2 с заданными свойствами микронизированных кристаллов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (контракты № 01201260481 и № 0120095082), Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-06008 № 20-43-370011) и Совета по грантам Президента Российской Федерации (проект МК-662.2021.1.3). Эксперимент по ЯМР-спектроскопии был проведен на уникальной научной установке (<http://www.ckp-rf.ru/usu/503933/>) Института химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук.

2. López-Iglesias C., Quílez C., Barros J. et al, *Pharmaceutics*, **2020**, 12(9), 1.
3. Khodov, I.A., Efimov, S.V., Klochkov, V.V. et al, *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, **2014**, 65, 65-73.

ПЕРВЫЙ ПРЕДСТАВИТЕЛЬ ПЛАНАРНЫХ БИЯДЕРНЫХ НАФТАЛОЦИАНИНОВ, СОЧЛЕНЕННЫХ КАРБАЗОЛЬНЫМ СПЕЙСЕРОМ: СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

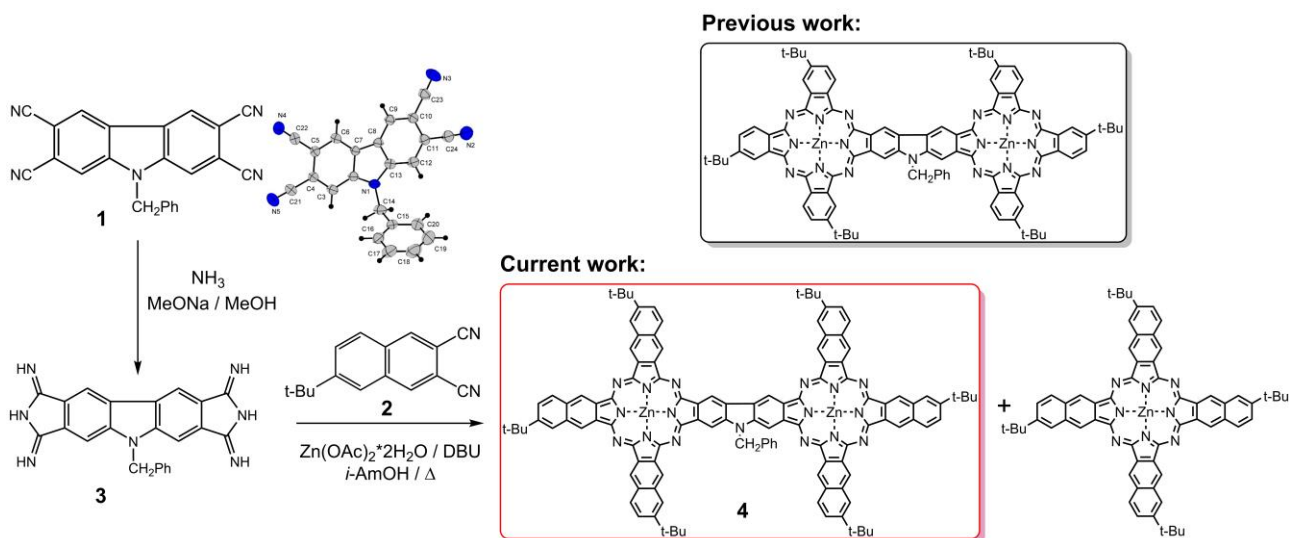
М. С. Белоусов, Т. В. Дубинина

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

119991 Москва, Ленинские горы, 1. E-mail: mikbelousov99@gmail.com

В рамках предыдущих работ нами разработан синтетический подход к получению нового класса планарных биядерных фталоцианинов, содержащих аннелированный карбазольный мостиковый фрагмент.

В ходе настоящего исследования предпринята попытка расширения границ применимости данного подхода с целью получения нового планарного биядерного нафталоцианина. Основной целью при этом являлось изучение влияния расширения π -системы за счет периферического бензоаннелирования на изменение физико-химических характеристик соединения. Для получения целевого комплекса **4** осуществлён синтез мостиковой компоненты – N-бензил-2,3,6,7-тетрацианокарбазола **1**. Синтез данного соединения проводился в 6 стадий исходя из ацетоуксусного эфира. Строение **1** подтверждено методом РСА. Тетранитрил **1** переведен в форму бис(дииминоизоиндолина) **3**, являющегося более реакционноспособным в темплатной сборке макрокольца. Биядерный нафталоцианиновый комплекс **4** получен по реакции направленной статистической конденсации с 6-*трет*-бутилнафталонитрилом **2**. В качестве побочных продуктов метом гель-фильтрации выделены симметричные фталоцианины A₄ типа.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 21-73-00162.

СИНТЕЗ N¹-ЗАМЕЩЁННЫХ-4-(1,2,4-ТРИАЗОЛ-1-ИЛМЕТИЛ)-1,2,3-ТРИАЗОЛОВ

Е.С. Битович^а, Г.В. Цаплин^{а,б*}, С.В. Попков^а

^аРоссийский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

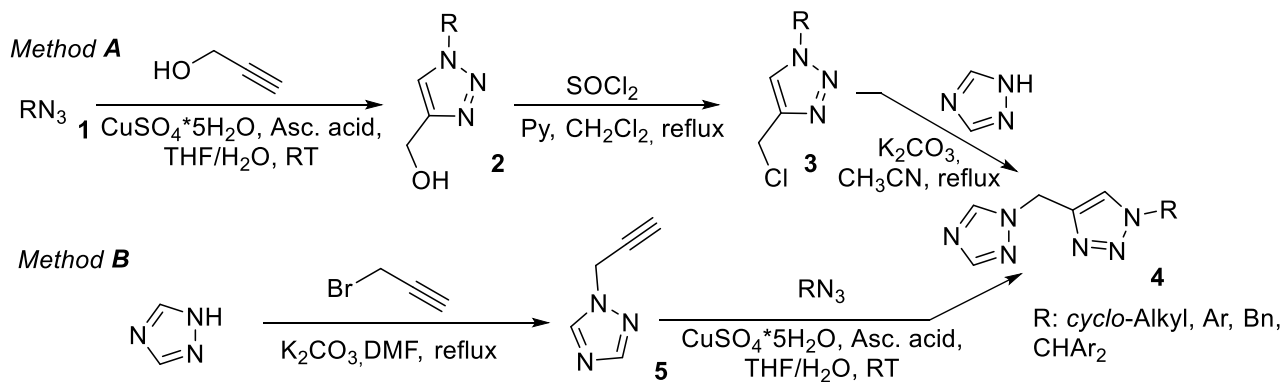
Миусская пл., 9, Москва, 125047. E-mail: tsaplingv@muctr.ru

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

119991 Москва, Ленинский просп. 47.

В настоящее время азольные фунгициды являются наиболее многочисленной группой среди препаратов для борьбы с грибковыми заболеваниями человека и животных. С целью поиска более эффективных препаратов активных по отношению к резистентным штаммам патогенов был получен ряд N¹-замещённых-4-(1,2,4-триазол-1-илметил)-1,2,3-триазолов.

Синтез целевых соединений осуществляли по 2-х или 3-х стадийным схемам, указанным ниже. Пропаргильный спирт конденсировали с азидами **1** в присутствии сульфата меди (II) и аскорбиновой кислоты с получением 1,2,3-триазол-1-илметанолов **2**, которые далее под действием тионилхлорида превращали в 1,2,3-триазол-1-илметилхлориды **3**. На заключительной стадии алкилировали 1,2,4-триазол с получением N¹-замещённых-4-(1,2,4-триазол-1-илметил)-1,2,3-триазолов **4**.



В качестве альтернативы трёхстадийному методу (А) был разработан двухстадийный метод (В) получения N¹-замещённых-4-(1,2,4-триазол-1-илметил)-1,2,3-триазолов. Согласно этому пути 1,2,4-триазол алкилировали 3-бромпроп-1-ином, затем полученный 1-пропаргил-1,2,4-триазол **5** вводили в реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения с азидами **1** в присутствии солей меди (II) с получением целевых N¹-замещённых-4-(1,2,4-триазол-1-илметил)-1,2,3-триазолов **4**. Важно отметить необходимость использования значительных количеств аскорбата меди при получении целевых соединений.

Список литературы:

1. С.М. Wong. // Inorg. Chem. – 2017. – V.56. – P.14682.

**СОЗДАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ АГРЕГАТОВ НА ОСНОВЕ НОВЫХ
АМФИФИЛЬНЫХ ННС-ПРОИЗВОДНЫХ КАЛИКС[4]АРЕНОВ С
ОКСИЭТИЛАЗИДНЫМИ/ПРОПАРГИЛЬНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ:
ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ В РЕАКЦИИ
КРОСС-СОЧЕТАНИЯ**

И. М. Богданов¹, Р. И. Гарипова¹, В. А. Бурилов¹, Д. А. Миронова¹, Э. Д. Султанова¹,
С. Е. Соловьева², И. С. Антипин^{1,2}

¹ФГАОУ ВО "Казанский (Приволжский) федеральный университет", Российская Федерация,
420008, Казань, ул. Кремлевская, 18.

²ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН,
Российская Федерация, 420088, Казань, ул. Академика Арбузова, 8.

E-mail: ilshat.bogdanov.2018@mail.ru

Реакции кросс-сочетания являются одним из мощнейших методов в органическом синтезе для создания связей углерод-углерод, углерод-гетероатом. Большую популярность в качестве катализаторов получили комплексы палладия с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами (NHC), которые устойчивы к влаге и кислороду воздуха, а также обладают низкой токсичностью, по сравнению с традиционными фосфинами лигандами [1].

Объединение N-гетероциклических карбенов и платформы каликс[4]аренов с последующим получением комплексов *in situ* является перспективным направлением в современном катализе. Большой интерес к данным каталитическим системам вызван уникальными особенностями данного макроцикла, а именно наличие молекулярной полости, возможность варьирования количества ННС-лигандов на одной платформе, способность к предорганизации структуры и др [2].

В данной работе синтезированы новые ННС-производные каликс[4]аренов с оксиэтилазидными/пропаргильными фрагментами, на основе которых получены полимерные агрегаты по медь-катализируемой реакции азид-алкинового циклоприсоединения.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 19-13-00095.

Список литературы:

1. L. A. Schaper; S. J. Hock; W. A. Herrmann; F. E. Kuhn. *J. Angew. Chem.*, **2013**, 52, 270.
2. J. Yang, J. Liu, Y. Wang, J. Wang. *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.*, **2018**, 90, 15.

СУПЕРЭЛЕКТРОФИЛЬНАЯ АКТИВАЦИЯ 1-ВИНИЛПИРРОЛИДИН-2-ОНА В РЕАКЦИЯХ С АРЕНАМИ

Борисова М.А.¹, Рябухин Д. С.^{1,2}, Васильев А. В.¹

¹Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет,

Институтский пер., 5, 194021. E-mail: marina96.00@mail.ru

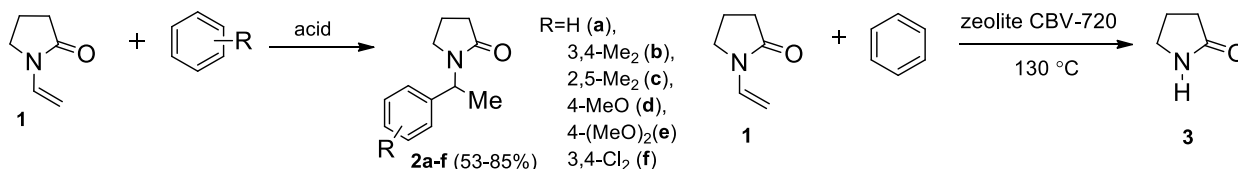
²ВНИИПД — филиал ФНЦ пищевых систем им. В.М. Горбатова РАН, Литейный пр. 55,

191014

Пирролидиновую структуру используют в фармацевтической промышленности при создании некоторых лекарственных средств ноотропного характера, самым известным из которых является пирацетам. Разработка методов синтеза новых соединений пирролидинового ряда является актуальной задачей органического синтеза.

Целью данной работы было исследование реакций 1-винилпирролидин-2-она **1** с аренами под действием суперкислоты Бренстеда TfOH (CF₃SO₃H), кислоты Бренстеда H₂SO₄ и сильных кислот Льюиса AlCl₃, AlBr₃.

Пирролидин **1** вступает в реакции с аренами в TfOH при комнатной температуре, приводя за 1-2 ч к веществам **2a-f** с выходами 53 – 85%. Так, при взаимодействии с бензолом за 2 ч получается соединение **2a** с выходом 60%. Использование в этой реакции кислоты Льюиса AlBr₃ приводит к тому же соединению за 80 мин с выходом 78%, с AlCl₃ за 1.5 ч – 85%. Вещество **1** реагирует с *o*-, *m*- и *p*-ксилолом, анизолом, вератролом и *o*-дихлорбензолом с образованием веществ **2b-f** с высокими выходами.



В реакции соединения **1** под действием кислотного цеолита CBV-720 в присутствии бензола или в TfOH (без бензола) образуется продукт девинилирования – пирролидин-2-он **3**.

Таким образом, 1-винилпирролидин-2-он **1** можно электрофильно активировать под действием суперкислоты Бренстеда TfOH или кислот Льюиса AlCl₃/AlBr₃. Генерируемые в этих условиях из соединения **1** катионные частицы в реакциях с аренами образуют 1-(1-арилэтил)пирролидин-2-оны **2**.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ № 20-03-00074).

ИЛИДЕНМАЛОНОНИТРИЛЫ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РЕАКЦИЯХ

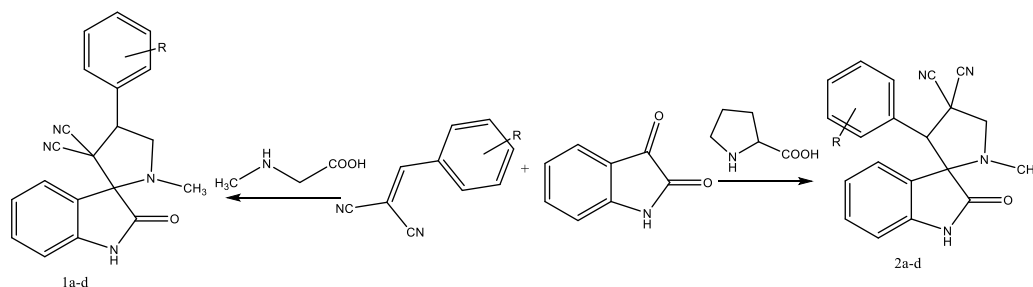
С. В. Борисова, А. А. Мещерякова, В.В. Сорокин

Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г.

Чернышевского, 410012 Саратов, Астраханская 83. E-mail: chuvaikinasv@gmail.com

Илиденмалононитрилы благодаря наличию нескольких реакционных центров в строении, а также простоте получения являются важными компонентами органического синтеза. Нами предложены несколько способов синтеза азотсодержащих гетероциклических систем с использованием этих соединений.

Реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения, где илиденмалононитрилы благодаря наличию электронодефицитной двойной связи могут выступать в качестве диполярофилов, азометин-илидов, полученных *in situ* конденсацией изатина и аминокислот позволяют региоселективно получать пирролидины 1 a-d и пирролизидины 2a-d без использования катализаторов и специфических условий. Ранее было показано, что родственные спироиндолинопирролидины проявляют широкий спектр биологической активности.¹



Получение новых азотсодержащих гетероциклических систем возможно также и при использовании реакций конденсации илиденмалононитрилов и N-нуклеофилов, в том числе гидразина.² Нами предпринята попытка расширения круга реагирующих соединений с использованием илиденмалононитрилов, содержащих гетероциклические фрагменты. Однако наблюдалось получение не требуемых продуктов 3a,b, а гидразонов 4a,b, что можно объяснить более выгодной нуклеофильной атакой атома азота гидразина спироатома из-за влияния электроноакцепторных заместителей (карбамидной и цианогрупп и конденсированных бензольных заместителей) способствующих повышению его электрофильности.

РАДИКАЛЬНОЕ С-НИТРОВАНИЕ ОКСИДОМ АЗОТА IV В СРЕДЕ СК- CO₂

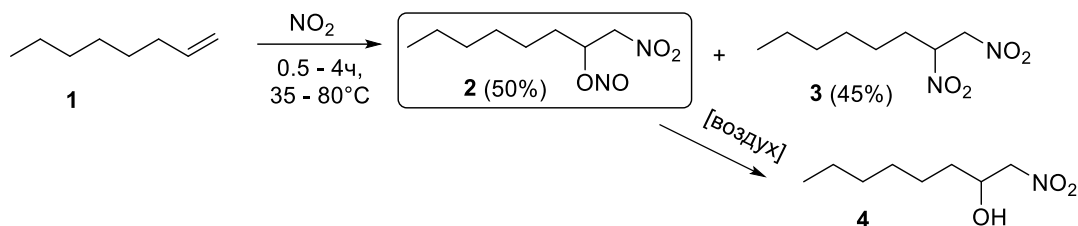
А.В. Будкова, Р.Е. Иванов, М.Н. Жарков, С.Г. Злотин

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

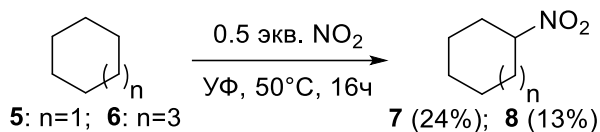
119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: alexa.budkova@mail.ru

Проведены реакции нитрования алканов, алкенов и их производных в среде сверхкритического CO₂ и изучены параметры системы, влияющие на количественный и качественный состав нитро-продуктов.

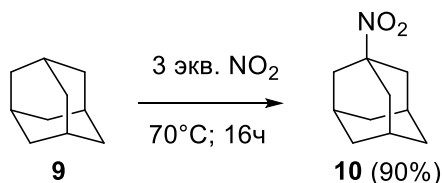
Результаты показали, что октен-1 (**1**) под действием NO₂ в среде сверхкритического CO₂ превращается в смесь 1-нитрооктан-1-ил-2-нитрита (**2**) и 1,2-динитрооктана (**3**) в соотношении 10:9. Реакция продолжалась несколько минут, после чего количественный и качественный составы продуктов не менялись. Изменения температуры (35-80°C), порядка смешивания реагентов и концентраций реагирующих веществ также существенно не влияли на результат процесса. Образовавшийся нитронитрит (**2**) при стоянии на воздухе гидролизовался до соответствующего нитроспирта (**4**).



Возможность нитрования алканов в аналогичных условиях продемонстрирована на примере циклогексана (**5**) и циклооктана (**6**). При минимальном количестве NO₂ (0,5 эквивалента) под действием УФ-облучения основными продуктами реакции стали нитроциклогексан (**7**) и нитроциклооктан (**8**) с выходами 24% и 13% соответственно.



Радикальное нитрование адамантана (**9**) в данных условиях привело к образованию его моонитропроизводного (**10**). Наилучший выход нитроадамантана (**10**) (90%) зарегистрирован при использовании 3х эквивалентов NO₂.



Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект 20-73-00230).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ АНОДИЗАЦИИ СЕРЕБРЯНОГО ЭЛЕКТРОДА В РЕАКЦИИ ДЕХЛОРИРОВАНИЯ ПИКЛОРАМА

С. А. Булкин, М. Д. Веденяпина

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: morto_95@mail.ru

Аминопиралид (4-амино-3,6-дихлорпиридин-2-карбоновая кислота) является послевсходовым гербицидом и широко используется в сельском хозяйстве. Синтез аминопиралида представляет значительную сложность и ведется обычно с использованием в качестве исходного сырья другой более доступный гербицид – пиклорам (4-амино-3,5,6-трихлорпиридин-2-карбоновую кислоту). Запатентован электрохимический синтез аминопиралида из пиклорама, заключающийся в катодном восстановлении последнего на серебряном электроде. В качестве катода применяют серебро, анодом служит нержавеющая сталь марки хастеллой С (рис.1). Также описан способ получения аминопиралида электровосстановлением из эфира пиклорама. В литературе отсутствуют сведения по параметрам проведения анодизации серебряного электрода. В настоящей работе была изучена зависимость конверсии пиклорама от времени анодизации серебряного электрода в потенциостатических условиях в щелочной среде. Показано, что наиболее эффективным временем анодизации является промежуток времени от 100 до 160 минут, в котором достигается значение конверсии 65 - 75%. (рис. 2). Анализ и идентификация продуктов проводилась с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии на приборе LaChrom Elite.

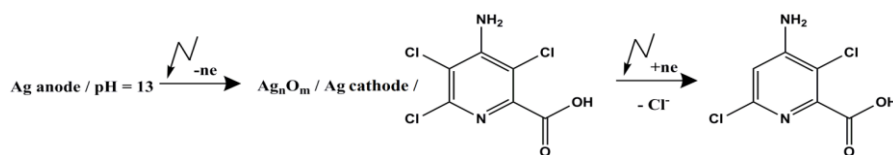


Рис. 1 – Графическое представление реакции

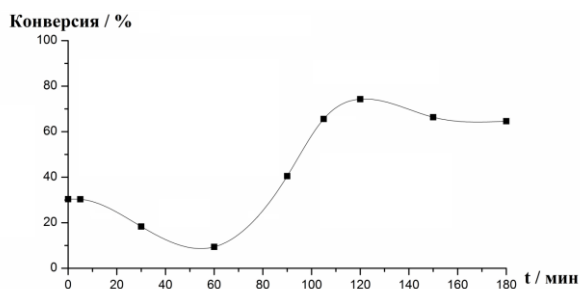


Рис. 2 Конверсия аминопиралида от времени анодизации серебряного электрода, $i = 10$ mA/cm^2

ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ ИЗ 5-НМФ: СИНТЕЗ, БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

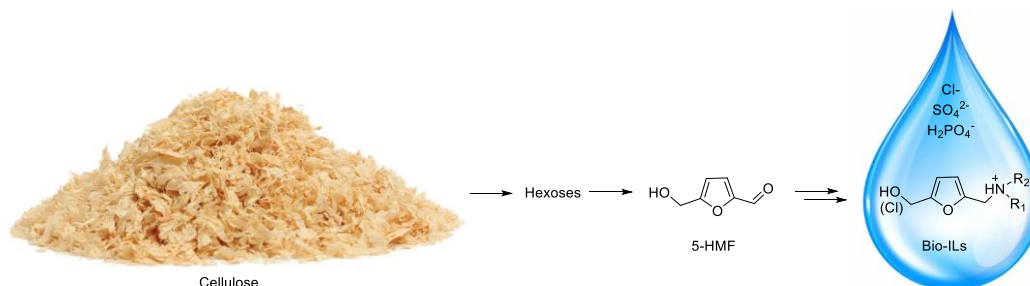
А. В. Вавина, М. М. Сейткалиева, К. С. Егорова, Е. Г. Гордеев, В. П. Анаников

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Ионные жидкости (ИЖ) – органические соли с температурой плавления ниже 100 °С – уникальные реакционные среды для широкого спектра гомогенных и гетерогенных реакций. Объемы используемых в промышленности ИЖ растут с каждым годом, однако их очистка и регенерация остаются чрезвычайно сложными задачами. Поэтому в настоящее время актуальна задача исключения прекурсоров, из невозобновляемого сырья, из схем синтеза ИЖ.

Нами был разработан универсальный способ получения протонных ионных жидкостей из 5-гидроксиметилфурфурола (5-НМФ).[1] 5-НМФ относится к соединениям-платформам – универсальным прекурсорам, получаемым из биовозобновляемого сырья.[2] Синтез протонных ионных жидкостей из 5-НМФ включает две стадии: восстановительное аминирование и последующее протонирование сильными неорганическими кислотами. При этом на второй стадии возможна дополнительная функционализация катиона ИЖ. Например, замена гидроксильной группы на атом хлора.



Изучение цитотоксичности ИЖ из 5-НМФ показало большую биологическую активность этих соединений по сравнению с коммерчески доступными ИЖ на основе метилимидазола, а также возможность регулирования биологической и антимикробной активности путем модификации структуры катиона ИЖ.

Список литературы:

1. Seitkalieva M.M.; Vavina A.V.; Posvyatenko A.V.; Egorova K.S.; Kashin A.S.; Gordeev E.G.; Strukova E.N.; Romashov L.V.; Ananikov V. P. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2021**, 9, 9, 3552-3570.
2. Galkin K. I.; Ananikov V. P. *ChemSusChem*, **2019**, 12, 185-189.

АЛКИЛИРОВАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ НУКЛЕОФИЛОВ 5-(ХЛОРМЕТИЛ)-3-ФЕНИЛ-1,2,4-ОКСАДИАЗОЛАМИ

Васильева Е.А., Балбуцкий Е. А., Сергеева Е. О., Проскурина И.К., Котов А.Д.

¹Ярославский государственный педагогический университет им. К.Д. Ушинского. ул.

Республиканская, 108. г. Ярославль, 150000. Ярославская область. Россия

Тел.: (4852) 73-15-29. E-mail: elena.vasileva.1997.lena@mail.ru

Исследования соединений, содержащих фрагмент 1,2,4-оксадиазола, являются актуальными, так как благодаря наличию разнообразных свойств они занимают важное место в прикладной химии: в частности, данные соединения являются компонентами многих лекарственных средств. 5-(хлорметил)-3-фенил-1,2,4-оксадиазолы могут быть источниками данного фрагмента при взаимодействии с различными нуклеофилами. Ранее были синтезированы и охарактеризованы 5-(феноксиметил)-3-фенил-1,2,4-оксадиазолы, являющиеся продуктами алкилирования замещенных фенолов. Настоящая работа посвящена нуклеофильному замещению атома хлора в 5-(хлорметил)-3-фенил-1,2,4-оксадиазолах такими нуклеофилами как: морфолин и изонипекотамид (схема1).

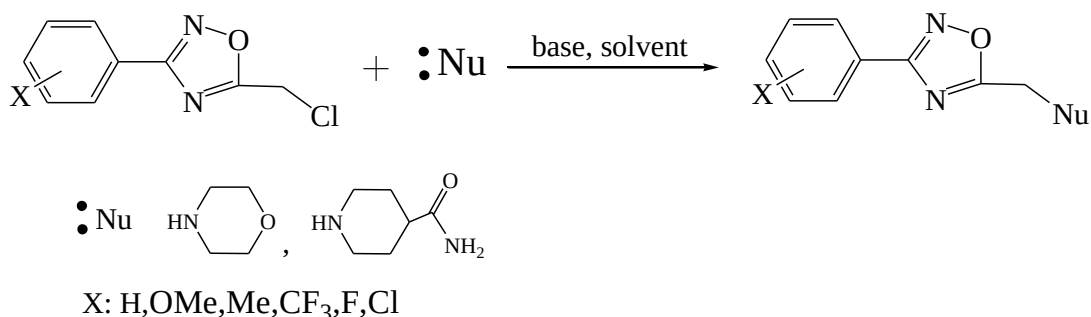


Схема 1. Схема алкилирования различных нуклеофилов 5-(хлорметил)-3-фенил-1,2,4-оксадиазолами

В ходе экспериментов были подобраны оптимальные условия проведения реакций с использованием разных нуклеофилов. Так, алкилирование морфолина проводили в среде ацетонитрила, при температуре 80°C в течение 8-10 часов; соотношение реагентов - алкилатор: нуклеофил: поташ - 1: 1,5: 1,5. Выход продуктов составил 60-94%. Алкилирование изонипекотамида осуществляли с использованием ДМФА, при температуре 45-50°C, в течение 8 часов, в качестве основания служил ТЭА. Соотношение реагентов - алкилатор: нуклеофил: ТЭА - 1: 1,2: 1,5. Выход продуктов – 55-90%.

В результате данного исследования было синтезировано и охарактеризовано 11 соединений, структура и чистота которых доказаны с привлечением данных спектроскопии ¹H ЯМР и ¹³C ЯМР.

ИСПРАВЛЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ СЕТКИ ИНТЕГРИРОВАНИЯ ОТ ПОВОРОТА МОЛЕКУЛЫ В ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

Ю.А. Вельмискина, М.Г. Медведев

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

В 2019 году Андреа Бутсма и Стивен Виллер продемонстрировали, что отсутствие вращательной инвариантности в популярных интегральных сетках теории функционала плотности (DFT) приводит к огромной неопределенности в вычисленных свободных энергиях для некоторых реакций, что затрудняет оценку их регио- и стерео- селективности. В отсутствие внешнего поля энергия молекулы не должна зависеть от ее ориентации. Однако, поскольку атомно-центрированные сетки Лебедева, используемые в большинстве пакетов квантовой химии, привязаны к декартовым осям и не обладают сферической симметрией, энергия DFT обычно не инвариантна относительно вращения молекул. Как утверждает Бутсма и др., сеточная зависимость в основном возникает из-за неэлектронной энергии (то есть поправок к электронным энергиям, сделанных для оценки свободной энергии Гиббса). Здесь мы описываем наш анализ вращательной инвариантности различных частей неэлектронной энергии, который показал, что разумная инвариантность (ниже, чем в электронных энергиях DFT) может быть получена путем масштабирования частот колебаний для всех вкладов. Это происходит потому, что низкие частоты обладают наибольшей чувствительностью и в то же время имеют наибольший вклад в колебательную энтропию и энтальпию. Интересно, что это масштабирование по своей сути учитывает квазигармонические эффекты, для которых аналогичное масштабирование ранее было предложено Дональдом Труларом. С помощью предлагаемого масштабирования точные результаты, имеющие отклонение при вращении в пределах 0,5 ккал / моль, могут быть получены с использованием сетки 75,302 или больше, что соответствует FineGrid в пакете Gaussian, которое использовалось по умолчанию с Gaussian09. Таким образом, предлагаемый подход решает проблему и позволяет использовать обычные интегральные сетки для квантово-химических расчетов без снижения их точности.

Благодарность:

Моему научному руководителю М.Г. Медведеву и И.С. Герасимову за помощь и советы.

Список литературы:

1. Bootsma A.N., Wheeler S. Popular Integration Grids Can Result in Large Errors in DFT-Computed Free Energies: preprint. – 2019. – DOI: [10.26434/chemrxiv.8864204.v5](https://doi.org/10.26434/chemrxiv.8864204.v5)

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНДЕНСАЦИИ АЦЕТОНА НА СТАННАТЕ СТРОНЦИЯ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ И ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Вещицкий Г.А.^{1,2}, Коклин А.Е.¹, Машенко Н.В.¹, Богдан В.И.^{1,2}

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

²*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия. E-mail: veschitskiygleb@rambler.ru*

Ацетон, являясь широко используемым в химии растворителем, используется для получения других не менее важных растворителей: окись мезитила, изофорон, диацетоновый спирт. Для их получения проводят альдольную конденсацию ацетона в присутствии растворов щелочей и минеральных кислот, которые после проведения реакции требуют разделения с продуктами и утилизации. В этой связи перспективным является переход к использованию гетерогенных катализаторов, способных к регенерации и повторному использованию.

Целью настоящей работы является изучение каталитической активности станната стронция в реакции самоконденсации ацетона в газовой фазе, суб- и сверхкритических условиях. Благодаря относительно низким критическим параметрам ацетона ($T_{кр} = 236\text{ }^{\circ}\text{C}$ $p_{кр} = 47\text{ атм}$), представляется возможным использовать его как субстрат и сверхкритическую среду для проведения реакции. Альдольную конденсацию ацетона изучали в реакторе проточного типа в диапазоне температур 250-400 $^{\circ}\text{C}$ при давлениях 25 и 125 атм. Станнат стронция проявил высокую каталитическую активность в данной реакции. Основными продуктами конденсации ацетона являлись изомеры окиси мезитила и α -изофорон. Первоначально в результате альдольной конденсации ацетона образуется диацетоновый спирт. Однако в продуктах реакции данный спирт присутствовал лишь в следовых количествах. В условиях реакции сразу имело место отщепление молекулы воды с образованием окиси мезитила и ее изомера. Далее возможно присоединение еще одной молекулы ацетона с последующей быстрой циклизацией образующегося форона в изофороны.

Сравнение стабильности работы катализатора SrSnO_3 в альдольной конденсации ацетона в газовой фазе и сверхкритических условиях провели при 350 $^{\circ}\text{C}$ и давлении 25 и 125 атм соответственно. В сверхкритических условиях стабильная работа катализатора с конверсией более 20% сохранялась на протяжении лабораторного эксперимента (в течение 24 часов). В газовой фазе максимальная конверсия ацетона ниже более чем в 2 раза, кроме того конверсия ацетона снижается в течение всего эксперимента, и через 6 часов составляет лишь 4 %.

Результаты этих исследований легли в основу 1-ой статьи и курсовой работы.

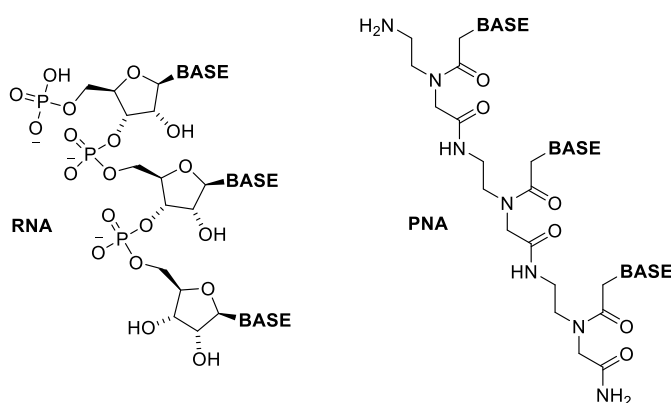
ДИЗАЙН ПРОТИВОВИРУСНЫХ АГЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПНК

С. В. Ворона, Д. С. Новикова, В. Г. Трибулович

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

190013 Санкт-Петербург, Московский просп. 26. E-mail: s.vorona@bk.ru

Пептидные нуклеиновые кислоты (ПНК) являются перспективными лекарственными средствами для так называемой «обратимой генной модификации». Их основным преимуществом является устойчивость к деградации протеазами и нуклеазами, определяющая их стабильность в биологических средах [1].



Целью нашей работы является создание нового класса высокоэффективных противовирусных (в том числе в отношении SARS-CoV-2) антисмысловых агентов на основе ПНК. В результате анализа литературных данных [2] и собственного дизайна с использованием интернет-ресурсов ViennaRNA Web Service и 3dRNA нами был проведён поиск оптимальных РНК-мишеней на примере генома вируса SARS-CoV-2. Среди наиболее консервативных участков РНК нами был выявлен перспективный фрагмент длиной 160 оснований, в котором на основе данных о его вторичной структуре были идентифицированы характерные петли и шпильки, являющиеся оптимальными участками для связывания. Нами было выделено 10 РНК-последовательностей по 12-15 оснований, к которым было смоделировано 20 антисмысловых ПНК-последовательностей (по 10 к (+) и к (-) цепи вирусной РНК). Компьютерный скрининг с помощью пакета Schrödinger позволил выявить потенциальные ПНК-хиты.

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента РФ молодым учёным и аспирантам СП-3092.2021.4.

Список литературы:

1. Hantz, N.B.; Lemamy, G.; Cova, L. *J. Biomol.* **2018**, *8*, 1–13.
2. Rangan, R.; Zheludev, I.N.; Das, R. *RNA* **2020**, *26*, 937-959.

НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТРИАЗОЛОПИРИМИДИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПУТЕМ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ 2-АРИЛГИДРАЗОНОВ ТИАЗОЛО[3,2-А]ПИРИМИДИНА С ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Габитова Э.Р.², Агарков А.С.^{1,2}, Нефедова А.А.², Исламов Д.Р.^{1,2}, Овсянников А.С.^{1,2},

Соловьева С.Е.^{1,2}, Антипин И.С.^{1,2}

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия

420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8.

²Казанский федеральный университет, Казань, Россия

420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18

E-mail: elina81100@gmail.com

Производные триазолопиримидина обладают активностью по отношению ко многим линиям раковых клеток. Так, например, некоторые производные триазоло[4,3-а]пиримидина проявляют цитотоксическую активность в отношении клеточной линии карциномы печени человека (HEPG2) и антипролиферативную активность в отношении клеточных линий HePG-2 и MCF-7A [1]. Данная работа посвящена синтезу производных 2-арилгидразонов триазоло[3,2-а]пиримидина и триазоло[4,3-а]пиримидинов с электронодонорными заместителями в ароматическом кольце. Производные триазоло[4,3-а]пиримидинов были получены восстановлением 2-арилгидразона триазоло[3,2-а]пиримидинов с помощью восстановительной системы NaBH₄/V₂O₅/EtOH [2].

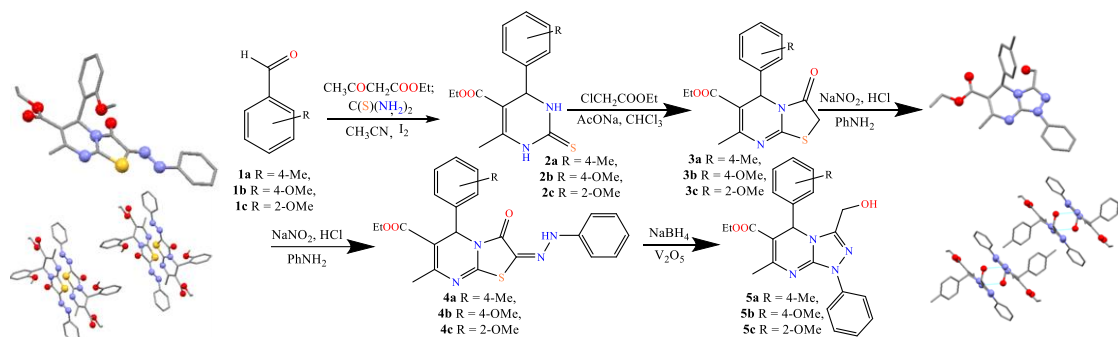


Рисунок 1. Стратегия синтеза целевых производных, кристаллическая структура и кристаллическая упаковка соединения 4с и 5а.

Строение полученных соединений подтверждено комплексом физико-химических методов (ИК, ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопия, MALDI TOF, PCA) анализа.

Список литературы:

1. El-Zahar Magdy I., Adb El-Karim Somaia S., Haiba Magedda E., Khedr Mohammed A. Synthesis, antitumor activity and molecular docking study of novel benzofuran-2-yl pyrazole pyrimidine derivatives // Acta Poloniae Pharmaceutica. 2011. №68. С. 357.
2. Lashmanova E.A., Agarkov A.S. Chem. Heterocycl. Comp., 2019, 55, 1217-1221

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 20-33-90124.

ПРОТИВОМИКРОБНЫЕ СВОЙСТВА СЕЛЕНОГЛИКОЛЬУРИЛОВ

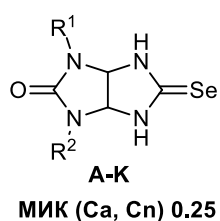
А. А. Галочкин^а, В. В. Баранов^а, А. Н. Кравченко^а^аИнститут органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47.

E-mail: 89163421033@mail.ru

Среди лекарственных препаратов антимикробные средства составляют большую группу соединений различных классов. Это объясняется высокой резистентностью микроорганизмов к известным антимикробным препаратам, поэтому эта проблема постоянно остается нерешенной и поэтому поиск новых классов соединений с противомикробной активностью актуален. Эта работа посвящена анализу влияния алкильных заместителей на противомикробные свойства нового класса соединений - селеногликольурилов **A-K**.

По результатам испытаний биологической активности против 5 различных групп бактерий: *Staphylococcus aureus* (Sa), *Escherichia coli* (Ec), *Klebsiella pneumoniae* (Kp),



$R^1 = R^2 = H$ (A), Me (B), Et (C), Pr (D);
 $R^1 = H$ $R^2 = Me$ (E), Et (F), Pr (G), Cy (H),
 $(CH_2)_2OH$ (I), Bn (J), PMB (K);

Acinetobacter baumannii (Ab), *Pseudomonas aeruginosa* (Pa), и двух видов грибов: *Candida albicans* (Ca), *Cryptococcus neoformans* (Cn), установлено, что все селеногликольурилы **A-K** эффективно ингибируют рост грибов *Candida albicans* и *Cryptococcus neoformans* var. *grubii* – возбудителей кандидоза и криптококкоза (минимальная ингибирующая концентрация (МИК) (Ca, Cn) ≤ 0.25 мкг/мл) - и значительно превосходят препарат сравнения Амфотерицин В (МИК (Ca) 1.17 мкг/мл, МИК (Cn) 0.39-0.78 мкг/мл). Соединения **A,B,G** активны против грамположительных бактерий Sa (МИК 2-4 мкг/мл), но активность не превышает таковой у препарата сравнения Пенициллина G. Соединения **A-K** не проявляют токсичности в отношении клеток, полученных из эмбриональных почек человека НЕК-293 (МИК > 32 мкг/мл). Селеногликольурилы **A,B** не проявляют токсичности в отношении эритроцитов человека (Hm) (МИК (Hm) > 32 мкг/мл). Соединения **D,E,G** ингибируют рост эритроцитов крови в умеренных концентрациях (МИК (Hm) 10-24 мкг/мл). Наличие одного или двух этильных, 2-гидроксиэтильного, бензильного и *para*-метоксибензильного заместителя в молекулах **C,F,I-K** приводит к появлению токсичности в отношении клеток крови (МИК (Hm) 0.279, 1.334, ≤ 0.25 , 0.2742, 0.666 соответственно). Ни одно из соединений **A-K** не проявило активности против бактерий *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Acinetobacter baumannii*, *Pseudomonas aeruginosa*.

АМИДИНЫ НА ОСНОВЕ *НИДО*-КАРБОРАНА В РЕАКЦИЯХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С ЖЕЛЕЗОМ(II)

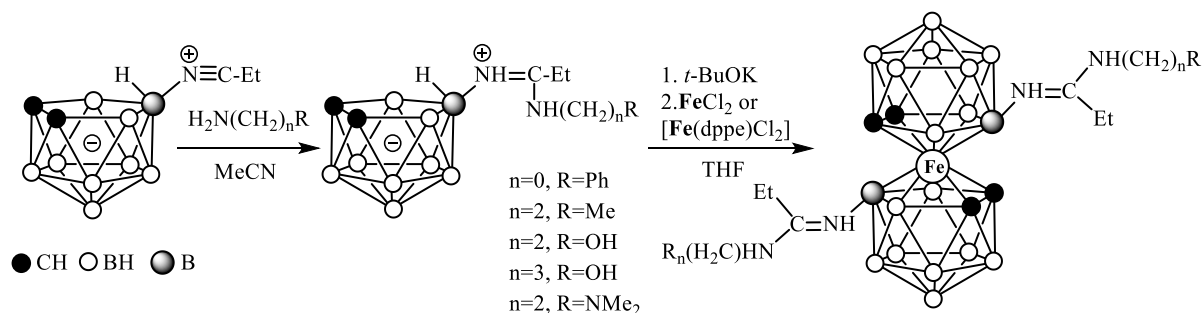
Н.А. Городецкая^{1,2}, Е.В. Богданова^{1,2}, М.Ю. Стогний^{1,2}, И.Б. Сиваев²

¹ МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. Ломоносова, Москва

² Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, РАН, Москва

agor2002@mail.ru

Необычные свойства анионного *нидо*-карборанового кластера и, прежде всего, трехмерная π -ароматичность открытой пентагональной грани, позволяют получать на его основе полусэндвичевые и сэндвичевые комплексы с широким рядом металлов [1]. Введение нитрильной группы по десятому положению в остов *нидо*-карборана дает возможность дальнейшей модификации кластера путем реакций нуклеофильного присоединения по активированной тройной $\text{N}^+\equiv\text{C}-$ связи [2]. Нами был синтезирован ряд амидинов на основе *нидо*-карборана с помощью реакций нуклеофильного присоединения первичных аминов к пропионитрилиевому производному *нидо*-карборана. Обнаружено, что данные *нидо*-карборановые лиганды легко вступают в реакции комплексообразования с хлоридом железа(II) так же, как и с $[\text{Fe}(\text{dppe})\text{Cl}_2]$, с образованием бис(дикарболлидных) комплексов железа(II). Структура полученных комплексов была подтверждена методом рентгеноструктурного анализа.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №21-73-10199

Список литературы

1. Grimes R. N., Carboranes, Academic Press, London, **2016**, p. 711-903.
2. Stogniy M.Yu. *et al.*, *New J. Chem.*, **2018**, 42, 17958.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ БИС(ПРОПАРГИЛ)НИТРАМИНА

Грибов П. С.,¹ Михайлова М.В.,^{1,2} Гетманова А.Д.,^{1,2} Франк Д.Ф.^{1,2}, Шереметев А. Б.¹

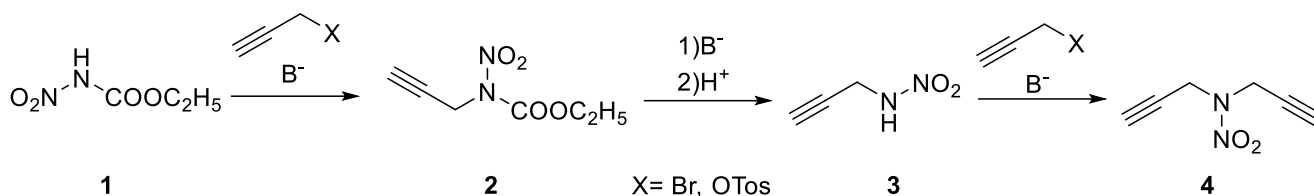
¹Институт органической химии им Н.Д. Зелинского РАН,

119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 47. pavelgribov1996@yandex.ru

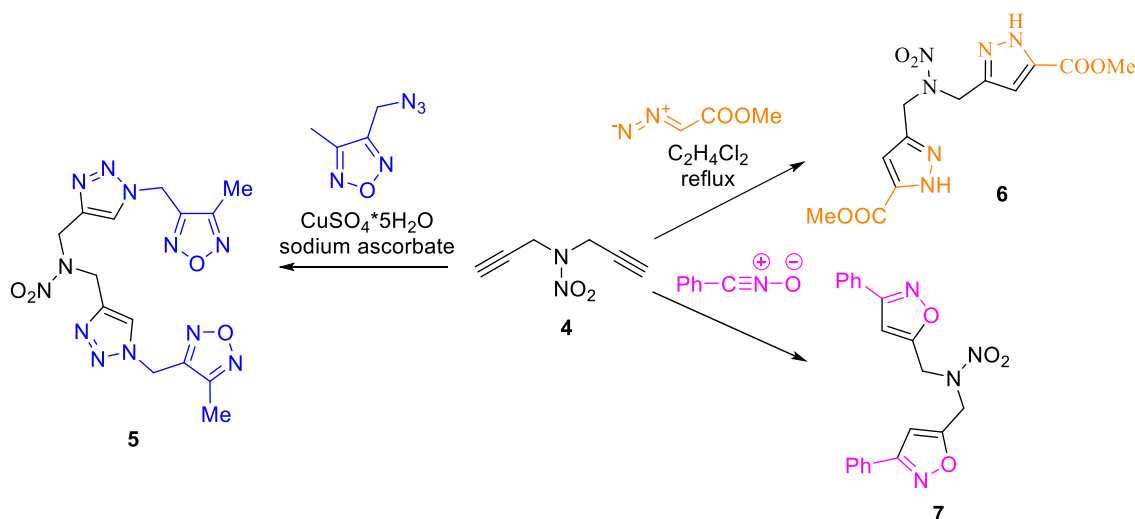
²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,

125480 Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1

Изучено алкилирование N-нитроуретана **1** пропаргилбромидом и пропаргилтозилатом. Снятием карбаматной группы синтезирован монопропаргилнитрамин **3**. Разработаны методы введения второго пропаргильного фрагмента, позволяющие получать целевой бис(пропаргил)нитрамин **4** с суммарным выходом 40-45%.



Соединение **4** является перспективным многоцелевым компонентом ракетных топлив. Синтезированные пропаргилнитрамины представляют интерес как прекурсоры для конструирования энергоемких соединений. В частности, показано, что **4** вступает в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения с азидами и нитрилоксидами, например:



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-03-00514)

**РАЗРАБОТКА И СИНТЕЗ ИНГИБИТОРОВ FAB I И NUSB-NUSE
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ, ПЕРСПЕКТИВНЫХ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ АГЕНТОВ НА
ОСНОВЕ 4-ГИДРОКСИХИНОЛИН-2-ОНОВ**

Гришин Д.А., Петров Р.А., Заитова К.И., Солонцов И.К., Белоглазкина Е.К.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, лаборатория БАОС

119234, Москва, Ленинские горы, 1/3. E-mail: daq.ownprofile@gmail.com

В настоящее время наблюдается устойчивый рост количества штаммов патогенных бактерий, обладающих резистентностью к известным на данный момент лекарственным препаратам. При этом происходит ежегодное снижение темпов обнаружения новых типов молекул, обладающих антибактериальными свойствами.

Разработка и синтез соединений, проявляющих антибактериальную активность, принципиально отличных от уже существующих структур, а также действующих на новые мишени, – один из возможных способов преодоления бактериальной резистентности к лекарственным препаратам известным на данный момент. Перспективными направлениями в создании таких соединений являются ингибирование фермента FabI, катализирующего скоростьопределяющую стадию синтеза жирных кислот, необходимых для формирования клеточной мембраны бактерий [1], а также ингибирование белок-белкового взаимодействия NusB-NusE, регулирующего транскрипцию бактериальной РНК [2].

Основываясь на упомянутые выше тенденции в создании новых антибактериальных препаратов, а также исходя из полученных расчётных данных, нами предлагаются структуры на основе 4-гидроксихинолин-2-она в качестве соединений, потенциально обладающих антибактериальной активностью (рис. 1).

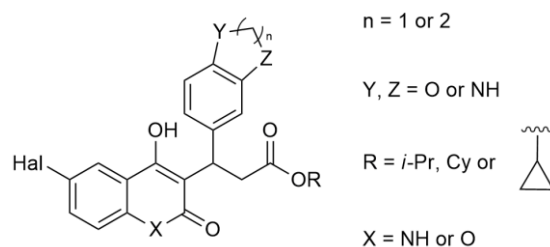


Рисунок 1. Общая структурная формула исследуемых соединений

В дальнейшем планируется проведение биологических исследований *in vitro* с использованием метода высокопроизводительного биологического скрининга (ВПС) на различных бактериальных штаммах, что позволит проанализировать механизм действия синтезированных соединений.

Литература

1. Hu Y., Shen Y., Wu X., Tu X., Wang G.X. Synthesis and biological evaluation of coumarin derivatives containing imidazole skeleton as potential antibacterial agents. // Eur. J. Med. Chem. 2018. Vol. 143.
2. Cossar P.J., Abdel-Hamid M.K., Ma C., Sakoff J.A., Trinh T.N., Gordon C.P., Lewis P.J., McCluskey A. Small-Molecule Inhibitors of the NusB-NusE Protein-Protein Interaction with Antibiotic Activity. // ACS Omega. 2017. Vol. 2, № 7.

ИЗУЧЕНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО КОНТАКТА N...N В БИСПИДИНЕ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

А.О. Гудованный^{1,2}, К. А. Лысенко²

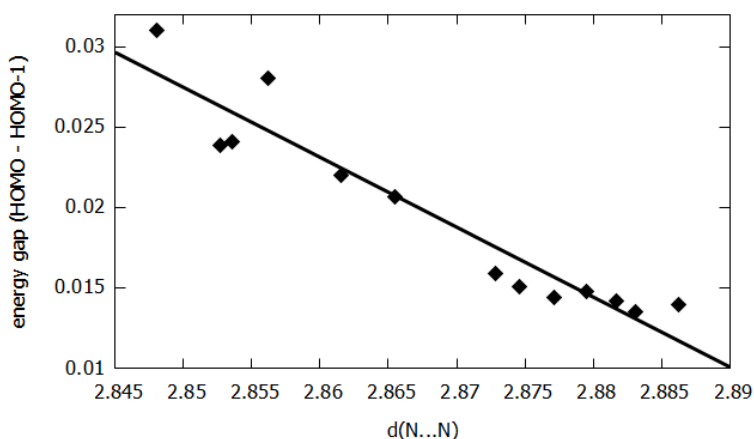
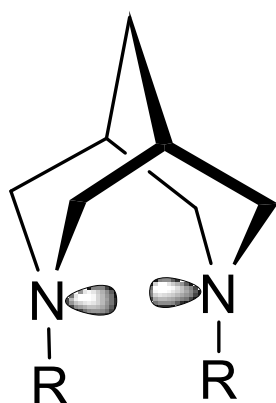
¹ Химический факультет МГУ им. Ломоносова, Москва, Ленинские горы 1/3, 119991.

² Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
Высший химический колледж РАН. Москва, Миусская пл. 9, 125047

E-mail: alexeygudovannyu@gmail.com

Невалентные взаимодействия играют важную роль в стабилизации конформаций молекул и структурных мотивов в кристаллах. Однако, большое количество подобных контактов является вынужденными, и, поэтому представляют особый интерес, поскольку нет очевидного метода выявления его характера и вклада в стабилизацию определенной молекулы или ассоциата.

Удобной системой для сопоставления различных подходов является молекула биспидина и его симметричных дифенильных производных, из-за наличия укороченного внутримолекулярного N...N контакта. В рамках данной работы N...N взаимодействие описано при использовании разных «языков понимания» невалентных взаимодействий, таких как топологический (в рамках теории Р.Бейдера “Атомы в молекулах”) и орбитально-энергетический, релевантный химической интуиции.



Будет продемонстрировано наличие зависимости геометрических параметров молекулы с данными, полученными из её электронной структуры. Также, с помощью уже классических в литературе подходов для изучения невалентных взаимодействий таких как NCI (non-covalent interaction analysis) и EDA (energy decomposition analysis), исследуемый внутримолекулярный контакт рассмотрен в сравнении с уже хорошо изученными системами для более глубокого понимания природы взаимодействия.

ПЕРВЫЙ ПРЕДСТАВИТЕЛЬ НОВОГО КЛАССА КОМПЛЕКСОВ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА В РЯДУ О-ХИНОНОВ

Е.А. Гусаков,¹ И.О. Тупаева,¹ Т.А. Красникова,¹ Ю.А. Саяпин,² В.И. Минкин¹

¹НИИ Физической и органической химии ЮФУ, Стачки 194/2, г. Ростов-на-Дону

e-mail: runaroundwoman@mail.ru

²Южный научный центр РАН, Россия, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова 41

Реакция *n*-нитроанилина (PNA) с [1,10]-фенантролин-5,6-дионом (PD) приводит к образованию устойчивого комплекса с переносом заряда (СТ) PNA₃-PD₂ в соотношении 3:2. Структура молекулярного комплекса PNA₃-PD₂ установлена методом рентгеноструктурного анализа. Методами теории функционала плотности (DFT) показано, что в комплексе реализуется несколько типов межмолекулярного взаимодействия между аминогруппой PNA с нитрогруппой другой молекулы PNA, карбонильными группами и гетероциклическими атомами азота PD. Комплекс PNA₃-PD₂ устойчив только в твердом виде. Спектр диффузного отражения кристаллического порошка комплекса PNA₃-PD₂ характеризуется длинноволновой структурированной полосой поглощения до 650 нм. Квантово-механические расчеты электронной структуры показали, что комплекс PNA₃-PD₂ **3** является прямозонным полупроводником с шириной запрещённой зоны 2.11 эВ.

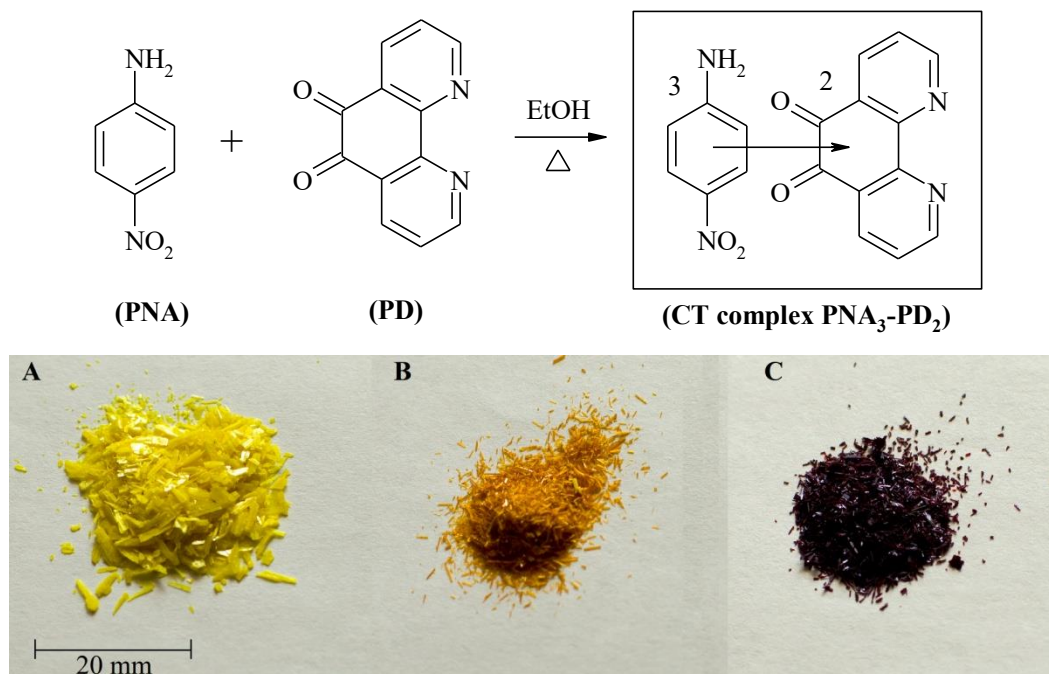


Рис. 1. Фотографии донора PNA (A), акцептора PD (B) и комплекса PNA₃-PD₂ (C)

Работа выполнена в рамках Госзадания гранта ФИ 0110 Базовая часть / БА30110/20-3-09-ИХ и финансовой поддержке ГЗ ЮНЦ РАН № 01201354239.

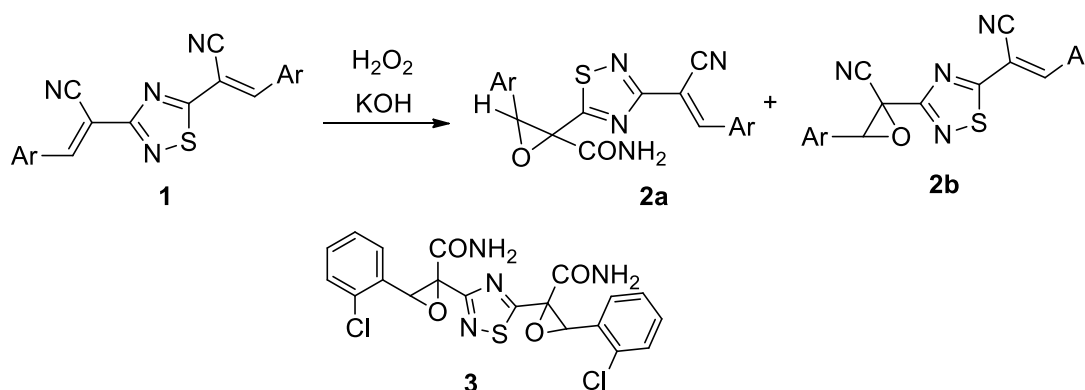
ОКИСЛЕНИЕ 3,5-(α -ЦИАНОСТИРИЛ)-1,2,4-ТИАДИАЗОЛОВ ПО РАДЗИШЕВСКОМУ

П. Г. Дахно, А. Г. Левченко А.Г, В. В. Доценко.

Кубанский государственный университет

350040 Краснодар, Ставропольская 149. E-mail: p.dahno@yandex.ru

Благодаря наличию акрилонитрильных фрагментов, функционально замещенные производные тиадиазола **1** могут быть подвергнуты реакциям окисления. Известно, что акрилонитрилы вступают в реакцию Радзишевского (окислительный гидролиз нитрилов до амидов) с одновременным эпоксицированием и образованием эпоксиамидов [1]. Полученные нами производные 1,2,4-тиадиазола **1** были окислены в условиях реакции Радзишевского (H_2O_2 , KOH) с вовлечением одного из акрилонитрильных фрагментов и образованием эпоксиамидов **2a** и **2b** с умеренными выходами (до 50%). Установлено, что реакция протекает неселективно, и дает смесь продуктов региоизомерного окисления. Лишь в одном из случаев удалось выделить продукт двойного эпоксицирования **3**. Полученные амиды представляют интерес как реагенты для гетероциклического и супрамолекулярного синтеза. Строение полученных соединений подтверждено спектральными данными.



Список литературы:

1. Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G., Litvinov V.P. The Radziszewski oxidation of cycloalkylidene- α -(thiazol-2-yl)acetonitriles: A New Approach Toward Spirooxiranes // J. Heterocyclic Chem. 2011. Vol. 48. N 1. P. 162-167.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ С-О СОЧЕТАНИЕ АЛКЕНОВ С N-ГИДРОКСИФТАЛИМИДОМ

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

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

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9. E-mail: 19dv.and.99@gmail.com

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

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

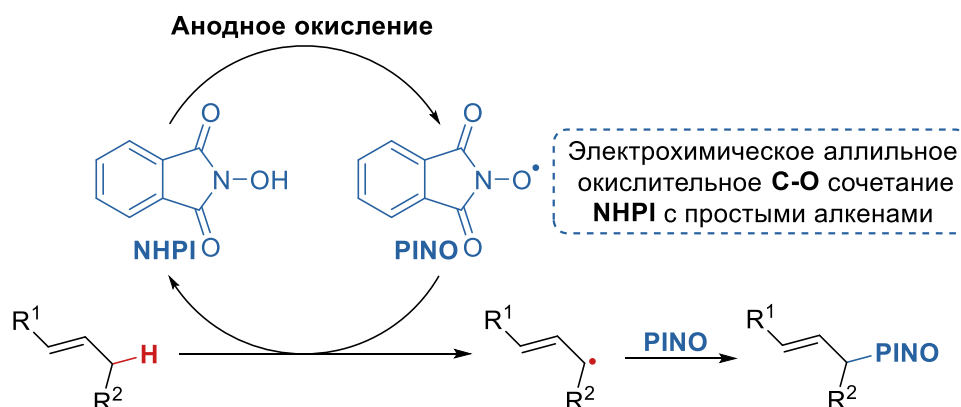


Схема 1 – Применение электрохимическая аллильная функционализации алкенов.

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

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

Список литературы:

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

ТАНДЕМ РЕАКЦИЙ ЦИКЛОКОНДЕНСАЦИИ/ОКИСЛЕНИЯ ГЕТАРИЛАМИДРАЗОНОВ С (БРОМАЦЕТИЛ)ГЕТАРЕНАМИ В СИНТЕЗЕ ПРОИЗВОДНЫХ 1,2,4-ТРИАЗИНОВ

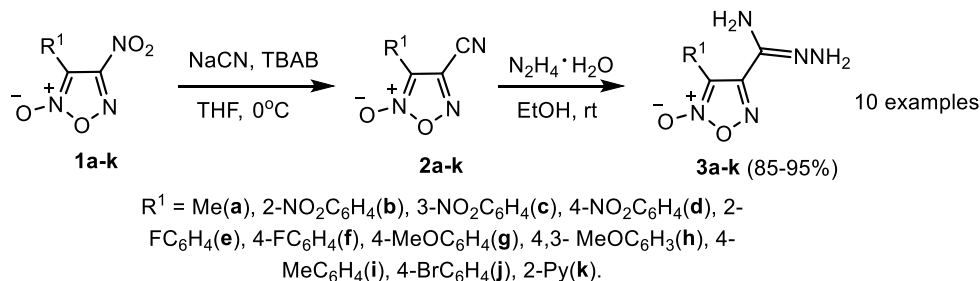
Д. Д. Дегтярев, М. С. Полковниченко, А.А. Ларин, Л.Л. Ферштат

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

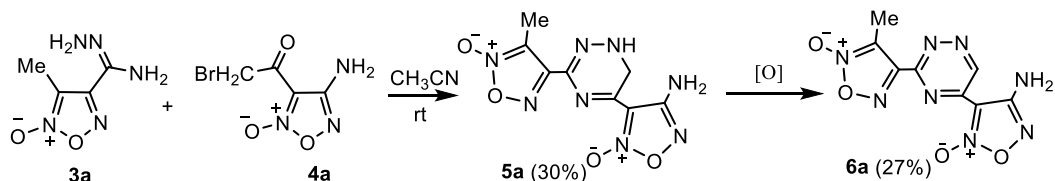
119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: daaaaanaaaacccc@mail.ru

В последнее десятилетие интерес исследователей стали привлекать полиазотные гетероциклические системы, включающие структурные фрагменты 1,2,4-триазина за счет перспективы создания на их основе новых функциональных материалов для органической электроники. Целью данной работы является разработка методов синтеза новых гетероциклических систем с 1,2,4-триазиновым мостиком на основе функциональных производных фуросана. Промежуточные результаты, полученные в ходе настоящего исследования:

1. Синтезирована целая серия фуросаниламидразонов **3a-k** с ароматическими заместителями у фуросанового цикла из доступных 4-нитрофуросанов **1a-k**, а также выделены и описаны, ранее не охарактеризованные соединения на их основе.



2. В результате оптимизации условий по получению дигидро-1,2,4-триазинов, заключающаяся в реакции циклоконденсации между амидразоном **3a** и (бромацетил)гетареном **4a** показано, что реакция протекает при комнатной температуре в ацетонитриле, а дальнейшее окисление промежуточного интермедиата **5a** позволило получить целевое соединение **6a**. В данный момент ведется работа по оптимизации условий окисления и выделения дигидро-1,2,4-триазинов “one-pot”.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 21-73-10109

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ

М. С. Деревянко, А. В. Кондратьев

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,

119049 Москва, Ленинский просп. 4. E-mail: maksim.derevyanko.96@mail.ru

В работе предложено усовершенствование «золь-гель» метода, заключающееся в добавлении яблочной кислоты для получения рентгеноаморфной структуры оксидов Al_2O_3 и Fe_2O_3 [1], которая далее исследуется методами калориметрии для получения температур перехода в кристаллическое состояние и измерения термодинамических свойств.

Соответствующие оксиды были получены как усовершенствованным золь-гель методом, так и термическим разложением нитратов алюминия и железа для сравнения и выявления различий, имеющих у продуктов этих двух реакций. Рентгенофазовый анализ показал, что полученные методом «золь-гель» соединения имеют действительно рентгеноаморфную структуру. Путем микрорентгеноструктурного анализа была доказана чистота соединений и проверен их химический состав. Было обнаружено, что рентгеноаморфная структура Al_2O_3 может быть получена при спекании при 650°C , а для Fe_2O_3 – может быть получена при спекании порядка 80°C .

Фазовые превращения в полученных оксидах были далее исследованы с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии. Для Al_2O_3 была получена температура перехода из аморфного состояния в кристаллическое (температура деаморфизации) около 800°C . Аналогичным образом для Fe_2O_3 было получено, что деаморфизация происходит при температуре порядка 170°C . Температура перехода зависит от скорости нагрева, что говорит о неравновесном характере превращения. Также определены тепловые эффекты, связанные с переходом из аморфного состояния в кристаллическое.

Дальнейшие исследования будут связаны с изучением термодинамических свойств полученных соединений, в частности теплоемкости и энтальпии рентгеноаморфных модификаций Al_2O_3 и Fe_2O_3 калориметрическими методами.

Список литературы:

1. Elliott S.R. Medium-range structural order in covalent amorphous solids. *Nature*. **1991**, 354 (6353), 445–452.

АНАЛИЗ ЭКСПРЕССИИ И ВНУТРИКЛЕТОЧНОЙ ЛОКАЛИЗАЦИИ ФАКТОРА ТРАНСКРИПЦИИ E2F1 В ПЕРИФЕРИЧЕСКОЙ НЕРВНОЙ СИСТЕМЕ МЛЕКОПИТАЮЩИХ И БЕСПОЗВОНОЧНЫХ ПОСЛЕ АКСОТОМИИ МЕТОДОМ ИММУНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ МИКРОСКОПИИ

В.А. Дзрян, С.В. Родькин, М.А. Питинова

Южный федеральный университет, лаборатория «Молекулярная нейробиология»

344090 Ростов-на-Дону, проспект Стачки 194/1. E-mail: dzreyan2016@mail.ru

Нейротравма – одна из основных причин инвалидности и смертности людей. Разработка специфических диагностических маркеров повреждения нервов, а также эффективных нейропротекторов требует более глубокого понимания клеточно-молекулярных механизмов нейродегенерации.

В данной работе методом иммунофлуоресцентной микроскопии впервые показана внутриклеточная локализация фактора транскрипции E2F1, одного из ключевых белков, определяющих судьбу клеток, на различных модельных объектах: в аксотомированных механорецепторных нейронах (MPN) и ганглиях вентральной нервной цепочки (ВНЦ) речного рака *Astacus Leptodactylus*, а также в ганглиях дорзальных корешков спинного мозга крысы (DRG, dorsal root ganglia) на ранних стадиях после аксотомии. Кроме того, показано в каких клетках, нейронах или клетках глии, экспрессируется данный белок. Кроличьи антитела против E2F1 млекопитающих, использованные в этой работе, распознают соответствующие эпитопы в гомологичном белке речного рака. Аксотомия вызывает сверхэкспрессию E2F1 уже через 4 часа и даже через 1 час после аксотомии MPN и ганглиев ВНЦ рака, а также DRG крысы. Интересно отметить, что E2F1 экспрессируется исключительно в нейронах, но не в глиальных клетках ганглиев DRG крыс и MPN рака.

Таким образом, мы изучили экспрессию E2F1 на трех моделях нейротравм у позвоночных и беспозвоночных. Было продемонстрировано, что E2F1 присутствует не только в нервной системе беспозвоночных, но и у ракообразных, что подтверждает консервативный характер этого белка. Наши новые данные с помощью иммунофлуоресцентной микроскопии показывают, что E2F1 может быть потенциальным биомаркером на ранних стадиях после нейротравмы, предполагая, что ингибиторы E2F1 могут быть рассмотрены для терапевтических подходов в этот период.

При поддержке гранта Минобрнауки РФ № 0852-2020-0028 и стипендии Президента РФ для молодых ученых.

ОЦЕНКА ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТИМОХИНОНА И ВОЗМОЖНОСТИ ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

К.А. Добони

*Обнинский институт атомной энергетики — филиал федерального государственного
автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный
исследовательский ядерный университет «МИФИ»*

249040 Обнинск, Студгородок, д.1. E-mail: kseniya.doboni@icloud.com

Тимохинон является одним из самых активных биологических компонентов эфирного масла черного тмина (*Nigella sativa*). Химически известен тимохинон, как 2-метил-5-изопропил-1,4-бензохинон. Он является эффективным регулятором свободно-радикальных процессов в клетках, так как относится к группе эндогенных производных *пара*-бензохинонов, которые участвуют в переносе электронов в процессе клеточного дыхания. Именно эта отличительная особенность позволяет рассматривать тимохинон, как вещество, обладающее противовирусной, противоопухолевой и противовоспалительной активностью. Основным из фармакологических свойств тимохинона является -кардиопротекторное действие. Вторым по значимости свойством - является его направленное действие против *Helicobacter Pylori*. Оказывая угнетающее действие на бактерии, тимохинон может обеспечивать гастрозащитный эффект. Также было замечено, что тимохинон оказывает высокое гепатопротекторное действие.

Однако, учитывая все преимущества фармакологических свойств тимохинона, его фармацевтическая разработка на сегодняшний день становится важной задачей и создает определенные проблемы в открытии и разработке лекарств на его основе. Из-за сильной липофильности, ограниченной биодоступности и светочувствительности необходимы новые способы получения и хранения соединения. Основным препятствием в разработке лекарственных средств на основе тимохинона является невозможность использовать препарат в обычной лекарственной форме, такой как таблетка или капсула, так как у вещества наблюдается слабая водная растворимость, а также не известная токсичность из-за его мощного действия. Поэтому создание новых технологий для получения тимохинона помогут преодолеть барьер в фармацевтическом развитии и улучшить его биодоступность без ущерба для эффективности и безопасности.

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ СУЛЬФОНИЛИРОВАНИЕ ВИНИЛАЗИДОВ С ОБРАЗОВАНИЕМ ЕНАМИНОСУЛЬФОНОВ

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

В последние годы методы окислительного сочетания находят широкое применение для формирования связей углерод-сера и сера-гетероатом. Особое внимание заслуживают процессы окислительного сульфонилирования, поскольку продукты, содержащие сульфонильный фрагмент, являются потенциально биологически активными. Важными интермедиатами в процессах окислительного сульфонилирования выступают сульфонильные радикалы, источниками которых зачастую являются сульфонилгидразиды и соли сульфоновых кислот [1].

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



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

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

Список литературы:

1. Terent'ev, A.O.; Mulina, O.M.; Ilovaisky, A.I.; Parshin, V.D. *Adv.Synth.Catal.*, **2020**, 362, 4579

СИНТЕЗ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СОЛЕЙ БУНТЕ НА ОСНОВЕ 3-АМИНОТИЕНО[2,3-*b*]ПИРИДИНОВ

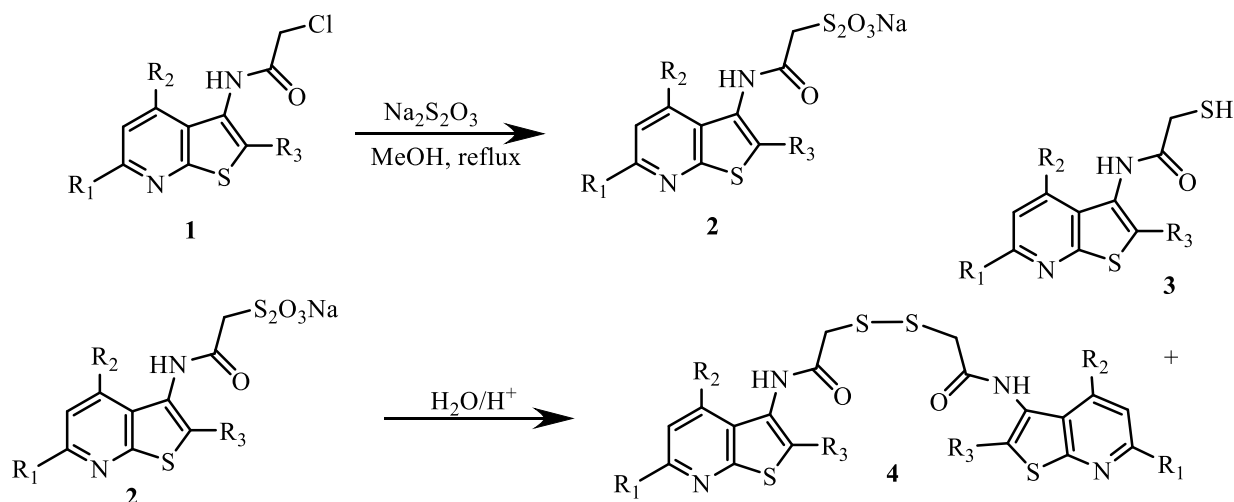
Дражин М.О., Лукина Д.Ю., Доценко В.В.

Кубанский государственный университет

350040 Краснодар, ул. Ставропольская 149. E-mail: vip.maxim99@mail.ru

Соли Бунте представляют собой простые в обращении кристаллические твердые вещества, и, как правило, практически не имеют запаха. Помимо того, что они используются в качестве «суррогатов серы», соли Бунте проявляют разнообразную биологическую активность, а также используются как комплексообразующие агенты и исходные соединения для синтеза наночастиц металлов.

Нами был получен ряд новых солей Бунте на основе тиено[2,3-*b*]пиридинов. Исходный 3-*N*-(хлорацетиламино)тиено[2,3-*b*]пиридин **1** получали хлорацетилированием доступных 3-аминотиенопиридинов в безводном толуоле. Соли Бунте **2** представляют собой бесцветные или бледножелтые кристаллические соединения, умеренно растворимые в воде и водном спирте. Строение соединений **2** подтверждено спектральными характеристиками.



Соединения **2** потенциально могут обладать биологической активностью и могут быть использованы в дальнейших органических синтезах (образование меркаптоацетамидов *in situ*). Для изучения реакционной способности соли Бунте были подвергнуты гидролизу в среде водной кислоты. Во всех случаях была получена смесь 3-(меркаптоацетиламино)тиено[2,3-*b*]пиридинов **3** с дисульфидами **4** в различных соотношениях.

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ 3,4-ДИАРИЛСУЛЬФОЛЕНОВ

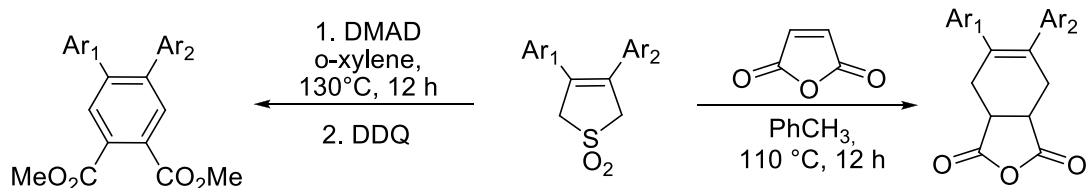
Е. А. Дрокин, О.В. Шурупова, С. А. Ржевский, М. А. Топчий, А. Ф. Асаченко

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 29. E-mail: edrokin@mail.ru

Сопряженные диены являются одними из наиболее важных прекурсоров в органическом синтезе, а также они играют важную роль в получении широкого спектра природных соединений. Ранее мы предложили эффективный и масштабируемый метод получения 3-арилсульфоленов по безлигандной реакции Хека сульфолена с тетрафторборатами диазония [1].

В работе была исследована возможность получения 3,4-диарил сульфоленов, эффективность метода была проверена на широком круге субстратов. Было показано, что 3,4-диарилсульфолены могут быть использованы в качестве синтонов 2,3-диарилбутадиенов в реакциях с различными диенофилами.



Термическая экструзия SO₂ из 3,4-диарилсульфоленов протекает с высоким выходом, а полученные 2,3-диарилбутадиены могут быть использованы в дальнейших превращениях без дополнительного выделения и очистки.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 19-73-10185).

Список литературы:

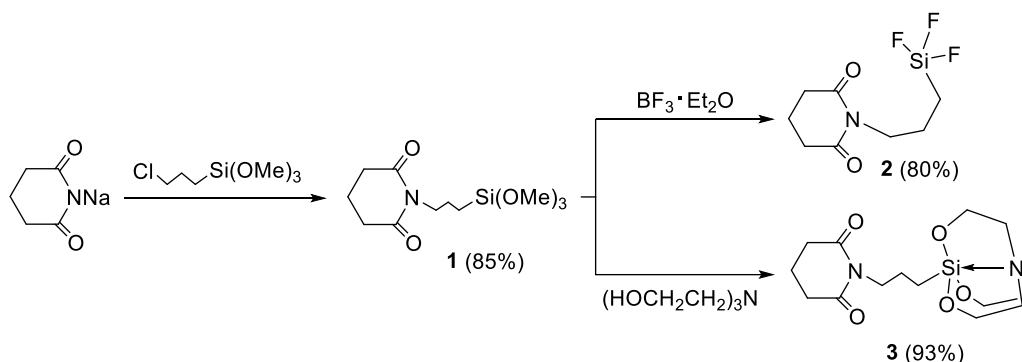
1. Rzhavskiy, S. A.; Bogachev, V. N.; Minaeva, L. I.; Sterligov, G. K.; Nechaev, M. S.; Topchiy, M. A.; Asachenko, A. F. *Mendeleev Commun.* **2021**, 31, 548-549.

НОВЫЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ПИПЕРИДИН-2,6-ДИОНА

Ю. И. Болгова, А. И. Емельянов, О. М. Трофимова, Е. А. Гребнева,
Т. Н. Бородина, А. С. Поздняков

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН
664033 Иркутск, ул. Фаворского 1. E-mail: emelyanov@iriioch.irk.ru

Производные пиперидин-2,6-диона обладают терапевтической активностью, входят в состав антибиотиков, применяются как иммуномодуляторы, ингибиторы гематологических или онкологических заболеваний. С целью создания новых типов биологически активных веществ, нами синтезированы ранее неизвестные кремнийорганические производные пиперидин-2,6-диона **1–3**, в которых гетероциклический фрагмент связан с кремнийорганическим заместителем углеводородным мостиком $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$.



В молекуле **3** атом кремния пентакоординирован. Введение силатранилпропильного фрагмента приводит к уменьшению величины валентных углов имидного цикла на $2-3^\circ$ по сравнению с таковыми в молекуле незамещенного пиперидин-2,6-диона, в то время как длина эндоциклических связей практически не изменяется.

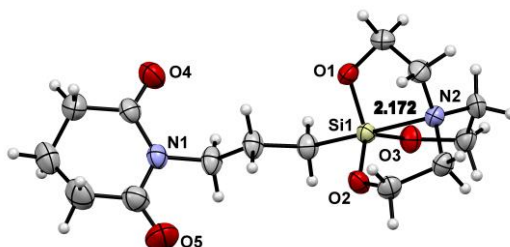


Рис. Молекулярная структура 1-[3-(2,9,10-триокса-6-аза-1-силабицикло[4.3.3]додек-1-ил)пропил]пиперидин-2,6-диона (**3**) в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с вероятностью 50%.

Согласно программе PASS соединения **1–3** обладают потенциальной противоопухолевой активностью и могут быть перспективны при лечении фобических расстройств.

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 2-ОКСИНДОЛА, ОБЛАДАЮЩИХ ГИПОТЕНЗИВНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Еремеев Р.О.,¹ Ефремов А.М.,¹ Безнос О.В.,² Чеснокова Н.Б.,² Лозинская Н.А.¹

¹ Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

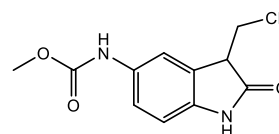
² НМИЦ глазных болезней имени Гельмгольца, Москва, Россия

roma.chem.dep@mail.ru

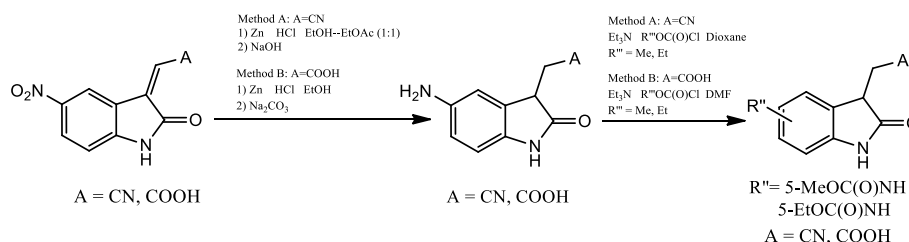
В медицине широко описано такое заболевание как глаукома, приводящее к необратимой слепоте. При глаукоме происходит повреждение зрительного нерва, причиной которого является повышение внутриглазного давления (ВГД).

В нашей лаборатории было показано, что производные 2-оксиндола способны понижать ВГД, что позволяет использовать их для терапии глаукомы [1].

В предыдущих исследованиях был отмечен (5-метоксикарбониламино-2-оксиндол-3-ил)ацетонитрил, показавший наибольшую активность на нормотензивных кроликах (Δ ВГД, % = 41 ± 7). Его эффект превышал эффект лекарственного средства для терапии глаукомы – тимолола (Δ ВГД, % = 13), который является препаратом сравнения. Однако получено это соединение с невысоким выходом с помощью 7-ми стадийного синтеза.



Таким образом, была разработана методика получения и выделения промежуточных аминов, а далее (метоксикарбониламино-2-оксиндол-3-ил)уксусных кислот и (метоксикарбониламино-2-оксиндол-3-ил)ацетонитрилов с хорошими выходами, без использования защитных групп и с меньшим количеством стадий (4 стадии).



Активность всех полученных соединений была изучена *in vivo* на нормотензивных кроликах совместно с НИИ Глазных Болезней им. Гельмгольца. Показано, что полученные соединения снижают ВГД до разницы в 10 мм. рт. ст. через 3 часа (Тимолол на 2,5 мм. рт. ст. через 3 часа).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект 20-03-00915)

Список литературы:

1. Zaryanova E V., Lozinskaya NA, Beznos O V., Volkova MS, Chesnokova NB, Zefirov NS. Oxindole-based intraocular pressure reducing agents // Bioorg Med Chem Lett. 2017; Vol. 27(16), P:3787-3793.

КОНТРОЛЬ МЕЖДУ 4 π - И 6 π - КАТИОННЫМИ ЦИКЛИЗАЦИЯМИ ПОЛЯРИЗОВАННЫХ ТРИАРИЛДИВИНИЛКЕТОНОВ

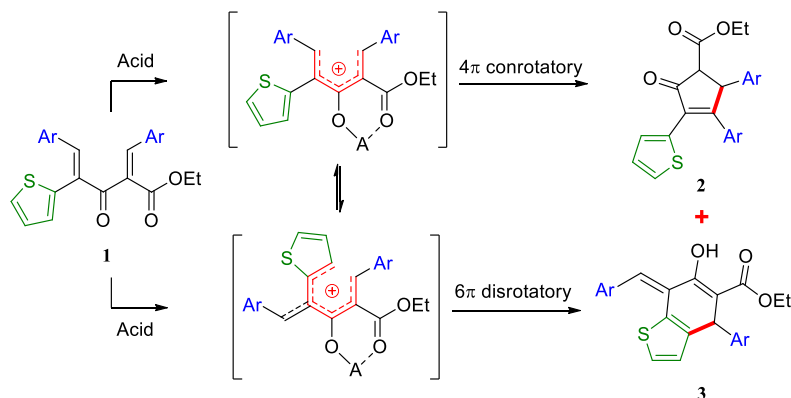
А. Е. Ерёмченко^{1,2}, А. В. Ядыков¹, В. З. Ширинян¹

¹Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского

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

E-mail: artem.19042003@mail.ru

Дивинилкетоны являются универсальными синтонами в органической химии, способные вступать в разные реакции, например, циклизация Назарова или присоединение по Михаэлю. Благодаря простоте синтеза широкой вариации структур они активно используются в органическом синтезе. Среди них весьма перспективными являются поляризованные дивинилкетоны, которые благодаря разделению заряда активно вступают в реакцию Назарова. Недавно исследованная нами циклизация поляризованных триарилдивинилкетонов показала, что в зависимости от ароматического заместителя при карбонильной группе реакция может протекать по двум альтернативным путям. В случае электронодефицитных заместителей реакция проходит с образованием продуктов ожидаемой 4 π циклизации Назарова, тогда как электроноизбыточные заместители способствуют протеканию 6 π - катионной электроциклизации. В отличие от бензольных производных, где циклизация дивинилкетонов проходила хемоселективно, реакция дивинилкетонов, содержащих тиафеновый заместитель при карбонильной группе **1** приводила к смеси продуктов **2** и **3**.



В данной работе проведено комплексное исследование, включая влияние природы растворителей и β -заместителей на процесс циклизации поляризованных тиафендивинилкетонов **1**. Проведенные DFT-расчёты показали, что энергия активации *син*-алкилирования ниже, чем у *анти*-алкилирования, что хорошо согласуется с принципом орбитальной симметрии Вудворда-Гоффмана и подтверждает гипотезу механизма 6 π -электроциклизации в образовании бензотиафенов **3**.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (18-13-00308П).

НОВЫЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ АРИЛЕНВИНИЛЕНОВ

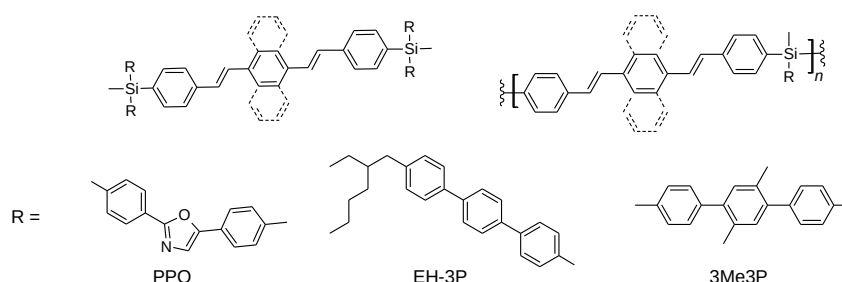
Е.А. Заборин, О.В. Борщёв, М.С. Скоротецкий, М.С. Полинская, Е.А. Свидченко, Н.М. Сурин,
С.А. Пономаренко

*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,
Москва, Россия*

E-mail: zaborin@ispm.ru

Органические люминофоры широко применяются в качестве активных материалов в органических светоизлучающих диодах (OLED), органических полевых транзисторах (OFET) и в других устройствах органической электроники [1-5].

Ранее были получены линейные кремнийорганические олигомеры на основе ариленвиниленов [6]. В данной работе разработали два подхода к синтезу разветвленных кремнийорганических наноструктурированных люминофоров (КНЛ) на основе ариленвиниленов в качестве акцепторных фрагментов и различными донорными фрагментами. Также были получены полимеры, содержащие аналогичные хромофорные фрагменты.



Структура полученных соединений была подтверждена ¹H и ¹³C ЯМР спектроскопией. Термостабильность новых материалов определена методами ДСК и ТГА. Анализ оптических свойств синтезированных соединений подтвердил наличие эффективного внутримолекулярного переноса энергии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-29-17006.

Список литературы:

1. M.S. Skorotetcky, et al., *Dyes and Pigments*. **2018**, 155, 284.
2. S.A. Ponomarenko, et al. *Scientific Reports* **2014**, 4, 6549.
3. .N. Luponosov, et al. *Organic Photonics and Photovoltaics*, **2015**, 3(1),
4. T.Yu. Starikova, et al. *J. Mater. Chem. C*, **2016**, 4, 4699-4708.
5. S.A. Ponomarenko, et al. *Journal of Materials Chemistry C*, **2019**, 7 (46).
6. Pyatakov, D. A., et al, S. A. *Russian Journal of Organic Chemistry*. **2019**, 10 (55), 1619–1626.

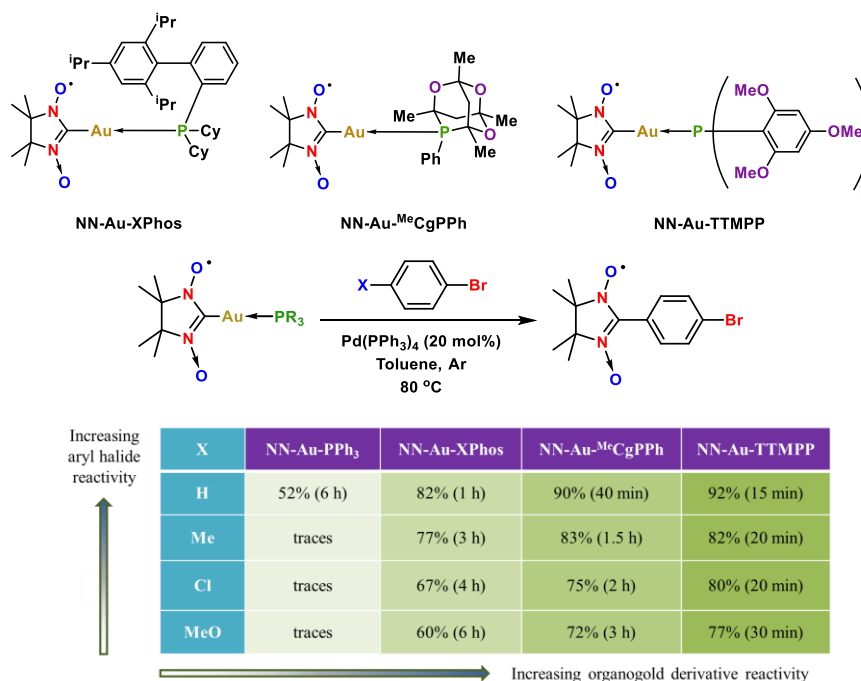
ЗОЛОТООРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ НИТРОНИЛНИТРОКСИЛА, ЭФФЕКТИВНЫЕ В Pd(0)- КАТАЛИЗИРУЕМЫХ РЕАКЦИЯХ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ С АРИЛБРОМИДАМИ

И. А. Заякин, Е. В. Третьяков

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Золотоорганические производные нитронилнитроксила (NN-Au-PR₃) – уникальные по своим электронным и химическим свойствам парамагнитные соединения, устойчивые как в твердой фазе, так и в растворе. Показано, что с арилиодидами NN-Au-PPh₃ способен вступать в Pd(0)-катализируемые реакции кросс-сочетания с образованием арил(гетарил)замещенных нитронилнитроксилов. Вместе с тем, с арилбромидами NN-Au-PPh₃ практически не реагирует [1, 2]. В ходе систематического поиска получены и полностью охарактеризованы новые производные NN-Au-PR₃ (PR₃ = XPhos, ^{Me}CgPPh, TTMPP), демонстрирующие высокую эффективность в реакциях кросс-сочетания с арил- и гетарилбромидами, что открывает ранее недоступные возможности в синтезе функционально-замещенных нитроксилов и высокоспиновых органических систем.



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

Список литературы:

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

СИНТЕЗ 4-АРИЛСТИРОЛОВ В УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОЙ АКТИВАЦИИ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

М. Зен Еддин^{a,б}, М.Г. Первова^a, Е.Ф. Жилина^б, К.А. Чистяков^б, Е.В. Вербицкий^{a,б*},

Г.Л. Русинов^{a,б}, В.Н. Чарушин^{a, б}

^aИнститут органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН,

Российская Федерация, 620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22 / Академическая, 20

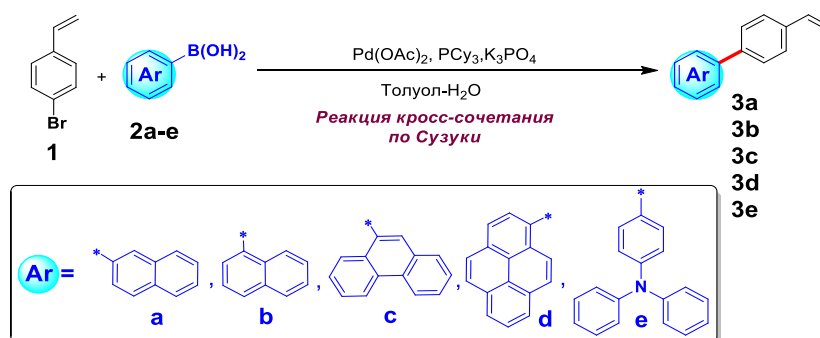
^бУральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,

Российская Федерация, 620002, ул. Мира, 19.

E-mail: zeneddin@urfu.ru

4-Арилстиролы являются важными мономерами, представляющими значительный интерес для создания полимерных светоизлучающих [1] и зарядотранспортных материалов, используемых для получения светодиодов, органических транзисторов и других фотовольтаических устройств. В связи с этим, разработка эффективных методов синтеза 4-арилстиролов привлекает значительное внимание синтетиков.

Реакция кросс-сочетания по Сузуки-Мияура является одним из наиболее привлекательных методов получения подобного рода соединений, поскольку стирилбромид, а также арилборные кислоты являются доступными и удобными синтонами.



В работе показана возможность синтеза ряда 4-арилзамещенных стиролов путем кросс-сочетания по Сузуки-Мияура в условиях ее промотирования микроволновым излучением. Оптимизированы условия синтеза соединения **3a**, препаративный выход которого достигает 90%. Исследованы фотофизические свойства получаемых веществ, обнаружена флуоресценция с высокими квантовыми выходами (до 0,90) для соединений **3b,e**, что делает их перспективными мономерами для синтеза полимеров, которые могут найти применение в качестве фотовольтаических и сенсорных материалов.

Список литературы:

1. Chuang, C.-N.; Chuang, H.-J.; Wang, Y.-X.; Chen, S.-H.; Huang, J.-J.; Leung, M.-K.; Hsieh, K.-H. *Polymer*. **2012**, 53, 4983-4992.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НОВЫХ ХИРАЛЬНЫХ 1,4,2-ОКСАЗАФОСФОРИНАНОВ

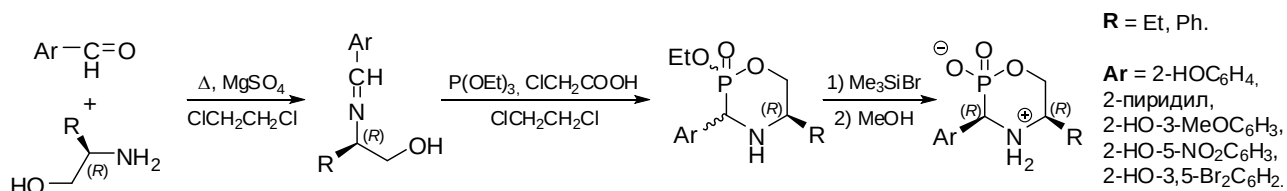
Зиннатуллин Р.Г., Никитина К.А., Бадеева Е.К., Ившин К.А.,

Катаева О.Н., Метлушка К.Е.

ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН

420088 Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8. E-mail: ZRuzal94@mail.ru

α -Аминофосфоновые кислоты – изостерические аналоги α -аминокарбоновых кислот, играющих ключевую роль в жизнедеятельности всех белковых организмов. Этот класс соединений, на протяжении достаточно длительного времени, привлекает к себе пристальное внимание. К настоящему времени получено большое количество разнообразных ациклических α -аминофосфоновых кислот, проявляющих широкий спектр биологической активности [1]. Однако, не менее интересные гетероциклы, содержащие фосфовую группу, описаны в гораздо меньшей степени. 1,4,2-Оксазафосфоринаны – фосфорсодержащие гетероциклические соединения, представляющие собой производные циклических шестичленных *N*-замещенных α -аминофосфоновых кислот. По этой причине, изучение закономерностей строения и разработка методов синтеза 1,4,2-оксазафосфоринанов, является принципиальной задачей. Кроме того, исходя из строения этих соединений, можно предположить перспективность их применения в органокатализе.



Было показано, что синтез 1,4,2-оксазафосфоринанов может быть осуществлён “one-pot”, включая стадии получения иминов, их фосфонилирование и последующее дезалкилирование P(O)OEt-фрагмента. Использование монохлоруксусной кислоты позволяет уменьшить количество побочных продуктов и получить оксазафосфоринаны с общим выходом 40-69% в виде одного диастереомера [2]. Таким образом, нами были синтезированы новые 1,4,2-оксазафосфоринаны разнообразного строения, представляющие интерес в качестве потенциальных органокатализаторов и биологически активных соединений.

Список литературы:

- Orsini, F.; Sello, G.; Sisti, M. *Curr. Med. Chem.* **2010**, *17*, 264.
- Zinnatullin, R. G.; Nikitina, K. A.; Badeeva, E. K.; Metlushka, K. E. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2021**, *70*, 1383.

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ЦИКЛИЗАЦИИ *D,L*-1,4-ДИАРИЛ-2,3-ДИВИНИЛ-1,4-БУТАНДИОЛОВ

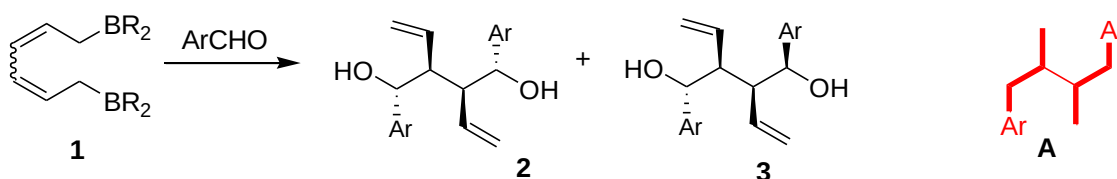
М. И. Зуев, М. Е. Гурский, С.В. Баранин, Ю. Н. Бубнов

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской Академии наук

bor@ioc.ac.ru

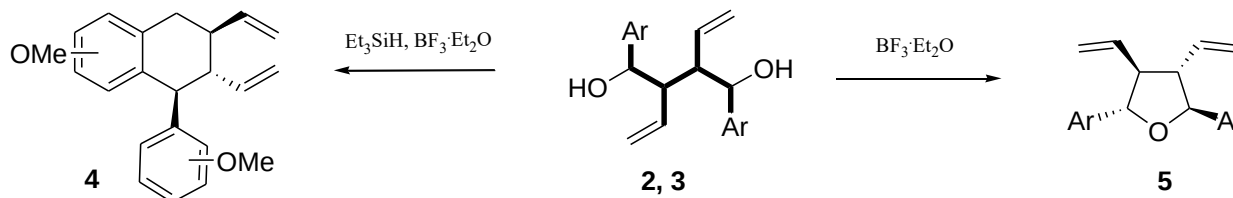
β,γ -Непредельные соединения бора, содержащие два бор-аллильных фрагмента в молекуле, имеют большой синтетический потенциал, поскольку позволяют наращивать углеродную цепь с двух сторон. Так, двойное аллилборирование симметричных кетонов 1,6-бис(диалкилборил)-2,4-гексадиеном (**1**) осуществляется регио- и стереоселективно, и приводит исключительно к *d,l*-диастереомерам соответствующих 2,3-дивинил-замещенных 1,4-диолов, причем в процессе реакции формируется сразу четыре асимметрических центра [1].

Схема 1.



Из Схемы 1 видно, что продукты аллилборирования **2** и **3** содержат в молекуле два арилпропановых фрагмента, связанных по β -атому боковой цепи (A), являющиеся основными структурными фрагментами лигнанов всех типов. На основе диолов **2** и **3** разработан удобный метод синтеза прекурсоров лигнанов арилтетралинового (**4**) и 2,5-диарилтетрагидрофуранового (**5**) рядов (схема 2).

Схема 2.



Лигнаны – один из основных классов фитоэстрогенов, продуцируемых многими растениями, обладающие широким спектром биологической активности [2].

1. A.N. Anfimov, S.Yu. Erdyakov, M.E. Gurskii, A.V. Ignatenko, K.A. Lyssenko, Yu.N. Bubnov *Mend. Comm.*, **2011**, 21, 1
2. D. C. Ayres and J. D. Loike, *Lignans: Chemical, Biological and Clinical Properties*, Cambridge University Press, Cambridge, 1990.

СИНТЕЗ НОВЫХ ПОЛИЯДЕРНЫХ ГЕТЕРОСИСТЕМ НА ОСНОВЕ 5-R-3-НИТРО-2-ХЛОРПИРИДИНА

В. В. Иванова^{1,2}, М. А. Бастраков¹, А. М. Старосотников¹¹Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

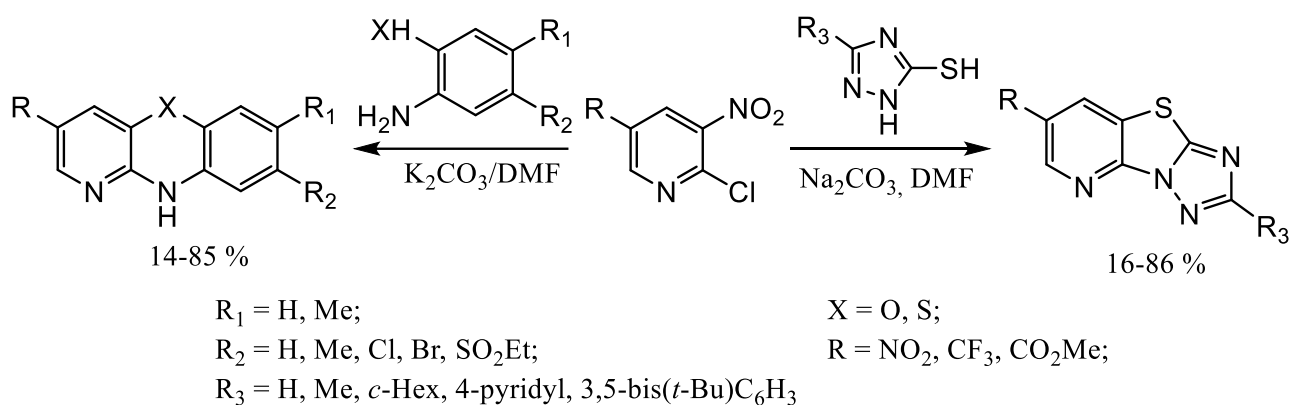
119991 Москва, Ленинский просп. 47

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

125047 Москва, Миусская площадь, д. 9. E-mail: ivvctr11@gmail.com

Конденсированные пиридины находят применение в качестве биологически активных веществ, фармацевтических препаратов, органических функциональных материалов [1,2]. Удобными предшественниками подобного рода систем представляются различные замещенные нитропиридины.

Нами разработан подход к синтезу новых конденсированных производных пиридина на основе 5-R-3-нитро-2-хлорпиридинов. Он основан на реакции ряда 5-замещенных 3-нитро-2-хлорпиридинов с S,N- и O,N-бинуклеофилами в присутствии основания. На первом этапе происходит замещение подвижного атома хлора в молекуле пиридина. Далее осуществляется циклизация за счет внутримолекулярного замещения нитрогруппы. При взаимодействии с *o*-аминофенолами конечный продукт получается *one-pot*. Образование тиазоло[4,5-*b*]пиридинов, аннелированных с 1,2,4-триазолом, и пиридо[3,2-*b*][1,4]бензотиазинов протекает через перегруппировку Смайла N,S-типа.



Таким образом, нами разработаны методы синтеза новых представителей пиридо[3,2-*b*][1,4]бензоксазинов, пиридо[3,2-*b*][1,4]бензотиазинов и [1,2,4]триазоло[3,2-*b*]тиазоло[4,5-*b*]пиридинов с различными функциональными заместителями.

Список литературы:

1. Jończyk, J. *et. al. Molecules*. **2020**, 25, 2604.
2. Chaban, T. *et. al. Pharmacia*. **2019**, 66, 171.

СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЮЛОЛИДИНА С ПОМОЩЬЮ РЕАКЦИИ 1,5-ГИДРИДНОГО СДВИГА/ЦИКЛИЗАЦИИ

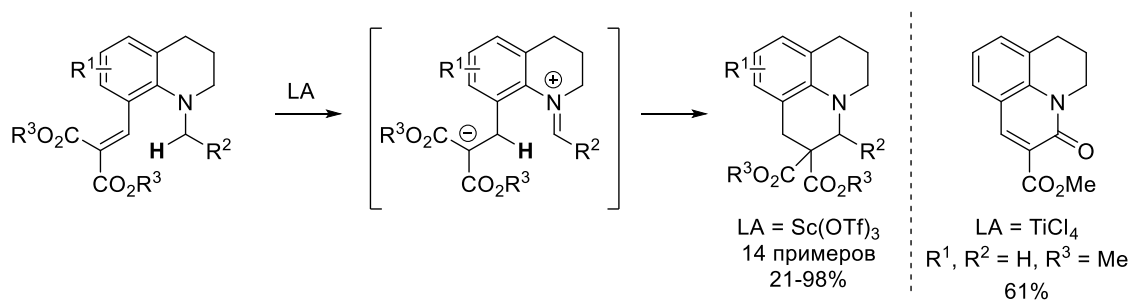
Широкова В.В.,^{1,2} Иконникова В.А.,^{1,2} Михайлов А.А.¹

¹ Институт биоорганической химии им. Академиков М. М. Шемякина и Ю. А. Овчинникова РАН. 117997, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 16/10.

² Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Высший химический колледж РАН. 125047, Москва, Миусская пл., 9.

E-mail: viktoria.a.ikonnikova@gmail.com

Исследование реакций C–H активации является одним из наиболее перспективных направлений современной органической химии. В настоящей работе исследовалась возможность C–H активации за счет 1,5-гидридного сдвига для построения гетероциклического скелета юлолидина – трициклического производного анилина. Несимметричные юлолидины интересны как фотопроводящие и флуоресцентные материалы, а также как перспективная платформа для создания новых биологически активных соединений. Использование реакции 1,5-гидридного сдвига/циклизации позволит получать такие соединения с высокой эффективностью в рамках редокс-нейтрального процесса.



В рамках поставленной задачи нами были разработаны несколько подходов для получения исходных производных тетрагидрохинолинов, оптимизированы условия их циклизации и получено 14 примеров замещенных юлолидинов с выходами 21-98%.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-10195).

Список литературы:

1. Shirokova, V. V.; Ikonnikova, V. A.; Solyev, P. N.; Lushpa, V. A.; Korlyukov, A. A.; Volodin, A. D.; Baleeva, N. S.; Baranov, M. S. Mikhaylov A. A. *Synthesis* **2021**, в печати. doi: 10.1055/a-1559-2728

СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ МОЛЕКУЛ НА ОСНОВЕ (5Z,9Z)-5,9-ИКОЗАДИЕНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И МОНОКАРБОНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КУРКУМИНА

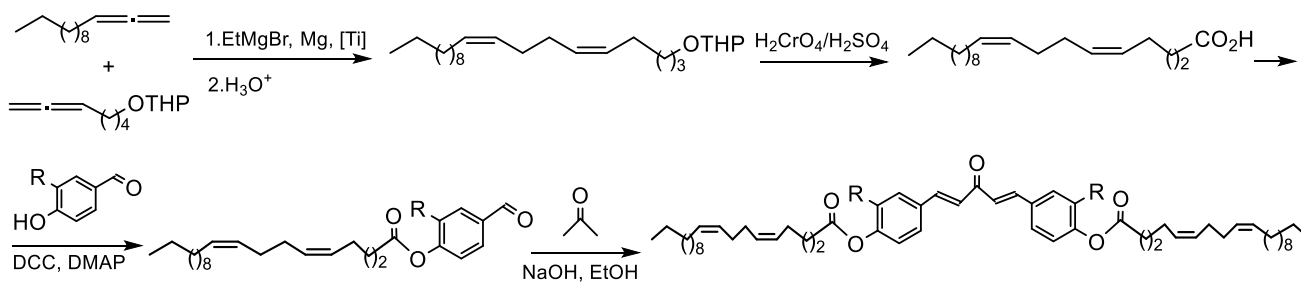
И.И. Исламов, С.Р. Шарафутдинова, В.А. Дьяконов, У.М. Джемилев

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

450075 Уфа, Октября просп. 141. E-mail: iislamovi@gmail.com

В последние годы, весьма привлекательным для химиков-синтетиков стал синтез гибридных соединений. Разработка гибридных молекул представляет собой стратегию получения новых молекул, которые содержат в структуре несколько фармакофорных групп известных биологически активных соединений.

В настоящей работе приведен пример синтеза ранее неизвестных конъюгатов полученных на основе C5-куркуминоидов и (5Z,9Z)-5,9-икозадиенкарбонической кислоты. Стереохимически чистая (5Z,9Z)-5,9-икозадиенкарбоническая кислота синтезирована в 3 стадии с применением оригинальной реакции каталитического кросс-цикломагнирования 1,2-диенов (реакции Джемилева) [1].



[Ti] = Cp_2TiCl_2

R = H, Br, OMe

Следует отметить, что и (5Z,9Z)-5,9-икозадиенкарбоническая кислота, и C5-куркуминоиды проявляют высокие противоопухолевые свойства [1,2], поэтому полученные конъюгаты представляют интерес в качестве новых потенциальных биологически активных молекул.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (МК-126.2021.1.3).

Список литературы:

1. D'yakonov V.A.; Makarov A.A.; Dzhemileva L.U.; Makarova E.Kh.; Khusnutdinova E.K.; Dzhemilev U.M. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 8401–8403.
2. Zhao C, Liu Z, Liang G. *Curr Pharm Des.* **2013**, 19(11), 2114-2135.

КЛАССИФИКАЦИЯ ЧАСТИЦ МИКРОПЛАСТИКА С ПРИМЕНЕНИЕМ МИКРОСКОПИИ ТЕМНОГО ПОЛЯ И ОСТАТОЧНОЙ НЕЙРОННОЙ СЕТИ

И. Р. Ишмухаметов, Р. Ф. Фахруллин, Г. И. Фахруллина

*Казанский (Приволжский) федеральный университет, НИЛ OpenLab «Бионанотехнологии»,
ул. Кремлевская, д. 18, Казань, Россия, 420008. E-mail: irishmukhametov@gmail.com*

Микро- и нанопластик, содержащийся в потребительских товарах и образующийся при разрушении больших фрагментов, является серьезной экологической проблемой во всем мире. Частицы микропластика за счет малых размеров способны аккумулироваться в тканях живых организмов, встраиваясь в пищевые цепи. Причем потенциал негативного воздействия может сильно варьироваться в зависимости от химического состава частиц и адсорбированных из внешней среды соединений. С целью детоксикации микропластика в тканях живых организмов могут быть использованы адсорбенты на основе естественных наноглин. Однако для высокопроизводительного анализа биораспределения микропластика требуется модернизация существующих подходов с применением систем интеллектуальной автоматизации. В данной работе разработан метод классификации пигментированных частиц микропластика в клетках млекопитающих с использованием усиленной темнопольной микроскопии (UTM) и остаточной нейронной сети (ResNet).

В качестве модели микропластика были использованы три типа пигментированных полистирольных частиц с диаметром один микромметр: синие, красные и бесцветные. Частицы были охарактеризованы с применением метода лазерной доплеровской анемометрии и УТМ, совмещенной с гиперспектральной визуализацией. Наборы данных для обучения и проверки нейронной сети, состоящие из снимков частиц в растворе и фибробластах человека были получены посредством УТМ. Сегментация снимков для выделения единичных частиц проведена с помощью программного обеспечения CellProfiler 4.0.5. Полученные данные использовались для обучения нейронной сети ResNet и ее оценки с использованием стандартных метрик качества (точность и F-мера).

Таким образом, была разработана методология для получения единообразных наборов данных частиц в растворе и биологических образцах и их последующей автоматизированной сегментации. При этом полученная модель нейронной сети классифицировала частицы микропластика, отличающиеся цветом с точностью не менее 85% в реалистичных экспериментальных условиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 21-73-00097).

МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ ФТАЛОЦИАНИНА НА ОСНОВЕ 4-(2/4)-ЦИКЛОГЕКСИЛФЕНОКСИ)ФТАЛОНИТРИЛОВ

Казарян К.Ю., Тихомирова Т.В., Ботнарь А.А., Вашурин А.С.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский,
д.7 Иваново, 153000 Россия, e-mail: kristina@kazaryan.su*

В данной работе представлены данные по синтезу и изучению спектральных свойств 4-(2/4)-циклогексилфенокси)фталонитрила, фталоцианина на его основе и металлокомплексов с цинком, магнием, эрбием и неодимом.

Одним из простых и эффективных методов получения фталоцианинов является нитрильный. В связи с этим на первом этапе работы были получены 4-(2-циклогексилфенокси) и 4-(4-циклогексилфенокси)фталонитрилы. Затем взаимодействием синтезированных фталонитрилов с ацетатами магния или цинка при температуре 185-190°C в присутствии мочевины синтезировали соответствующие металлокомплексы. Получение металлокомплексов f-элементов проводили кипячением 4-(2/4)-циклогексилфенокси)фталонитрила с ацетатом эрбия или неодима в *i*-амиловом спирте в присутствии ДБУ. В результате была получена смесь фталоцианинов, содержащая однопалубный и двухпалубный комплексы. Разделение и очистку синтезированных соединений проводили с привлечением колоночной хроматографии. Строение всех полученных соединений подтверждали MALDI-TOF масс-спектрометрией, ИК, ЯМР и электронной спектроскопией.

Полученные фталоцианины – порошкообразные вещества сине-зеленого цвета, обладающие хорошей растворимостью в органических растворителях (ацетон, хлороформ, ДМФА).

Изучены спектральные и люминесцентные свойства синтезированных фталоцианинов в органических растворителях. Показано влияние формы заместителя, природы металла и растворителя на положение основной полосы и характер спектра. Для сэндвичевых комплексов зафиксированы электронные спектры поглощения для нейтрально-радикальной и восстановленной форм, определены условия для перехода комплекса в ту или иную форму.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №17-73-20017) с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

МУЛЬТИКОМПОНЕНТНЫЙ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ СПИРО[БЕНЗОФУРАН-2'5-ПИРИМИДИНОВ]

В.М. Калашникова^{1,2}, Ю.Е. Рыжкова¹, М.Н. Элинсон¹

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

119991 Москва, Ленинский просп. 47.

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

125047, г. Москва, Миусская площадь 9. E-mail: p.varvara2001@gmail.com

Гетероциклические соединения занимают особое место в поиске современных лекарственных средств. Среди них выделены 50 «privileged medicinal scaffolds» для которых известны и широко изучены взаимодействия с различными биологическими мишенями.

Пиримидиновый скаффолд известен широким спектром биологической активности. Производные барбитуровой кислоты применяются в качестве анестетиков и противосудорожных средств, а также противоопухолевых препаратов, а спиробарбитураты являются ингибиторами ММП-13 и дигидрооротатдегидрогеназы.

В настоящем исследовании мы обнаружили новую электрохимически индуцированную мультикомпонентную трансформацию бензальдегидов **1a-j**, N,N'-диметилбарбитуровой кислоты и 1,3-циклогександионов **2a,b** в ранее неизвестные тетрагидро-2'H,4H-спиро[бензофуран-2'5-пиримидины] **3a-l** с выходами 62-76% (Схема 1). Электролиз протекает в спиртах в присутствии NaBr в режиме постоянного тока в бездиафрагменном электролизере, снабженном графитовым анодом и железным катодом.

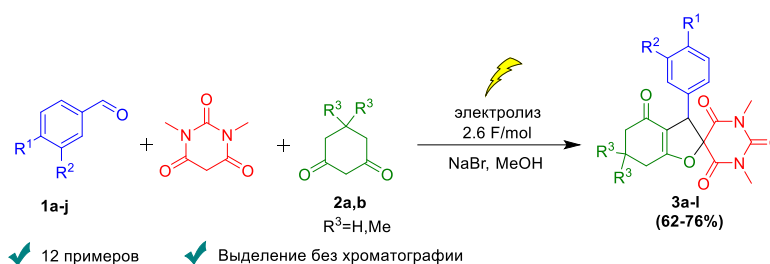


Схема 1. Электрокаталитическая мультикомпонентная трансформация бензальдегидов **1a-j**, N, N'-диметилбарбитуровой кислоты и 1,3-циклогександионов **2a,b**

При этом эффективном электрокаталитическом процессе используется простое оборудование, он прост в реализации, полученные соединения кристаллизуются непосредственно из реакционной смеси и выделение целевого вещества представляет собой простую фильтрацию. Таким образом, этот эффективный электрокаталитический метод перспективен для использования в промышленности для получения биологически активных структур.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-29-08013.

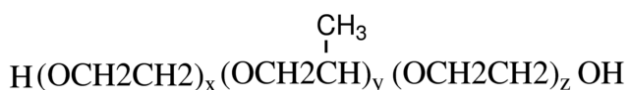
ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ТРАНСПОРТНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ПЛЮРОНИКА F-127 ДЛЯ ДОСТАВКИ ГИДРОФОБНЫХ BODIPY ЛЮМИНИСЦЕНТНЫХ МАРКЕРОВ И ФДТ-АГЕНТОВ

В.А. Калинкина^{1,2}, Л.А. Антипа¹

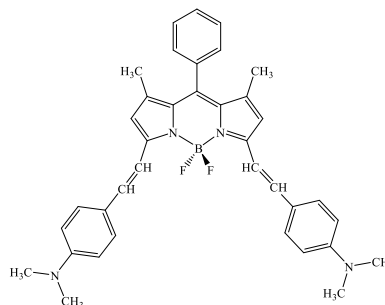
¹ Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново Россия

² Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
Email: vsokol37548@gmail.com

В настоящее время особый интерес представляют борфторидные комплексы дипирролилметенов (BODIPY), обладающие интенсивным поглощением и флуоресценцией в области «фототерапевтического окна». Биосовместимость BODIPY люминофоров обуславливает возможность их применения в качестве биомаркеров и молекулярных зондов. Но, как и для большинства других органических красителей, для них характерны высокая гидрофобность и склонность к агрегации в средах с высоким содержанием воды. Известно, что для повышения водорастворимости биоактивных соединений часто используют плуроники, способные в растворах к самосборке в мицеллы различной морфологии и образованию стабильных супрамолекулярных ассоциатов с красителями.



Структура плуроника



Диаминостирилзамещенный BODIPY

В связи с этим, цель исследования заключалась в изучении взаимодействий с биосовместимым плуроником F-127 молекул диаминостирильного BODIPY красителя, эффективно поглощающего ($\lambda_{\text{полг}} = 682\div 714$ нм) и излучающего ($\lambda_{\text{фл}} = 710\div 786$ нм) в растворах органических растворителей в красной области спектра. Подобраны методики солюбилизации и получены стабильные водные и водно-органические (с большим избытком воды) мицеллярные дисперсные системы. Изучено влияние компонентного состава мицеллярного раствора на спектральные свойства и солюбилизацию красителя плуроником. Подобраны оптимальные условия для управления процессами агрегации BODIPY люминофора. Исследовано распределение мицелл по размерам в растворе с различным содержанием плуроника. Изучается влияние pH водной среды на стабильность систем и спектральные свойства красителя.

РЕАКЦИИ β -(ФУРАН-2-ИЛ)АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА С АРЕНАМИ В СУПЕРКИСЛОТЕ $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$.

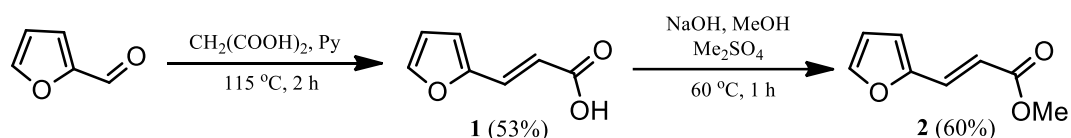
Каляев М.В., Борисова М.А., Рябухин Д.С., Васильев А.В.
Студент, 3 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет

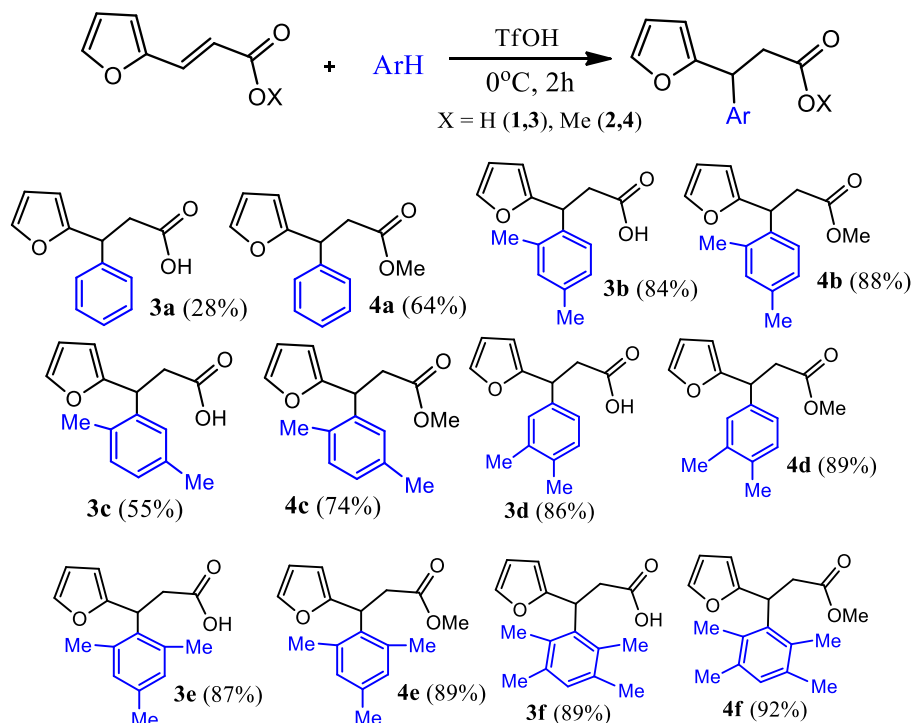
Санкт-Петербург, Россия E-mail: kalyaev2017@yandex.ru

Фурфурол и другие фурановые производные, получаемые из природной возобновляемой биомассы, активно применяются в органическом синтезе. Разнообразная реакционная способность фурановых соединений позволяет использовать их для синтеза биологически активных препаратов, полимерных материалов и других продуктов.

В данной работе синтезированы из фурфурола – кислота **1** и ее метиловый эфир **2**.



Кислота **1** и ее метиловый эфир **2**, в реакциях аренами (бензол, о-, м-, п-ксилолы, мезитилен, дурол) под действием трифторметансульфоновой кислоты $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (TfOH) дают продукты гидроариллирования двойной связи углерод-углерод **3a-f**, **4a-f**.



Полученные соединения открывают новые возможности для синтеза фурановых производных.

Исследование выполнено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант РФФИ № 20-03-00074.

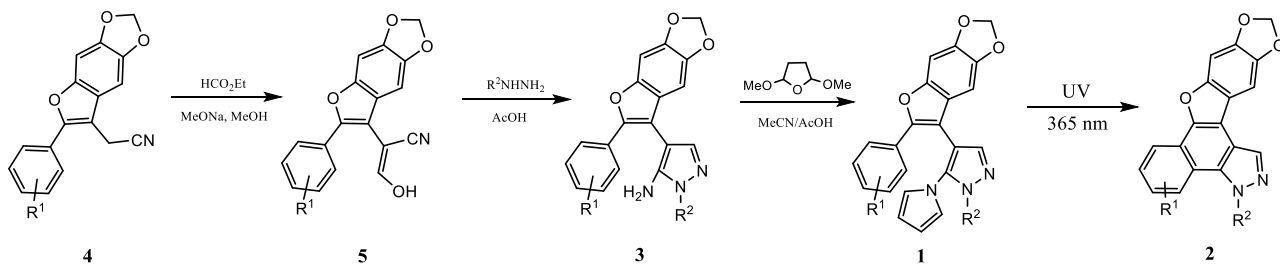
СИНТЕЗ БЕНЗОФУРО[3,2-*e*]БЕНЗО[*g*]ИНДАЗОЛОВ НА ОСНОВЕ ФОТОХИМИЧЕСКОЙ 6 π -ЭЛЕКТРОЦИКЛИЗАЦИИ ЗАМЕЩЕННЫХ 2-АРИЛФУРАНОВ

Т. Т. Карибов, Б. В. Личицкий, В. Г. Мелехина, А. Н. Комогорцев, М. М. Краюшкин

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: turan.k9657@gmail.com

Ранее нами был предложен общий метод синтеза замещенных нафто[1,2-*b*]бензофуранов на основе фотоциклизации 3-алкенил-2-арилфуранов [1]. В настоящем сообщении исследовано фотохимическое поведение 2-арилфуранов **1**, содержащих пирролилпиразольный фрагмент в положении 3. Было показано, что при УФ-облучении соединений **1** первоначально протекает 6 π -электроциклизация 1,3,5-гексатриеновой системы. Последующее отщепление молекулы пиррола приводит с высоким выходом к образованию бензофуоро[3,2-*e*]бензо[*g*]индазолов **2**.



Следует подчеркнуть, что УФ-облучение исходных аминопиразолов **3** не приводит к образованию фотопродуктов **2**. Было показано, что ключевую роль в рассматриваемом процессе играет превращение аминопиразолов **3** в пирролилпиразолы **1**. Такая направленная модификация аминогруппы в соединениях **3** обеспечивает возможность протекания фотоциклизации. При этом легкость элиминирования молекулы пиррола способствует ароматизации центрального бензольного кольца на заключительной стадии процесса.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 18-13-00308-П.

Список литературы:

1. B. V. Lichitsky, T. T. Karibov, V. G. Melekhina, A. N. Komogortsev, A. N. Fakhrutdinov, M. E. Minyaev, M. M. Krayushkin. «General approach to substituted naphtho[1,2-*b*]benzofurans via photochemical 6 π -electrocyclization of benzofuranyl containing cinnamionitriles», // *Tetrahedron*. – 2021. – V. 90. – 132207.

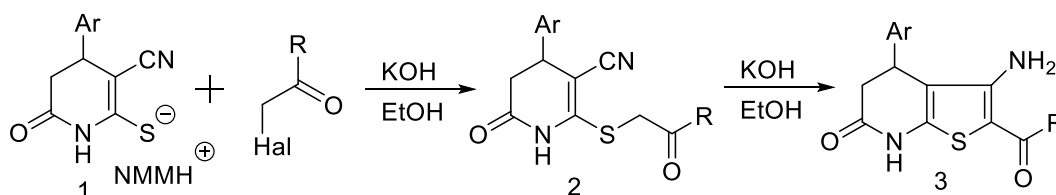
СИНТЕЗ И РЕАКЦИИ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 4,5,6,7-ТЕТРАГИДРОТИЕНО[2,3-*b*]ПИРИДИНА.

Н.А. Катyshkov, П.Г. Дахно, А.Г. Левченко, Д.Д. Гузь, В.В. Доценко

Кубанский государственный университет,

350040 Краснодар, ул. Ставропольская 149. E-mail: n.katyshkov@yandex.ru

Химия производных тиено[2,3-*b*]пиридина интенсивно развивается с середины XX в. Интерес к тиенопиридинам преимущественно обусловлен широким спектром их важных свойств: среди соединений данного класса обнаружено множество биологически активных соединений. Мы решили получить новые производные тиено[2,3-*b*]пиридина.



Среди множества вариантов синтеза данных соединений наиболее популярен и доступен подход S-алкилирования Тиолатов **(1)** алкилирующими агентами с акцепторной группой в альфа-положении и последующей циклизацией интермедиатов по Торпу-Циглеру. Построение тиенопиридиновой системы, как правило, происходит в одnoreакторном синтезе без выделения промежуточных соединений. Так же важную роль играет температура реакции и основность катализатора. В моем исследовании в качестве растворителя спирт, основным катализатором у меня был раствор KOH-10% и синтезы проводились в температурном интервале от 60-70 градусов.

Был получен ряд производных тиено[2,3-*b*]пиридина, а так же удалось выделить линейную структуру.

Строение данных соединений было доказано методом ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Список литературы:

1. В. В. Доценко, Д. С. Бурый, Д. Ю. Лукина, С. Г. Кривоколысков. Последние достижения в химии тиено[2,3-*b*]пиридинов. Часть 1. Методы синтеза тиено[2,3-*b*]пиридинов. // Известия Академии наук. Серия химическая, 2020, № 10

2-ИМИНОТИАЗОЛИН–ТИЕНО[2,3-*b*]ПИРИДИНОВЫЕ ГИБРИДЫ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

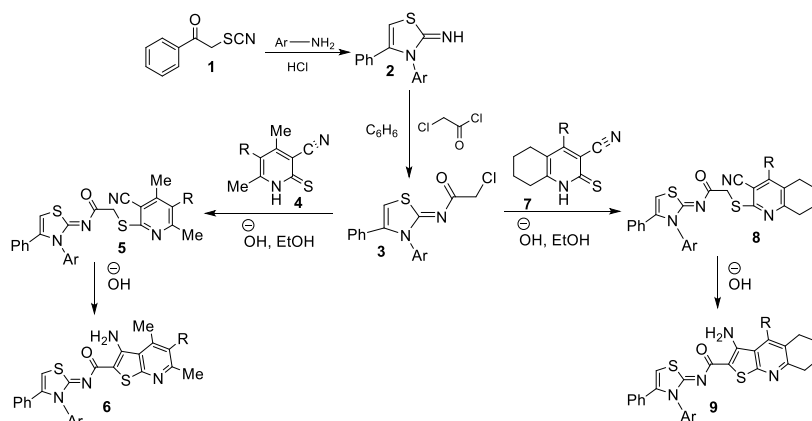
В.К. Киндоп, А.В. Беспалов, В.В. Доценко

Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

E-mail: Slavakindop@mail.ru

Исходя из легкодоступного альфа-роданокетона **1**, нами были синтезированы иминотиазолины **2** и новые N-(хлорацетил)иминотиазолины **3**. Хлорацетамиды в дальнейшем вводились в реакцию с различными 3-цианопиридин-2(1*H*)-тионами (структуры **4** и **7**) в присутствии оснований. В результате нами были получены ранее не описанные в литературе продукты S-алкилирования (пиридины **5** и **8**) с высокими выходами (85-96%).

Добавление второго эквивалента основания с последующим легким нагреванием реакционной смеси приводит к циклизации соединений **5** и **8** по Торпу-Циглеру, что ведет к образованию ранее не описанных [1,2] гибридных молекул, сочетающих в своей структуре фармакофорные субъединицы тиено[2,3-*b*]пиридина и 2-иминотиазолина (молекулы **6** и **9**). Мы предполагаем, что наличие двух фрагментов может повышать фармакологический потенциал гибридных молекул; введение фармакофорного тиено[2,3-*b*]пиридинового фрагмента создает дополнительные возможности для структурной модификации. Строение полученных соединений подтверждено данными ЯМР спектроскопии, ИК-спектрофотометрии и рентгеноструктурного анализа.



Литература

1. Litvinov, V.P., Dotsenko, V.V., Krivokolysko, S.G. Thienopyridines: synthesis, properties, and biological activity // Russian chemical bulletin. 2005, №4 (54). p. 864–904.
2. Litvinov, V.P., Dotsenko, V.V., Krivokolysko, S.G. The chemistry of thienopyridines // Advances in heterocyclic chemistry. 2007, №93. p. 117–178.

СЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ 3,4-ДИАРИЛ-5-НЕЗАМЕЩЕННЫХ ИЗОКСАЗОЛОВ И ИХ АНТИТУБУЛИНОВАЯ АКТИВНОСТЬ

И.А. Коблов ^{a,b}, А.С. Максименко ^a, В.П. Кислый ^a, В.В. Семёнов ^a

^a Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

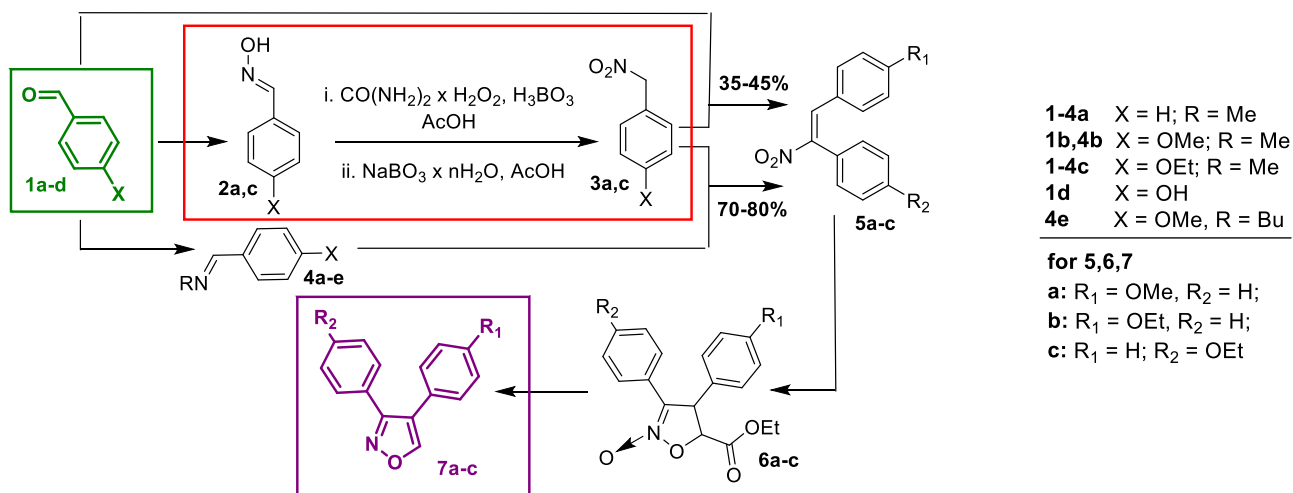
119991 Москва, Ленинский просп. 47.

^b ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

125047, Москва, Миусская пл., 9. E-mail: koblov.nacl@yandex.ru

3,4-Диарил-изоксазолы являются перспективными противоопухолевыми анти tubулиновыми препаратами. Целью настоящей работы являлся разработка пути селективного синтеза 3,4-дирил-5-незамещенных изоксазолов **7** на основе доступных экстрактов масел различных культурных растений.

Для получения изоксазолов **7** был использован путь синтеза, включающий в себя 7 стадий от альдегидов **1**, не требующих специфических условий или сложного оборудования. Использование оснований Шиффа **4** вместо альдегидов **1** позволило почти в два раза увеличить выход нитrostильбенов **5**, а также сделало возможным введение электронодонорных заместителей в 3-е положение изоксазолов **7** для получения более широкого спектра соединений. При окислении оксимов **2** в арилнитрометаны **3** были использованы две окислительные системы – перборат натрия и гидроперит – что позволило выбрать оптимальные условия окисления для получения высокого выхода продукта.



В ходе биологических испытаний было установлено, что наиболее активный изоксазол **7a** проявляет анти tubулиновую активность в наномольных концентрациях, ряд структур активны в микромолярных концентрациях. Полученные биологические данные позволяют сделать вывод о целесообразности продолжения направленной модификации структур в ряду 3,4-диарилизоксазолов.

НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ 1,3,4-ТИАДИАЗОЛ-2-АМИНА

Т.С. Коковина^{1,2}, С.Я. Гадамский²

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

²Институт проблем химической физики РАН

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

E-mail: kota6711@yandex.ru

1,3,4-тиадиазолы и их производные применяют в различных областях агрохимии, фармацевтики и фотовольтаики. Существуют способы получения производных 1,3,4-тиадиазолов, основанных на циклоконденсации карбоновых кислот (и их производных) и тиосемикарбазида в кислой среде, но большинство из них подразумевают многостадийные синтезы с дорогостоящими реагентами. В данной работе впервые была показана реакция карбоновой кислоты с тиосемикарбазидом в PPE в мягких условиях (температура кипения хлороформа).

В качестве первоначального объекта исследования была взята реакция бензойной кислоты с тиосемикарбазидом в условиях, описанных в работе [1]. Полученные образцы были исследованы методами ИК- (Bruker ALFA), масс-спектропии (Finnigan MAT INCOS 50) и ядерного магнитного резонанса (Bruker DRX-500). При подборе условий было определено, что для реакции необходимо использовать как минимум 20 г PPE на 0,01 моль исходных реагентов, при увеличении PPE выход увеличивается.

При апробации метода синтеза на примере гидрокоричной кислоты в целевом продукте была обнаружена примесь. По результатам анализа ЯМР Н1 спектра выявлено, что полученный продукт реакции представляет собой смесь двух соединений, которая после обработки кипящим раствором соляной кислоты полностью переходит в целевое соединение [1]. На основании этих данных был сделан вывод, что реакция протекает двухстадийно, через промежуточное образование ацилированной формы тиосемикарбазида с последующей циклизацией до целевого тиадиазола (схема 1).

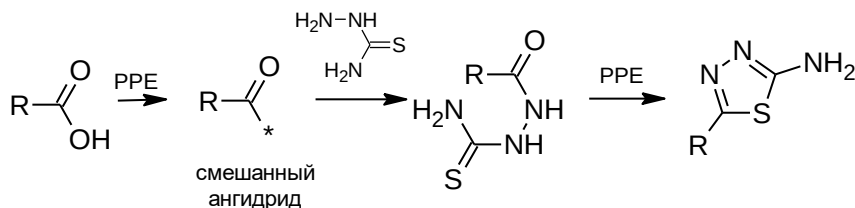


Схема 1.

Список литературы:

1. S.I. Farooqi, N. Arshad, P.A. Channar et.al., J. of Photochem. and Photobiology 2018, 189, 104

ПРИСОЕДИНЕНИЕ МАЛОНОВОГО ЭФИРА К *IN SITU* ГЕНЕРИРУЕМЫМ АЗОАЛКЕНАМ

А. О. Кокуев^{1,2}, А. Ю. Сухоруков^{1,2}

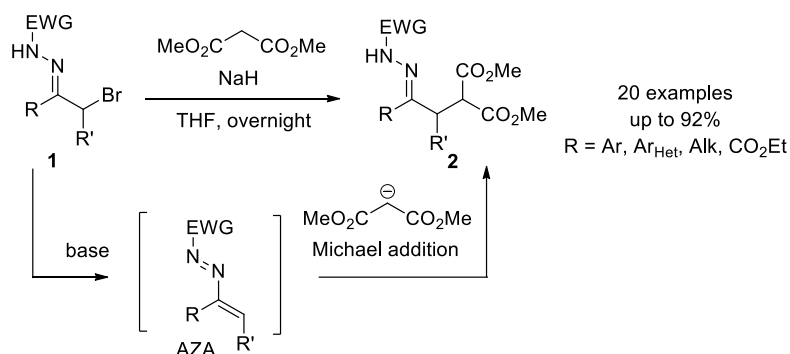
¹ Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

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

125047 Москва, Миусская площадь 9.

Использование синтонов, обладающих обращенной полярностью по отношению к классическим енолятам является удобной стратегией синтеза α -замещенных кетонов и иминов. Среди многочисленных подобных соединений азоалкенам уделялось повышенное внимание по причине их высокой реакционной способности в качестве акцепторов Михаэля. Азоалкены в большинстве случаев крайне лабильны, генерируются *in situ* из α -галозамещенных гидразонов и сразу же используются в реакциях с нуклеофилами. Хотя реакции β -дикарбонильных соединений с азоалкенами уже были описаны ранее, сопряженное присоединение малоновых эфиров оставалось недостаточно изученным, в литературе отсутствовали эффективные методы осуществления этого превращения.



Нами было показано, что использование сильных оснований, таких как NaH, позволяет достичь хемоселективного присоединения малоновых эфиров к азоалкенам, генерируемым *in situ* из α -бром или α -хлоргидразонов [1]. Разработанная методика хорошо применима к α -галогенгидразонам, полученным как из алифатических, так и ароматических кетонов. Был продемонстрирован синтетический потенциал полученных β -гидразоноалкилмалонатов в качестве удобных прекурсоров пяти и шестичленных гетероциклов и 2-арилэтилмалонатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ (грант МД-1312.2020.3).

Список литературы:

1. Aleksandr O. Kokuev, Sema L. Ioffe, Alexey Yu. Sukhorukov, Tetrahedron Letters, 2021, 153414

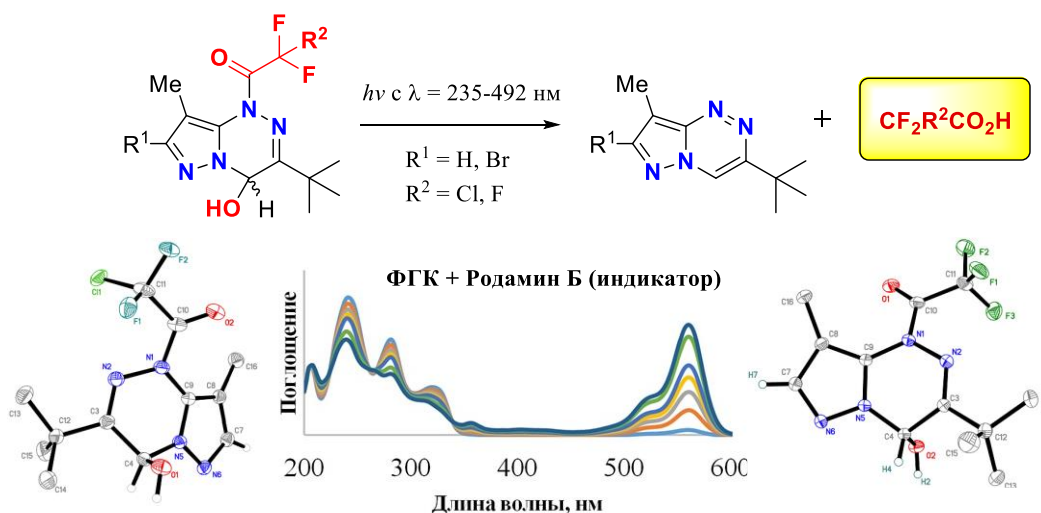
НОВЫЕ ФОТОГЕНЕРАТОРЫ КИСЛОТЫ НА ОСНОВЕ ДИФТОРАЦЕТИЛ-1,2,4-ТРИАЗИНОВ

Д. С. Колтун, С. М. Иванов

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Фотогенераторы кислоты (ФГК) представляют собой класс соединений, способных изменять pH среды при УФ-облучении [1]. ФГК различной структуры находят применение в качестве инициаторов катионной полимеризации виниловых мономеров, материалов для стоматологии. В продолжение исследований методов синтеза и химических свойств производных 1,2,4-триазинов [2,3], нами получены новые 1-(7- R^1 -3-*tert*-бутил-4-гидрокси-8-метилпиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин-1(4*H*)-ил)-2- R^2 -2,2-дифторэтаноны (R^1 = H, Br; R^2 = Cl, F), обладающие свойствами ФГК [4,5]. Структура последних подтверждена РСА.



Полученные новые ФГК на основе дифторацетил-1,2,4-триазинов эффективны в среде различных органических растворителей, H_2O , а также в оптически прозрачном полимере. Квантово-химические расчёты поверхностей Хиршфельда и ВЗМО/НСМО по методу DFT согласуются с литературными данными для аналогичных соединений со свойствами ФГК.

Список литературы:

1. Кузнецова, Н.А.; Малков, Г.В.; Грибов, Б.Г. *Усп. хим.* **2020**, 89(2) 173–190.
2. Ivanov, S.M. 1,2,4-Triazines and their Benzo Derivatives. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry IV*, **2021**, Vol. doi: 10.1016/B978-0-12-818655-8.00062-7.
3. Колтун, Д.С.; Иванов, С.М. *ХГС* **2021**, 57(6) 656–665.
4. Иванов, С.М.; Травень, В.Ф.; Иванов, И.В.; Долотов, С.М. Патент РФ 2750297. **2021**.
5. Koltun, D.S.; Ivanov, S.M. *J. Mol. Struct.*, submitted.

НОВЫЕ ПИРАЗОЛО[1,5-*a*]ПИРИМИДИНЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ТЕТРАЗОЛЬНЫЙ ФРАГМЕНТ.

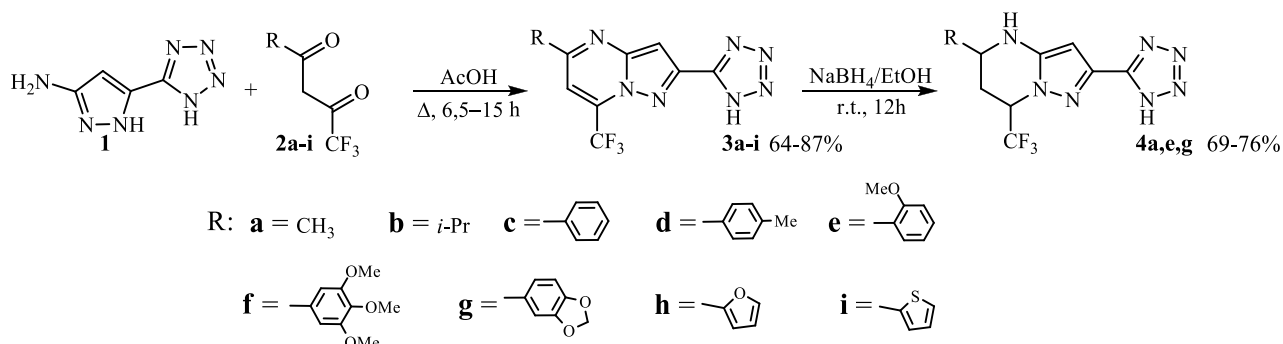
Е. А. Комарова, Т. К. Шкинева, И. Л. Далингер

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

119991, Москва, Ленинский пр., 47, E-mail: katekom99@rambler.ru

Пиразоло[1,5-*a*]пиримидин является гетероциклической основой множества сложных химических соединений, обладающих широким спектром биологических свойств, в частности, противоопухолевых и противовоспалительных, в том числе является каркасом хорошо известных лекарственных средств. При этом многообразная биологическая активность связана не только со структурной основой, но и достигается путем включения разнообразных фармакофорных фрагментов в молекулу пиразолопиримидиновых соединений. Поэтому поиск методов синтеза пиразоло[1,5-*a*]пиримидинов с новым сочетанием заместителей остаётся актуальной задачей.

Для функциональной диверсификации пиразолопиримидиниевого каркаса было решено ввести в молекулу группу CF₃, улучшающую фармакинетические свойства соединений и тетразольный фрагмент – один из самых используемых в медицинской химии.



Нами разработан метод получения ранее неизвестных 7-полифторметилпиразоло[1,5-*a*]пиримидинов **3a-i**, содержащих в положении 2 C-C-связанный тетразольный фрагмент и их тетрагидропроизводные **4a,e,g**. Он основан на циклизации 5-амино-3-(тетразол-5-ил)пиразола (**1**) с широким рядом несимметричных CF₃-замещенных β-дикарбонильных соединений **2a-i**, и на дальнейшем селективном восстановлении пиримидинового кольца.

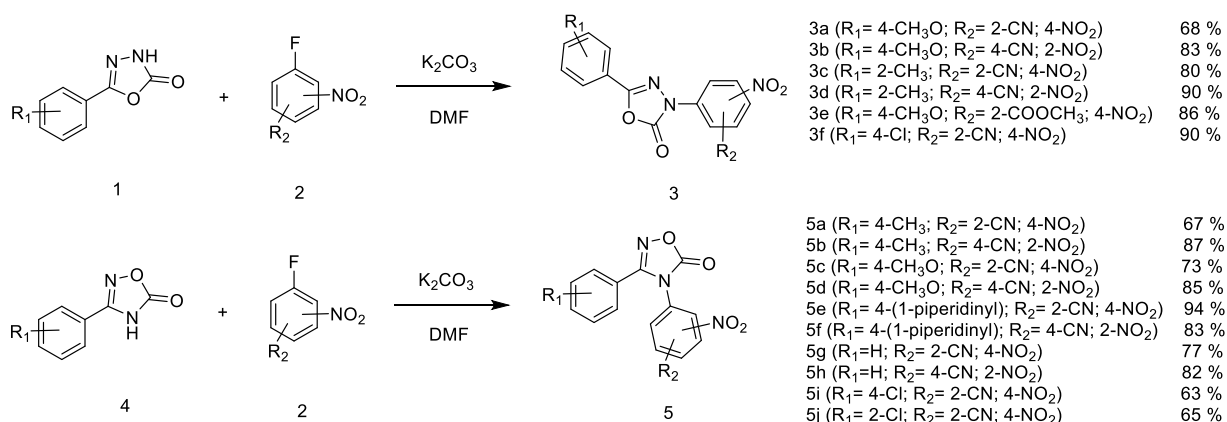
Впервые исследованы люминисцентные свойства синтезированных пиразоло[1,5-*a*]пиримидинов, вычислены их основные оптические характеристики и получены спектры поглощения и флуоресценции, которые могут быть полезны для их биовизуализации.

СИНТЕЗ N-АРИЛПРОИЗВОДНЫХ 1,2,4- И 1,3,4-ОКСАДИАЗОЛОНОВ

А. С. Константинова, А. А Шетнев, М. К. Корсаков

Ярославский государственный педагогический университет им. К.Д. Ушинского
150000, г. Ярославль, ул. Республиканская, д. 108/1. E-mail: a.konstantinova@yspu.org

Производные 1,2,4-оксадиазол-5(4*H*)-онов и 1,3,4-оксадиазол-2(3*H*)-онов находят широкое применение в органическом синтезе, медицинской химии и материаловедении. Особенно актуальным является использование ряда данных соединений в качестве лекарственных кандидатов для лечения открытоугольной глаукомы. Однако, их дальнейшая медицинско-химическая оптимизация затруднена из-за ограниченного числа синтетических методов *N*-арилирования данных соединений. Ранее, нашей научной группой был предложен новый эффективный медь-катализируемый метод *N*-арилирования *NH*-кислот ряда 1,2,4-оксадиазол-5(4*H*)-онов и 1,3,4-оксадиазол-2(3*H*)-онов с использованием симметричных и несимметричных диарилйодониевых солей в присутствии CuI [1]. В данной работе нами проведено изучение реакции *N*-арилирования 1,2,4-оксадиазол-5(4*H*)-онов и 1,3,4-оксадиазол-2(3*H*)-онов различными хлор- и фторзамещенными нитроаренами в условиях классического активированного нуклеофильного замещения.



Лучшие выходы (до 90%) производных **3**, **5** были получены при использовании системы ДМФА/К₂СО₃. Следует отметить, что реакция *N*-арилирования **1** протекает уже при комнатной температуре даже с менее активными нитрохлораренами. В то же время реакция *N*-арилирования **4** идет только с нитрофтораренами **2** при нагревании до 50-60 °С.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства просвещения Российской Федерации в рамках государственного задания № 073-00077-21-02.

Список литературы:

1. N. Soldatova, A. Semenov, K. Geyl, S. Baykov, A. Shetnev, A. Konstantinova, M. Korsakov, M. Yusubov, P. Postnikov, *Adv. Synth. Catal.* **2021**, 363, 1-12.

2-АМИНО-5-МЕРКАПТО-1,3,4-ТИАДИАЗОЛ В ТРЕХКОМПОНЕНТНОМ СИНТЕЗЕ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ ТИАДИАЗОЛОПИРИМИДИНКАРБОКСИЛАТОВ

Е. А. Константинова, Н. О Василькова

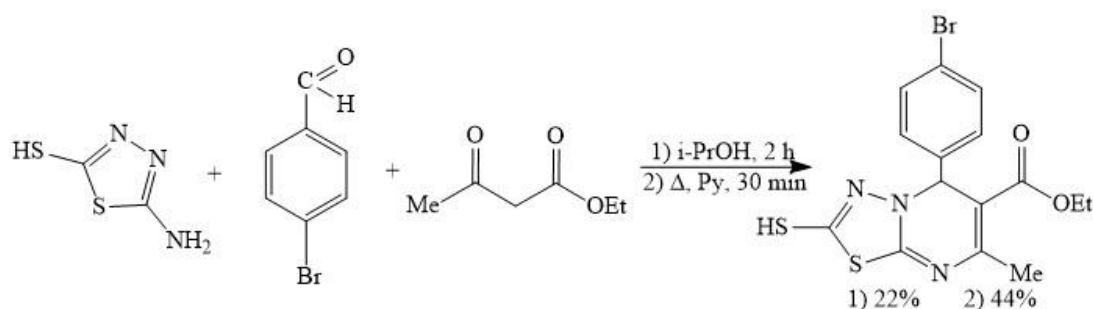
Саратовский национальный исследовательский государственный университет

имени Н.Г. Чернышевского, Институт Химии

410012, Саратов, ул. Астраханская, 83, корп. 1. E-mail: kate-uliana@mail.ru

В настоящее время интенсивно развиваются исследования в области химии тиадiazолопиримидинов, опираясь на их полезные свойства (антибактериальные, противовоспалительные, противовирусные и антибактериальные).

Был проведен трехкомпонентный синтез системы п-бромбензальдегид - 2-амино-5-меркапто-1,3,4-тиадiazол - ацетоуксусный эфир в условиях кипячения в изопропиловом спирте / термической активации в присутствии каталитических количеств пиридина. Варьирование условий показало преимущественное использование пиридина в качестве катализатора (выигрыш во времени в 4 раза и выходе в 2 раза при сохранении направления реакции).



Состав и строение полученных соединений были установлены с помощью ИК- и ^1H ЯМР- спектроскопии, а так же элементного анализа. Предложена схема образования тиадiazолопиримидина (включает кротоновую конденсацию с образованием α,β -непредельного кетона, его аминирование и дальнейшую циклизацию).

Наличие двух нуклеофильных центров у аминирующего реагента ставит вопрос преимущественной атаки. Предпочтительность нуклеофильного центра была основана на квантово-химическом расчёте остаточных зарядов молекулы программой МОРАС (метод PM7) с визуализацией данных в графическом редакторе ChemCraft. NH_2 -группа ($q=-0.563$) более потенциальный нуклеофильный центр по сравнению с SH-группой ($q=0.021$).

Так же был проведен расчет биологической активности в программе PassOnline и SwissDock (антиангинальная, противовирусная, противодиабетическая активность и ингибитор фосфатазы, гена MAP3K5, изофермента CYP1A2, цитидин дезиминазы).

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НОВЫХ ГИБРИДНЫХ МОЛЕКУЛ НА ОСНОВЕ ТИОГЛИКОЛЬУРИЛОВ И ИЗАТИНОВ.

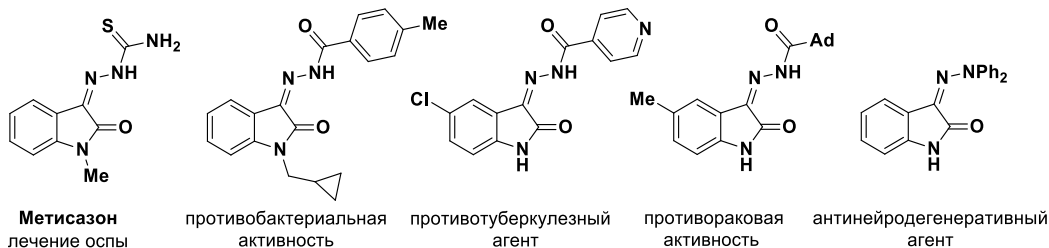
К. А. Косолапова,^{1,2} А. А. Галочкин,¹ В. В. Баранов,¹ А. Н. Кравченко¹

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

²Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, Россия

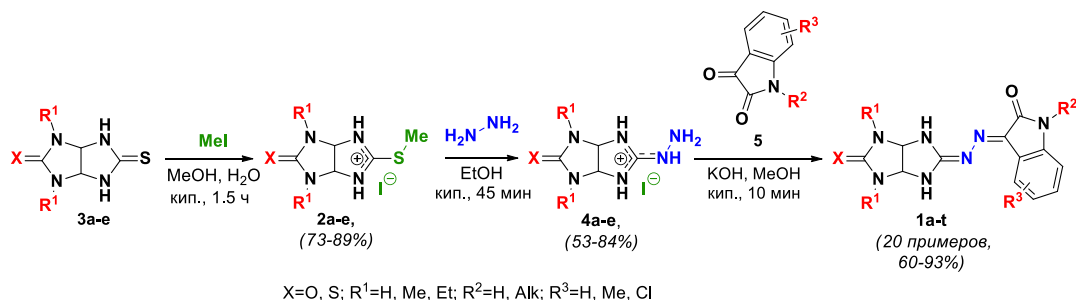
E-mail: kseniya.kosolapova.kk@gmail.com

Одним из значимых классов гетероциклических соединений являются производные оксидола. На их основе получен широкий круг биологически активных соединений, в том числе гидразинилов. Наиболее известный среди них противоопухолевый препарат метисазон. Другие производные обладают противобактериальной, противотуберкулезной и противораковой активностями, а также антинейродегенеративными свойствами. Разнообразие практически важных свойств делает такие гибридные молекулы, включающие фрагменты оксидола и гидразинила, привлекательными объектами для изучения.



Целью настоящей работы стал синтез и изучение строения фармакологически ориентированных гибридных молекул на основе тиогликольурилов и изатинов.

Целевые гидразинилы **1a-t** были сформированы с использованием трехстадийного подхода. Метилтиурониевые соли **2a-e** были получены S-метилированием соответствующих семитио- и дитиогликольурилов **3a-e**. Далее соли **2a-e** вводили в реакции с гидразином. Взаимодействие образовавшиеся соли **4a-e** с изатинами **5** привело к образованию целевых гидразинилов **1a-t**. Поскольку реакции проводились в спиртовом растворе щёлочи, продукты реакции представляли собой свободные основания.



Полученные соединения **1a-t** будут направлены в Национальный институт рака (США) и в Университет Квинсленда (Австралия) для выявления противоопухолевой и противомикробной активностей.

ФОТОКАТАЛИЗИРУЕМЫЕ РЕАКЦИИ РАДИКАЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ С ПЕРЕНОСОМ АТОМА ОРГАНИЧЕСКИХ ГАЛОГЕНИДОВ К АЛКЕНАМ

В. С. Костромитин,^{ab} А. А. Земцов,^a В. В. Левин,^a А. Д. Дильман^a

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

119991 Москва, Ленинский просп. 47.

^bМГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет

119991 Москва, Ленинские горы 1-3. E-mail: kochka109@gmail.com

Реакции радикального присоединения с переносом атома (АТРА) – важный метод дифункционализации алкенов, позволяющий сохранять в продукте все функциональные группы, которые содержались в реагентах до создания новой С-С-связи.

Целью данной работы было разработать общий метод радикального присоединения с переносом атома перфторалкилбромидов и хлоридов к алкенам. Для достижения этой цели была использована концепция двойного катализа - фотокатализатор способствует генерации радикала, и комплекс меди способствует образованию связи С-Х в конечном продукте.

В результате был разработан метод присоединения перфторалкилбромидов¹ (Схема 1, А) к алкенам и метод присоединения активированных хлоридов² (Схема 1, В) к алкенам. Оба процесса протекают в мягких условиях и затрагивают широкий круг субстратов, включая алкены с разным числом заместителей при двойной связи и с различными функциональными группами.

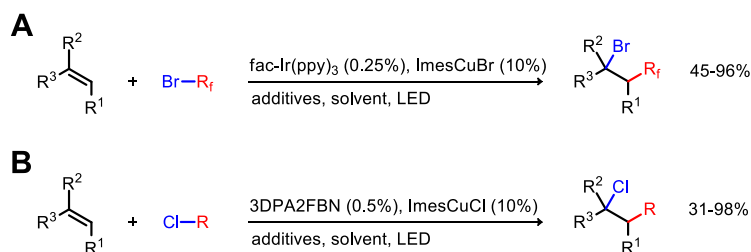


Схема 1. Схема исследованных реакций.

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

Список литературы:

1. Kostromitin, V. S.; Zemtsov, A. A.; Kokorekin, V. A.; Levin, V. V.; Dilmann, A. D.; Chem. Commun., 2021, 57, 5219
2. Kostromitin, V. S.; Zemtsov, A. A.; Kokorekin, V. A.; Levin, V. V.; Dilmann, A. D.; Adv. Synth. Catal., 2021. Submitted article

НЕОБЫЧНЫЕ РЕАКЦИИ 2-МЕТИЛХИНОЛИНОВ С 4,6-ДИ(ТРЕТ-БУТИЛ)-3-НИТРО-1,2-БЕНЗОХИНОНОМ

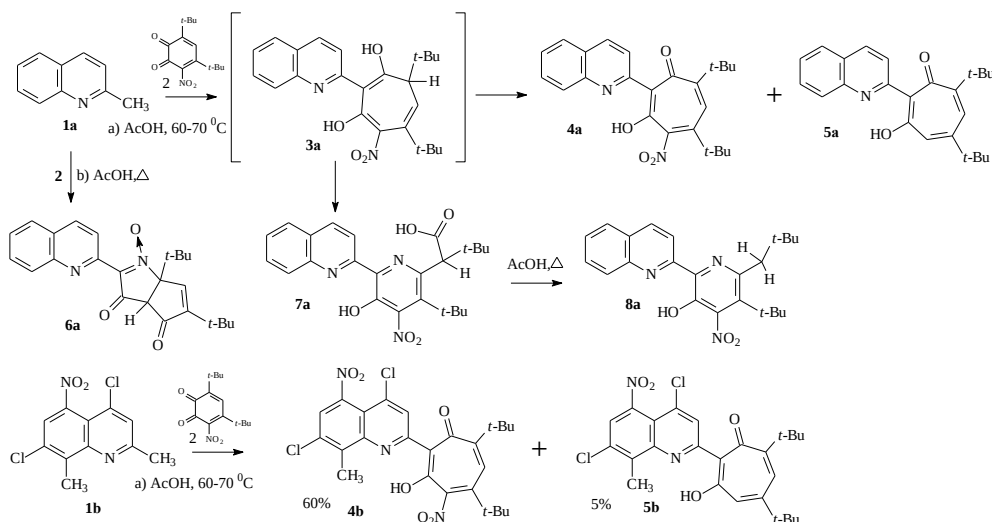
Т. А. Красникова,¹ Е. А. Гусаков,¹ И. О. Тупаева,¹ Ю. А. Саяпин,² В. И. Минкин¹

¹НИИ Физической и органической химии ЮФУ

Стачки 194/2, г. Ростов-на-Дону. E-mail: runaroundwoman@mail.ru

²Южный научный центр РАН, Россия, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова 41

Взаимодействие пространственно-затрудненных 1,2-бензохинонов с 2-метилазотистыми гетероциклическими системами приводит к образованию новых неожиданных гетероциклических продуктов. В настоящей работе мы сообщаем о необычных превращениях производных 2-метилхинолинов **1a**, **б** при взаимодействии с 4,6-ди(трет-бутил)-3-нитро-1,2-бензохиноном **2**, в результате которых образуются производные 2-(хинолин-2-ил)-1,3-трополонов **4,5**, 2-азабициклических замещенных **6** и пиридинхинолинов **7** и **8**. В случае наличия в исходном гетероцикле **1б** заместителей (R=Cl, R₁=NO₂, R₂=R₄=CH₃, R₅=H) развитие реакции протекает преимущественно с образованием 2-(хинолин-2-ил)-4-нитро-1,3-трополона **4б** и следовых количеств **5б**.



Для новых соединений **3-8** предложены механизмы реакций. Строение полученных соединений **3-8** исследовано методами ЯМР ¹H, ¹³C, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа. Интерес к соединениям **4** и **5** – 1,3-трополонам – обусловлен наличием у данной группы веществ ранее нами изученной высокой биологической активности, во многом превосходящей по своему потенциалу активность используемых сегодня на рынке фармакологических препаратов.

Работа выполнена в рамках Госзадания гранта ФИ 0110 Базовая часть / БА30110/20-3-09-ИХ.

СИНТЕЗ ГИДРАЗНОЦИКЛОПЕНТАДИНОВЫХ ХРОМОФОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ СТИЛЬБЕНОВЫЙ ЛИНКЕР

А. Н. Кузнецова^{1,2}, К. П. Трайнов¹, Ю.В. Томилов¹

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

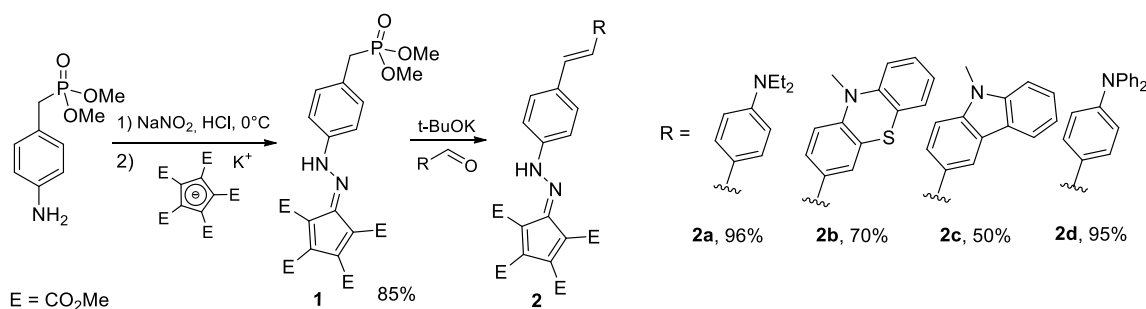
119991 Москва, Ленинский просп. 47

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

119991 Москва, Ленинские горы 1-3. E-mail: abletodoagatha@gmail.com

В настоящее время ведутся активные исследования донорно-π-акцепторных хромофоров, поскольку они являются перспективными субстратами для создания функциональных материалов. Так, ранее в нашей лаборатории было показано, что хромофоры на основе гидразоноциклопентадиеновых акцепторных фрагментов могут быть использованы в органических солнечных фотоэлементах [1].

В представленной работе предложен подход к получению красителей, содержащих стильбеновый линкер посредством введения гидразоноциклопентадиенового красителя **1** в реакцию Хорнера-Водсворта-Эммонса с прекурсорами донорных фрагментов, содержащими альдегидные группы, причем соединение **1** было получено *in situ* в водной среде без выделения соли диазония. Реакция **1** с различными альдегидами приводит к получению целевых соединений с достаточно высокими выходами.



Исследование оптических свойств полученных соединений **2a-d** показало, что введение в молекулу донорного фрагмента через стильбеновый линкер приводит к сильному смещению спектров поглощения в красную область, по сравнению с самими арилгидразоноциклопентадиенами, что обусловлено увеличением цепи сопряжения и наличием атомов азота, обеспечивающих электроноизбыточность системы. Установлено также, что данные красители обладают выраженными сольватохромными свойствами и проявляют обратный сольватохромизм.

Список литературы:

1. Trainov, K.P.; Salikov, R.F.; Luponosov, Yu.N.; Savchenko, P.S.; Mannanov, A.L.; Ponomarenko, S.A.; Platonov, D.N.; Tomilov, Y.V. *Mendeleev Commun.*, **2019**, 29, 304–306.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ ЖЕЛЕЗА АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ

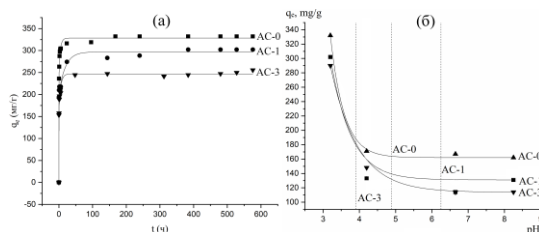
С. А. Кулайшин, М. Д. Веденяпина

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Применение модифицированных материалов, содержащих на поверхности магнитные наночастицы железа для адсорбции загрязнителей, обсуждается в литературе в настоящее время [1]. Однако, нанесение наночастиц железа на поверхность адсорбента может приводить к изменению адсорбционных свойств носителя наночастиц – активированного угля.

Нами были изучены адсорбционные свойства активированного угля в виде порошка (АС-0) и образцов с различным содержанием железа на его поверхности (АС-1 и АС-3). Модифицированные образцы получены методом химической пропитки из водных растворов кристаллогидратов Fe (II), (III). Полученные модифицированные железом образцы обладают магнитными свойствами, что позволяет извлекать активированный уголь после адсорбции. Рентгенофлуоресцентный спектральный анализ показал содержание железа у образца АС-1 – 3.36%, АС-3 – 4.75%. Для АС-0 содержание железа 0.03%.



На рисунке (а) представлена кинетика адсорбции 2,4-дихлорофеноксиуксусной кислоты (2,4-Д) для чистого образца и образцов с различным содержанием железа. Видно, что модифицированные образцы обладают меньшей адсорбционной емкостью по сравнению с немодифицированным образцом АС-0. При определении адсорбционной емкости при разных значениях рН рисунок (б), наблюдалось падение значения адсорбционной емкости уже при рН больше 4. Такое падение значений адсорбционной емкости с ростом рН для 2,4-Д связано с константой ее диссоциации ($pK_a=2.8$) и пребывании ее в растворе в депротонированной форме. На основании проведенного эксперимента можно сделать вывод о происходящей блокировке адсорбционных центров при модифицировании образцов частицами железа.

Список литературы:

1. Ha, H.T.; Phong, P.T.; Minh T.D. *J. Anal. Methods Chem.* **2021**, 2021, 6668490.

РОЛЬ N-ГЕТЕРООЦИКЛИЧЕСКИХ КАРБЕНОВ И НАНОЧАСТИЦ ПАЛЛАДИЯ В ДИНАМИЧЕСКОМ КАТАЛИЗЕ

Н. С. Куликовская, Д. О. Прима, Ю. В. Бурькина, В. П. Анаников

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Понимание механизма реакции необходимо для оптимизации каталитических процессов. Комплексы ННС широко используются в качестве катализаторов в реакциях кросс-сочетания [1]. В ходе каталитических реакций комплексы претерпевают превращения [2,3].

Мы изучили модельную реакцию Мизороки-Хека между йодбензолом и бутилакрилатом с помощью спектроскопии ЯМР, чтобы проследить путь превращений катализатора. Наблюдалось разрушение комплекса Pd-PEPPSI-IPr^I . В результате был сформирован коктейль каталитически активных частиц (рис. 1) [2]. Было доказано образование модифицированных наночастиц с помощью ряда методов, таких как XPS, EDX, твердотельный ЯМР. Используя онлайн-мониторинг ЯМР изучена роль Pd-DEA-IPr^I и модифицированных ННС Pd_{NPs} , в каталитическом процессе. Показано, что лиганд ННС может стабилизировать наночастицы палладия, полученные *in situ*.

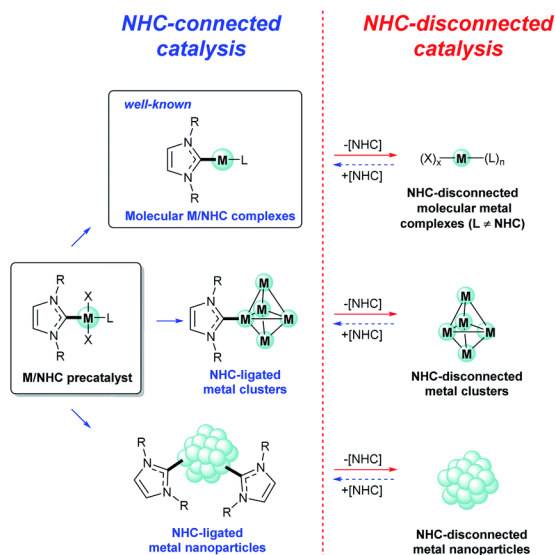


Рисунок 1. Возможные пути превращения комплексов М / ННС во время каталитической реакции [2] (Лицензия CC BY-NC 3.0)

Список литературы:

- 1) Peris E., *Chem. Rev.*, **2018**, 118, 9988–10031.
- 2) Chernyshev V.N., Denisova E.A., Eremin D.B., Ananikov V. P., *Chem. Sci.*, **2020**, 11, 6957-6977.
- 3) Khazipov O. V., Shevchenko M. A., Chernenko A. Y., Astakhov A. V., Pasyukov D. V., Eremin D. B., Zubavichus Y. V., Khrustalev V. N., Chernyshev V. M., Ananikov V. P., *Organometallics*, **2018**, 37, 1483–1492.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА REPLICAS-EXCHANGE ДЛЯ ПРЕДСКАЗАНИЯ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ

А. Ю. Куницын^{1,2}, Н. В. Кривошапов^{2,3}, М. Г. Медведев²

¹*Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
125047, Москва А-47, Миусская площадь, 97. E-mail: artem.kunitsyn21@gmail.com*

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

³*МГУ им. М. В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские Горы 1 (3).*

Предсказание кристаллической структуры – важный теоретический вопрос в химии, который можно сформулировать так: ‘Можем ли мы исходя из знаний о молекулярном строении вещества узнать его кристаллическое строение?’. В настоящее время существует ряд методов, способных определять правильную структуру для различных классов веществ. Одними из наиболее интересных объектов являются молекулярные кристаллы – из-за относительно большого числа степеней свободы и возможности образования полиморфных форм предсказание их структур является наиболее трудной задачей.

В нашей работе мы используем модификацию метода replica-exchange molecular dynamics (REMD). Данный подход изначально был предложен для конформационного анализа крупных молекул. С его помощью на основе нескольких параллельных md-расчетов получить ансамбль всех конформаций данной молекулы. В отличие от классического варианта алгоритма, мы меняем вклад от невалентных взаимодействий в гамильтониан системы, регулируя таким образом степень подвижности молекул в ячейке. Было показано, что отключение невалентных взаимодействий снимает все барьеры между разными геометриями, что дает возможность находить минимумы на поверхности потенциальной энергии. В настоящий момент, метод находится на стадии тестирования.

СИНТЕЗ ПРОПАРГИЛСУЛЬФАНИЛПРОИЗВОДНЫХ ТИОГЛИКОЛЬУРИЛОВ

А. О. Купцова, Г. А. Газиева

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991, г. Москва, Ленинский просп. 47.

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

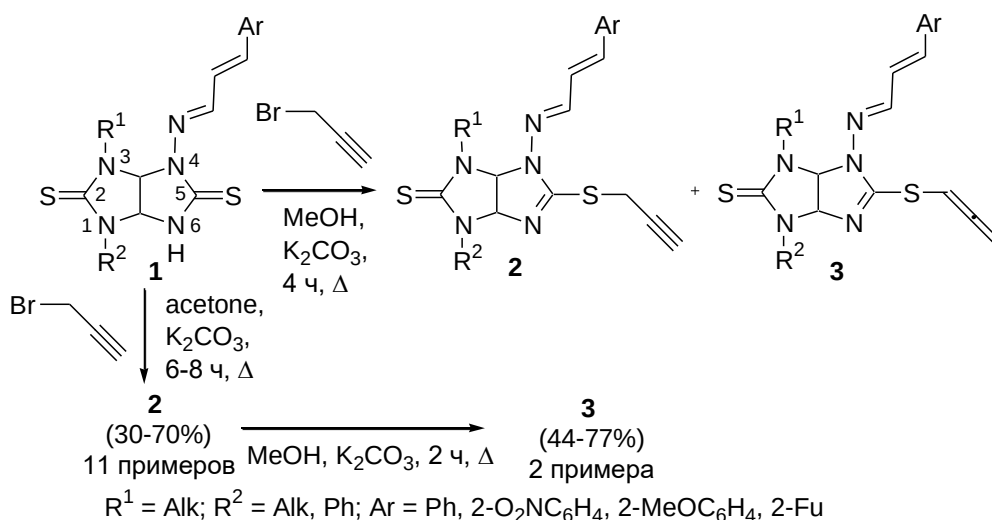
125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9. E-mail: ankupzova@rambler.ru

Разработка методов синтеза новых азот- и серосодержащих гетероциклических соединений остается приоритетной задачей органической и медицинской химии. Ранее нами были получены N-аминотиогликольурилы **1**, которые проявили антипролиферативную активность в отношении ряда линий опухолевых клеток.

Настоящая работа посвящена разработке метода синтеза пропаргилсульфанилпроизводных тиогликольурилов **2** с целью дальнейшего их использования в реакциях внутри- и межмолекулярного циклоприсоединения.

Алкилирование тиогликольурилов **1** пропаргилбромидом в метаноле привело к образованию смеси пропаргилсульфанил- и алленилсульфанилпроизводных **2** и **3**. В результате подбора условий реакции был предложен селективный метод синтеза пропаргилсульфанилпроизводных **2** из тиогликольурилов **1** под действием K_2CO_3 в ацетоне. Кипячением соединений **2** в метаноле с избытком K_2CO_3 получены алленилсульфанилпроизводные **3**.

Схема 1



Таким образом, разработан метод синтеза пропаргилсульфанилпроизводных тиогликольурилов **2**, а также предложен подход к получению алленилсульфанилпроизводных **3**.

КООРДИНАЦИОННЫЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ И ВОДОРОДНО-СВЯЗАННЫЕ КАРКАСНЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СИЛОКСАНОВ

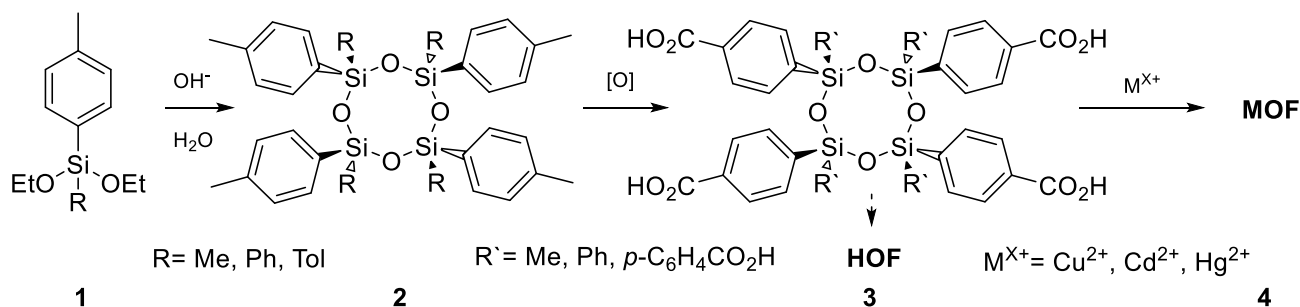
С. П. Кутумов, А. В. Арзуманян

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН

119334 Москва, ул. Вавилова 28. E-mail: skutumov@yandex.ru

В последние годы объектом интенсивных исследований в области пористых материалов стали органические и гибридные (органо-неорганические) аналоги (неорганических) цеолитов – водородно-связанные каркасные полимеры (НОФ-ы – Hydrogen-bonded Organic Framework), ковалентно-связанные органические каркасные полимеры (COF-ы – Covalent Organic Framework) и координационные металл-органические каркасные полимеры (MOF-ы – Metal Organic Framework). Ключевыми особенностями данных материалов являются высокая удельная поверхность и возможность настройки их свойств, которые зависят от используемых строительных блоков. В связи с этим, с помощью выбора соответствующих строительных блоков можно настраивать и совершенствовать свойства данных материалов. Одним из возможных путей является применение термически стабильных и гидрофобных функциональных кремнийорганических строительных блоков как для получения MOF-ов, так и НОФ-ов.

Целью настоящего исследования является разработка общих подходов к получению ряда термостойких амфифильных силоксан-содержащих строительных блоков для MOF-ов и НОФ-ов. Так, предложен метод получения *p*-толил-содержащих циклических силоксанов **2** гидролитической конденсацией соответствующих диалкоксисиланов **1**, последующее аэробное окисление которых позволяет получать *p*-карбоксифенил-содержащие функциональные производные **3**. На базе полученных *p*-карбоксифенилсилоксанов в относительно мягких реакционных условиях (25 °C, 1 атм.) были получены НОФ-ы, а также медь-, кадмий- и ртуть-содержащие MOF-ы **4**. Их строение было доказано методом монокристалльной рентгеновской дифракции.



РАЗРАБОТКА СИНТЕТИЧЕСКОГО ПОДХОДА К 2-АМИНОЗАМЕЩЕННЫМ СТЕРОИДАМ ЭСТРАНОВОГО РЯДА

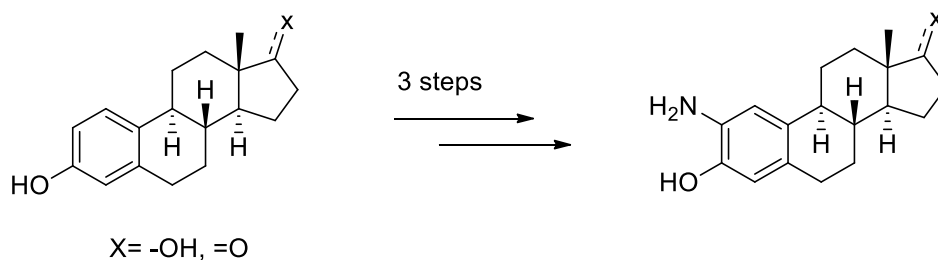
М. Д. Волченко, К. А. Ларин, Т. А. Тихонова, Ю. А. Волкова, И. В. Заварзин

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: m_vol@icloud.com

Синтетические производные стероидных гормонов на протяжении десятилетий привлекают внимание химиков органиков, как соединения, обладающие широким спектром биологической активности. [1] Интерес к ним вызван не только тем, что эти соединения применяются в клинической практике, но и возможностью изучения влияния пространственной структуры стероидной молекулы на биологические свойства. [2] Актуальным направлением современной органической химии является разработка синтетических подходов к замещённым стероидам, способным выступать в качестве универсальной платформы для получения структурно разнообразных гетеростероидов.

Целью данной работы стала разработка эффективного метода синтеза стероидных производных эстранового ряда, модифицированных амино-группой по положению 2. Ключевыми стадиями предложенного подхода стали получение 2,4-дибром-, 4-бром-2-нитро- замещённых стероидов с последующим восстановлением нитрогруппы и гидрогенолизом связи C-Br. Общность метода была продемонстрирована для эстрона и эстрадиола. Синтезированные продукты представляют интерес как бис-нуклеофилы в классических реакциях циклоприсоединения.



Список литературы:

1. Shaikh S.; Verma H.; Yadav N.; Jauhari M.; Bullangowda J. *International Scholarly Research Network ISRN Anesthesiology*. **2012**, 2012, 1-11.
2. Salvador J.; Carvalho J.; Neves M.; Silvestre S.; Leitao A., Silvaab M.; Melo M. *The Royal Society of Chemistry*. **2014**, 82, 574-583.

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ СПИРТОВ ПРИ ПОМОЩИ N-ОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

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

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

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

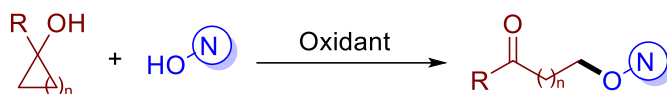
³Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

E-mail: lastovko1999@ya.ru

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

Одной из новых тенденций в окислительной функционализации является применение свободных радикалов [1], которые до недавнего времени считались малоселективными интермедиатами. Из-за принципиального различия в механизмах ионных и радикальных реакций, свободные радикалы открывают новые возможности в органическом синтезе [2].

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



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

Список литературы:

1. Krylov I. B.; Terent'ev A. O.; Timofeev V. P.; Shelimov B. N.; Novikov R. A.; Merkulova V. M.; Nikishin G. I. *Adv. Synt. Cat.* **2014**, 356, 2266
2. Zard S.Z. *Org. Lett.* **2017**, 19, 1257.
3. Xinxin W.; Chen Z. *Chem. Comm.* **2019**, 55, 9747.

ПАЛЛАДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ, НАНЕСЕННЫЕ НА ОРГАНОМОДИФИЦИРОВАННЫЕ КРЕМНЕЗЕМЫ

А. Р. Латыпова¹, М. В. Попов¹, М. Д. Лебедев², Ю. С. Марфин²

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

²*Ивановский государственный химико-технологический университет*

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

153000 Иваново, просп. Шереметевский, 7. E-mail: maxkys2@yandex.ru

Целью данного исследования была разработка метода получения различных органофункционализированных кремнезёмов и установление влияния природы модифицирующих функциональных групп носителя на каталитические свойства металла на примере палладия.

В этом исследовании для приготовления функционализированных (аминопропил-, метил-, фенил- и аминопиридин-) частиц диоксида кремния был использован one-pot синтез золь-гель методом. Синтез проводили в смеси этанол-вода (13% об.д. спирта) с использованием ионного поверхностно-активного вещества – додецилдиметиламин N-оксида, как стабилизатора частиц кремнезёма, агента, повышающего растворимость силанов в водных средах, а также источника -ОН групп, катализирующих золь-гель процесс. В качестве прекурсоров были использованы тетраэтоксисилан, тетраметоксисилан, амино-, пропил-, метил- и фенилтриметоксисиланы, а также триэтоксисилил-пропил-мочевина-парапиридин для синтеза аминопиридин-модифицированного кремнезёма. На полученные образцы кремнезёмов был нанесён палладий в количестве 5% массовых долей методом водно-щелочного гидролиза солянокислого раствора гексахлорпалладата водорода. Активацию катализаторов проводили в токе водорода при 250°C.

Для установления активности катализаторов была проведена серия кинетических экспериментов по каталитическому жидкофазному гидрированию 4-нитроанилина и малеата натрия. Было установлено, что органофункционализация кремнезёма различными функциональными группами позволяет увеличивать активность палладия в процессах гидрирования 4-нитроанилина и малеата натрия.

Анализ данных РФЭС позволил выявить прямую зависимость между величиной сдвига энергии связи металлического палладия и природой функциональных групп матрицы носителя. Наиболее вероятно, наличие функциональных групп в составе матрицы носителя влияет на электронное состояние металла и может рассматриваться как инструмент контроля активности катализатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 18-79-10157).

БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПОЛИ(3- ГИДРОКСИБУТИРАТА-3-ГИДРОКСИВАЛЕРАТА)

Е. О. Лебедева^{а,б}, М. И. Воронова^б, А. Г. Захаров^б

^аИвановский государственный химико-технологический университет

153000, Иваново, Шереметевский пр., 7

^бИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук

153045, Иваново, ул. Академическая, 1. E-mail: katena.lebedeva.98@list.ru

На сегодняшний день биоразлагаемые полимеры считаются перспективными материалами для создания композиционных материалов с такими функциональными свойствами, как нетоксичность, биосовместимость, биоразложение, большая удельная поверхность, высокий модуль упругости и термическая стабильность.

Целью работы является получение биоразлагаемых композиционных материалов на основе нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) и поли(3-гидроксibuтирата-3-гидроксивалерата) (ПГБ-ГВ) и исследование их свойств.

Получены композитные пленки ПГБ-ГВ/НКЦ методом смешивания раствора полимера и суспензии модифицированной НКЦ в хлороформе с дальнейшей сушкой при комнатной температуре. Модифицирование НКЦ проводили методом адсорбции амфифильного полимера - поливинилпирролидона. Показано влияние добавок НКЦ (от 5 до 15%) на морфологию, термические свойства, прочностные характеристики композитов. Гидрофобная природа и плохая смачиваемость ПГБ-ГВ ограничивает возможность применения материалов на его основе. Введение НКЦ в матрицу полимера увеличивает гидрофильность материала и способствует увеличению сорбции воды. Анализ механических свойств показывает, что добавка НКЦ практически не влияет на относительное удлинение композита. В то же время при увеличении содержания НКЦ модуль Юнга и предел прочности при растяжении увеличивается, что говорит об улучшении механических свойств композита в условиях небольших линейных деформаций.

Таким образом, добавка НКЦ к гидрофобному полимеру ПГБ-ГВ улучшает гидрофильность, увеличивает прочностные характеристики композита. Полученные композиты могут быть использованы в травматологии, хирургии, стоматологии, онкологии, косметологии и других отраслях медицины.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № [17-13-01240](#) П.

АБСОРБЦИОННО - ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЛЮМИНОФОРА С РАЗВЕТВЛЯЮЩИМ ЦЕНТРОМ 1,3,5 - ЗАМЕЩЁННЫЙ БЕНЗОЛ В БИНАРНЫХ СМЕСЯХ n-ГЕКСАН - ЭТАНОЛ

Л.Л. Левков¹, Е. А. Заборин², Е.А Свидченко², Н.М. Сурин², О.В. Борщёв², С.А.
Пономаренко^{1,2}

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия. E-mail: levkov.lev@yandex.ru

²Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,
Москва, Россия

Зависимость абсорбционных и/или люминесцентных свойств от окружения люминофора (сольватохромизм) находит применение в биомедицине, в аналитической химии, анализе полимерных и композиционных материалов.

В настоящей работе экспериментально исследовано влияние состава (полярности) смеси n-гексан – этанол на абсорбционно - флуоресцентные свойства нового люминофора с разветвляющим центром 1,3,5- замещённый бензол (рис.1).

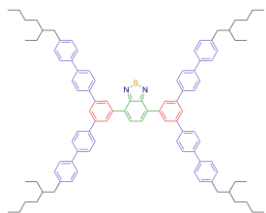


Рис.1 Исследуемое соединение - 4,7-бис(4,4'''-
бис(2-этилгексил)-[1,1':4',1'':3'',1'''':4''',1''''-
пентафенил]-5''-ил)бен[с][1,2,5]тиадиазол

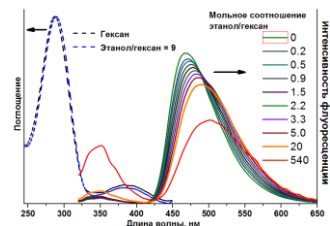


Рис.2 Спектры поглощения и
флуоресценции в чистых растворителях
и смесях гексан – этанол

В спектре гексанового раствора и в смеси (Рис.2) присутствуют две полосы поглощения. Высокие коэффициенты экстинкции ($167000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (288 нм) и $15000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (390 нм)- в гексане) указывают на соответствие этих полос π - π переходам. Установлено, что при возбуждении флуоресценции светом с длиной волны, соответствующей максимуму коротковолновой полосы поглощения, наблюдается двойная флуоресценция с максимумами при 350-360 нм и при 470-502 нм (рис 2). Коротковолновое излучение идентифицировано как флуоресценция с вышележащих электронных уровней. При увеличении полярности растворителя (доли этанола в смеси) происходит bathochromic смещение спектра флуоресценции в видимой области. При превышении мольного соотношения 9 к 1 этанол/гексан интенсивность излучения в УФ - области резко возрастает.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-29-17006.

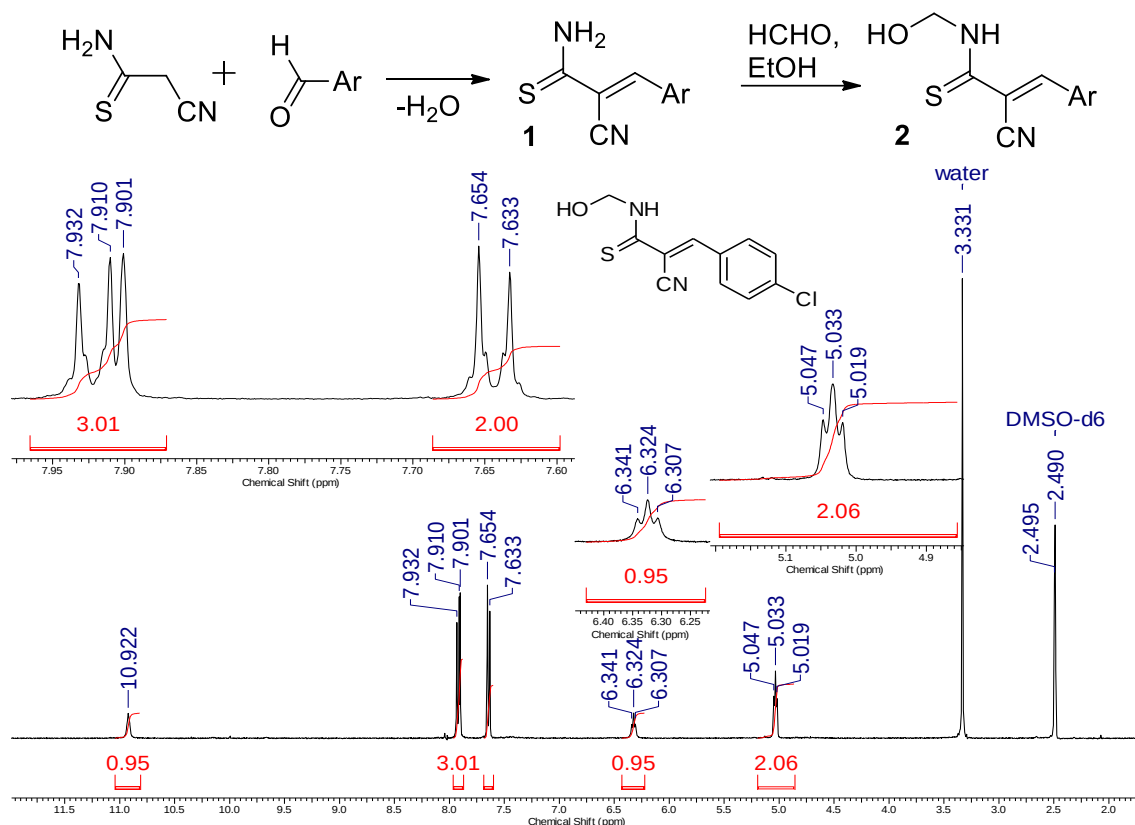
РЕАКЦИЯ ОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ 2-ЦИАНОТИОАКРИЛАМИДА

А.Г. Левченко, П.Г. Дахно, В.В. Доценко

Кубанский государственный университет,

350040 Краснодар, ул. Ставропольская 149. E-mail: levchenko.arin@yandex.ru

Продукты конденсации цианотиоацетамида с альдегидами, 2-цианотиоакриламиды **1** – зарекомендовали себя в качестве легкодоступных исходных реагентов в химии S,N-содержащих соединений. Нашей целью было изучить взаимодействие HCHO с тиоамидами **1**, как пути к синтезу N-(метилол)тиоамидов **2**, перспективных тиоамидоалкилирующих агентов и новых лигандов для комплексообразования [1]. Установлено, что реакция тиоамидов **1** и HCHO легко протекает при нагревании реагентов в отсутствие катализатора в водно-спиртовой среде, и приводит с хорошими выходами (55-67%) к ожидаемым N-(метилол)тиоамидам **2**. Строение соединений **2** подтверждено данными ИК и ЯМР спектроскопии (Рис. 1).

Рис. 1. ЯМР ¹H спектр соединения **2** (Ar = 4-ClC₆H₄).

Список литературы:

1. Liu C.Y.; Hu C.C.; Yeh K.Y.; Chen M.J. *Fresenius J. Anal. Chem.* **1991**, 339, 877.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГЕРМАНИЯ С ГЛИЦИНОМ И ГИДРОКСИАЛКИЛАМИНАМИ

Лёзов Д.В., Кочина Т.А.

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН

199034 Санкт-Петербург, наб. Адм. Макарова д.2. E-mail: lyo-denis@yandex.ru

Открытие в 1960-х гг. специфической биологической активности германийорганических соединений инициировало широкие исследования в этой области и поиск новых путей синтеза уже известных и новых соединений гипервалентного германия. Наиболее изученный 1-герматранол-гидрат, впервые синтезированный академиком М.Г. Воронковым, обладает высокой биологической активностью (противоопухолевая, антиоксидантная, адаптогенная, противогипоксическая, нейротропная, актопротекторное действие), стимулирует биосинтез иммуноглобулинов, стимулирует восстановительные процессы в организме вследствие усиления митохондриального (тканевого) дыхания в клетках организма) [1].

В связи с этим целью данной работы является получение и изучение свойств новых ранее неизученных комплексных соединений германия (герматранов), путем взаимодействия глицината германия с гидроксиалкиламинами (триэтаноламин, диэтаноламин, трис(гидроксиметил)аминометан). Глицинат германия получали взаимодействием диоксида германия с глицином. Взаимодействие исходных компонентов было изучено в водной среде при температуре 80°C в соотношении оксид германия:аминокислота и глицинат германия:гидроксиалкиламин - 1:1 в обоих случаях.

Продукты взаимодействия глицината германия с гидроксиалкиламинами, были изучены с помощью ЯМР, ИК-Фурье спектроскопии и элементного анализа. Ожидается, что полученные аналоги соединения, будут обладать специфической биологической активностью.

Авторы выражают благодарность ресурсному центру СПбГУ «Методы анализа состава вещества» и инжиниринговому центру СПбГТИ.

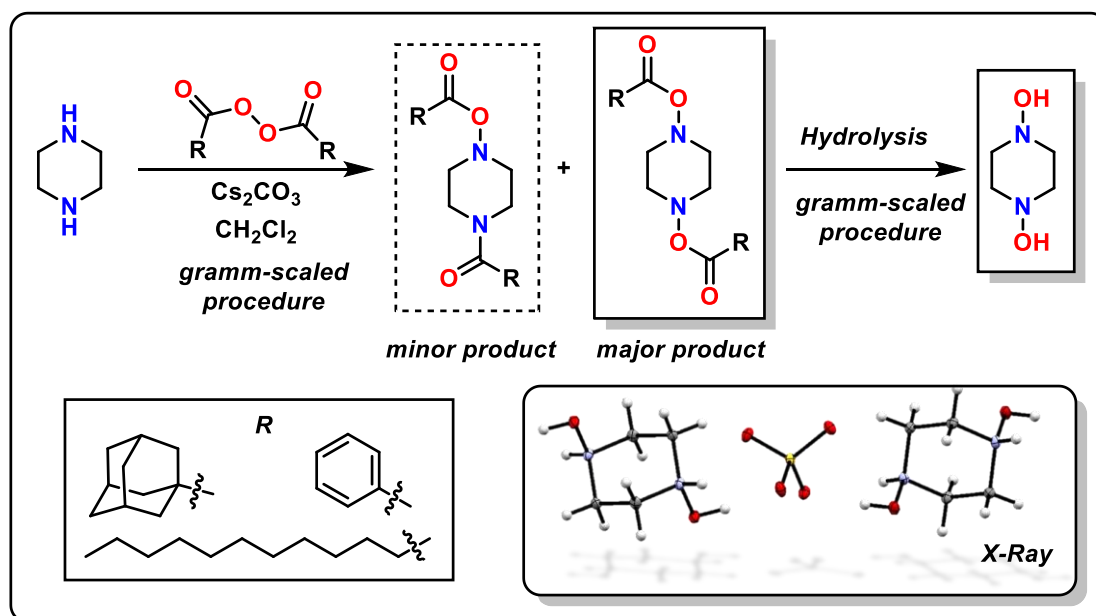
Список литературы:

1. Пат. 2553986 Рос. Федерация. № 2014111732/04 / Герматранол-гидрат, стимулирующий экспрессию матричной РНК триптофанил-тРНК-синтетазы / Расулов М.М., Стороженко П.А., Снисаренко Т.А., Сусова М.И., Барышок В.П., Воронков М.Г., Подгорбунская Т.А., Федорин А.Ю., Оржековский А.П. Заявл. 26.03.14 ; опубл. 20.06.15, Бюл. № 17. 11 с.

ПОДХОД К СИНТЕЗУ ЦИКЛИЧЕСКИХ N-ГИДРОКСИАМИНОВ

В. К. Лесников¹, А. Ю. Сухоруков^{1,2}.¹Институт органической химии им Н.Д. Зелинского РАН,119991, Москва, Ленинский проспект, 47. E-mail: lesnikovvladislav@mail.ru²Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова

Органические гидроксилламины - соединения, широко применяющиеся в различных областях, как в качестве лигандов в координационной химии, и заканчивая биологически активными соединениями. Однако, циклические N-гидроксилламины, содержащие два и более N-OH фрагмента, практически не описаны в литературе. Так, например, получение 1,4-дигидроксипиперазина прямыми методами окисления вторичных аминов по литературным методам оказались безуспешными. Вследствие этого нами был разработан масштабируемый до граммовых количеств постадийный синтез с использованием органических ацилпероксидов. Оптимизацией обеих стадий были подобраны оптимальные условия с выходом целевого продукта на две стадии 51%.



В результате исследования был впервые выделен и полностью охарактеризован 1,4-дигидроксипиперазин, исследован ряд его физических и химических свойств. Кроме того, показана возможность получения других поли-N-гидроксиллированных соединений с помощью разработанного метода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-33-70188).

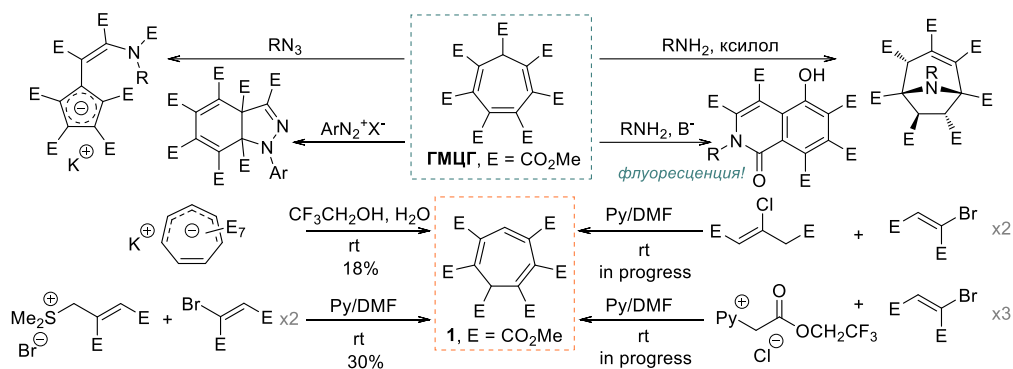
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ГЕКСАМЕТОКСИКАРБОНИЛЦИКЛОГЕПТАТРИЕНА

В. В. Литвиненко, Р. Ф. Саликов, А. Ю. Белый, Д. Н. Платонов, Ю. В. Томилов

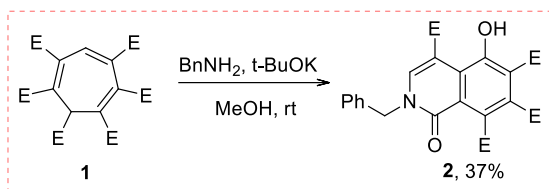
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Гептаметоксикарбонилциклогептатриен (ГМЦГ) обладает необычной реакционной способностью и является предшественником разнообразных соединений. Данное исследование посвящено разработке методов синтеза шестизамещенного электронодефицитного циклогептатриена **1** и сравнению его свойств с ГМЦГ. Мы предложили четыре подхода к синтезу целевого соединения **1**.



Соединение **1** обладает C-H кислотностью, сравнимой с ГМЦГ, и способно образовывать стабильный анион, поэтому его реакционная способность может быть схожей с ГМЦГ. При его взаимодействии с амином в основных условиях селективно образуется изохинолон **2** (Рис. 3). В аналогичной реакции с участием ГМЦГ образуются обладающие флуоресцентными свойствами изохинолоны, которые могут быть использованы в качестве флуоресцентной метки для белков. Можно ожидать, что изохинолоны, полученные из триена **1**, будут обладать сходными свойствами, а наличие незамещенного положения откроет новые пути модификации их структуры.



Список литературы:

1. Belyy, A. Y. et al. *Dyes Pigm.* **2021**, *187*, 109107.

НЕСАМОСОГЛАСОВАННАЯ ПАРАМЕТРИЗАЦИЯ ДЛЯ УСТРАНЕНИЯ ПЕРЕОБУЧЕНИЯ В МЕТОДАХ DFT

Т. В. Лосев, И. С. Герасимов, М. Г. Медведев

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: losev.tim.v@gmail.com

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, химический факультет

Теория функционала плотности — это рабочая лошадка современной квантовой химии и теоретического материаловедения. К сожалению, точный функционал плотности в настоящее время неизвестен; единственное, что мы знаем, — это то, что вычислительные затраты на точный функционал будут сопоставимы с методом full-CI. Исследователи заинтересованы в разработке новых приближённых функционалов плотности, которые ближе к точному функционалу, но дешёвые с вычислительной точки зрения. Один из популярных способов создания новых функционалов - параметризация гибкой формы функционала на большой базе данных химических процессов в надежде, что она научится правильному поведению точного функционала. Недавно было показано, что некоторые современные функционалы плотности дают электронные плотности хуже, чем даже самые старые функционалы плотности, включая приближение локальной плотности (LDA). Ключевой особенностью этих функционалов является то, что все они имеют большое количество параметров. Многие из таких функционалов принадлежат к семейству Миннесоты, включая один из самых популярных функционалов современности - M06-2X, содержащий 29 подобранных параметров. Однако источник больших ошибок плотности этих функционалов до сих пор неизвестен. В этой работе мы демонстрируем, что причиной такого поведения является самосогласованная параметризация этих функционалов, которая позволила им «решить», какую плотность электронов использовать для оценки энергии, что значительно повысило их гибкость. Мы параметризовали несколько функционалов с функциональной формой M06-2X, используя исходную методологию, но на несамосогласованных плотностях неэмпирических методов: PBE0, HF и двух различных комбинациях этих двух. Полученные функционалы (PBE0-A, PBE0-B) превосходят M06-2X на независимом тестовом наборе энергетических свойств (ASCDB) и базах данных электронной плотности молекул и атомных ионов. Наши результаты показывают, что несамосогласованная параметризация на хорошей плотности помогает избежать переобучения в M06-2X. Мы ожидаем, что наш метод станет отправной точкой несамосогласованной параметризации функционалов плотности в начале эры машинного обучения в квантовой химии.

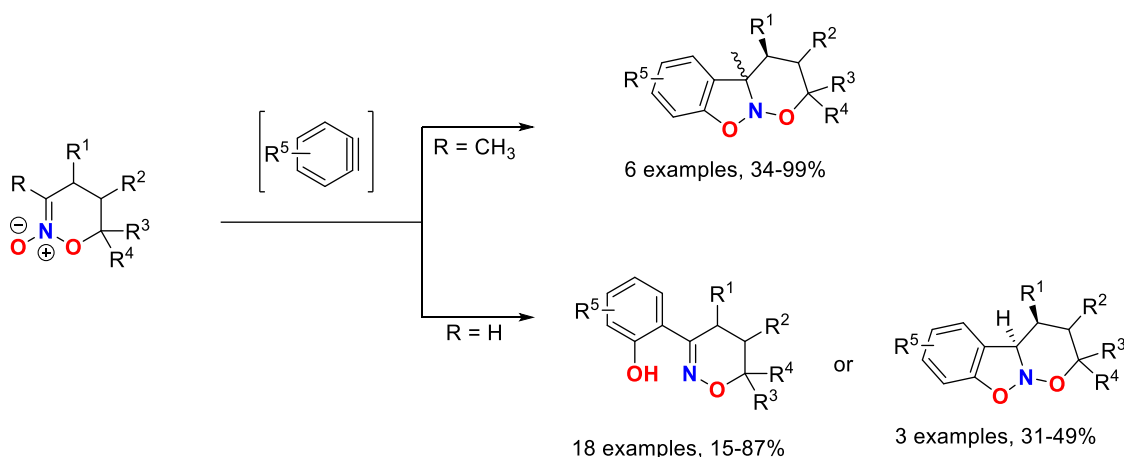
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НИТРОНАТОВ С АРИНАМИ КАК НОВЫЙ ПУТЬ К СИНТЕЗУ N-О-ГЕТЕРОЦИКЛОВ

А. А. Лукоянов, А. А. Таболин, А. Ю. Сухоруков

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Шестичленные циклические нитронаты (1,2-оксазин-N-оксиды) находят широкое применение в синтезе стереохимически сложных природных молекул [1]. В реакциях с 1,2-диполярофилами они образуют бицилические нитрозоацетали, успешно превращаемые в дальнейшем в биологически активные соединения [2]. В данной работе круг реакций нитронатов с диполярофилами был расширен до процессов взаимодействия с *in situ* генерируемыми аринами. Показаны особенности протекания реакции в зависимости от структуры нитронатов, получен ряд новых 3-арил-оксазинов и нитрозоацеталей, аннелированных ароматическим кольцом. Для ряда полученных продуктов были получены данные РСА и отмечены конформационные особенности полученных нитрозоацеталей.



Для полученных циклических нитрозоацеталей показана возможность восстановления до соответствующих аминспиртов – ценных полупродуктов в синтезе фармакофорных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 21-73-10011.

Список литературы:

1. Sukhorukov A. Y., Dilman A. D., Ioffe S. L. *Chem. Heterocycl. Compd.*, **2012**, 48, 49
2. Denmark, S. E., Thorarensen, A. *Chem. rev.*, **1996**, 1, 137.

ПРЕКУРСОРЫ ТАРГЕТНЫХ РАДИФАРМПРЕПАРАТОВ НА ОСНОВЕ КОРОТКИХ АНАЛОГОВ ГОРМОНА СОМАТОСТАТИНА

Е. Р. Малютин^{1,2}, А. В. Колотаев^{2,3}, Е. А. Чигорина^{2,3}, В. Н. Осипов², Д. С. Хачатрян^{2,3}

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

Миусская площадь, 9, Москва, 125047, Россия

²*НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА,*

Богородский вал, 3 Москва, 107076, Россия, E-mail: malutina.liza@yandex.ru

³*НИЦ «Курчатовский институт»*

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

Актуальность синтеза коротких пептидов аналогов полипептидного гормона соматостатина (SST) в последнее время усиливается в связи с их применением в качестве векторных фрагментов при построении таргетных конструкций радиофармпрепаратов (РФП) [1]. В нашей лаборатории ранее был синтезирован тетрапептид, являющийся фармакофорной частью молекулы SST, с достаточной афинностью к рецепторам соматостатина, чтобы использовать его в качестве векторного фрагмента при конструировании РФП [2]. Используя подобные РФП можно ожидать преодоление множественной лекарственной устойчивости (МЛУ) опухолевых клеток [3]. Разработанные нами таргетные конструкции состоят из тетрапептида в качестве векторной молекулы, этилендиамина в роли линкера и DOTA (1,4,7,10-тетраазаациклододекан-1,4,7,10-тетрауксусная кислота) как хелатирующего агента. В качестве дополнительных фрагментов были использованы тиазолидин-4-карбоновая кислота и ее производные для увеличения цитотоксических свойств конъюгатов. К основному тетрапептиду также были присоединены аминокислоты лизин или пролин для получения прекурсоров с пентапептидами и изучения их действия на раковые клетки. Отметим, что разработанные прекурсоры могут быть использованы в конструировании таргетных РФП, как для терапии β -, так и α -эмиттерами, более локального действия, применяемых при лечении опухолей малых размеров и метастаз [4].

Список литературы:

1. Eychenne, R.; Bouvry, C.; Bourgeois, M.; Loyer, P.; Benoist, E. et al. *Molecules*. **2020**, 25, 4012.
2. Yakusheva, A.; Titchenko, N.; Egorova, B.; Matazova, E.; Podkhalyuzina, N.; Osipov, V. et al. *J. of Labelled Comp. and Radiopharm.* **2019**, 62, 718.
3. Северин, Е. С.; Родина, А. В.; *Успехи биологической химии*. **2006**, 46, 43.
4. Garashchenko, B.; Korsakova, V.; Yakovlev, R. *Physics of Atomic Nuclei*. **2018**, 81, 1515.

СИНТЕЗ И МОДИФИКАЦИЯ N⁴-ЗАМЕЩЕННЫХ 1,2,4-ТРИАЗОЛ-ИЛМЕТИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ОНОВ

Г. В. Маркасов^a, Г. В. Цаплин^{a,б*}, С. В. Попков^a

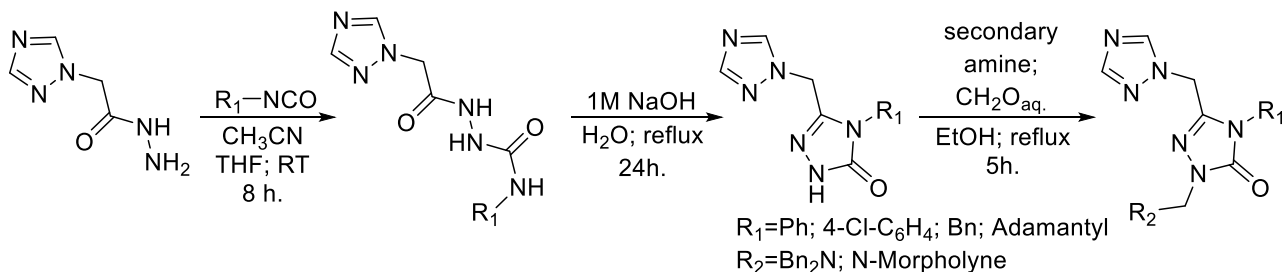
^aРоссийский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

Миусская пл., 9, Москва, 125047. E-mail: markasov.gleb2013@yandex.ru

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

119991 Москва, Ленинский просп. 47.

Вещества с фунгицидной активностью широко используются для защиты сельскохозяйственных культур и лечения людей. В их число входят такие препараты как *тебуконазол*, *пропиконазол*, *ципроконазол*, *протиоконазол*. Однако доминирование азольных фунгицидов в системах защиты зерновых культур ускоряет развитие резистентности к триазолам. Нами разработан современный подход к дизайну производных 1,2,4-триазола, основанный на синергизме двух азольных гетероциклов, а именно 1,2,4-триазола и 1,2,4-триазол-3-она, соединенных метиленовым мостиком, каждый из которых проявляет фунгитоксичность. Разработка новых препаратов класса триазол-3-онов вероятно позволит расширить их применение на класс оомицетов и решить проблему резистентности к уже широко применяемым используемым препаратам.



2-(1,2,4-Триазол-1-ил)ацетгидразид ацилируют различными изоцианатами в системе растворителей ТГФ:ацетонитрил, и получают N⁴-замещенные-N¹-(1,2,4-триазол-1-илацетил)семикарбазиды [1] с выходами от 73 до 91%. На следующей стадии проводят щелочную циклизацию, соответствующих семикарбазидов под действием 2% гидроксида натрия в воде при кипячении, что приводит к образованию 5-замещенных-1,2,4-триазол-3-онов с умеренным выходом до 40%. [1] Аминотетиллирование по реакции Манниха под действием водного формальдегида и вторичного амина в этаноле при кипячении приводит к соответствующим 1,2,4-триазол-1-илметил-N²,N⁴-замещенных-1,2,4-триазол-3-онов с выходами от 75 до 94% [2].

Список литературы:

1. Pitucha M. et al.; *J. Mol. Struct.* **2009**, 919, 1-3, 170-177.
2. Boy S. et al.; *Bioorg. Chem.* **2021**, 107, 104524.

ПСЕВДОЧЕТЫРЁХКОМПОНЕНТНЫЙ СИНТЕЗ 5-ПИРАЗОЛИЛ-ХРОМЕНО[2,3-*b*]ПИРИДИНОВ

О. И. Маслов¹, Ю. Е. Рыжкова², М. Н. Элинсон²

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

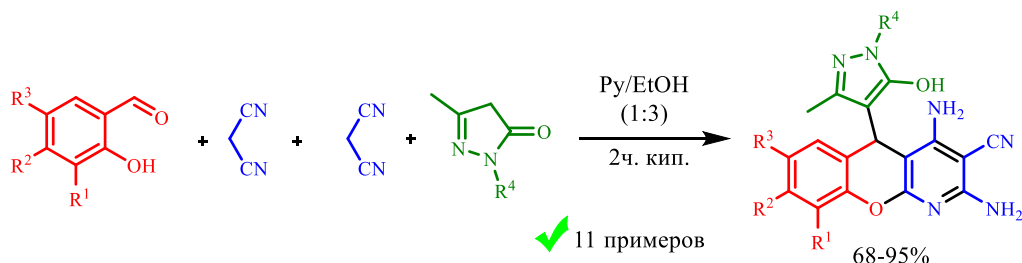
² *Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН*

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: mo100@yandex.ru

Мультикомпонентный синтез – это удобный и экологичный инструмент получения различных органических соединений, включающих гетероциклический фрагмент. Простота проведения реакции и выделения целевого соединения позволяют с большими выходами получать множество ранее неизвестных соединений с потенциальной биологической активностью.

Соединения, включающие хромено[2,3-*b*]пиридиновый каркас, проявляют широкий спектр свойств, таких как: противовоспалительные, жаропонижающие, антигистаминные, обезболивающие, нейропротективные и другие. Использование различных заместителей позволяет добиваться появления новых лекарственных свойств.

5-метил-2,4-дигидро-3*H*-пиразол-3-он также обладает биологической активностью, в частности анальгизирующими свойствами.



Была обнаружена мультикомпонентная one-pot реакция с образованием пяти новых связей и получением 5-(5-гидрокси-3-метил-1*H*-пиразол-4-ил)-замещенных 5*H*-хромено[2,3-*b*]пиридинов из салициловых альдегидов, двух эквивалентов малононитрила и 2-замещённого-5-метил-2,4-дигидро-3*H*-пиразол-3-она в смеси этанола и пиридина (3:1), в которой пиридин выступает как в качестве катализатора, так и соразтворителя, в течение 2 часов при кипячении. В результате были получены 11 соединений с выходами 68—95%.

Также был осуществлен молекулярный докинг полученных соединений с альдо-кето редуктазой 1B10. Исследования продемонстрировали потенциальную способность хромено[2,3-*b*]пиридинов ингибировать данный белок. Таким образом они могут быть использованы в терапии вызванных им заболеваний, например, рака лёгких.

Работа выполнена при поддержке программы развития Научных Школ ИОХ РАН.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ $\text{CrO}_y/\text{SiO}_2$ РЕАКЦИИ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА В ПРИСУТСТВИИ CO_2

М. Ю. Машкин, М. А. Тедеева, А. А. Фёдорова, А. Л. Кустов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

119234 Москва, Ленинские горы, 1. E-mail: mashkin5482@mail.ru

Пропилен является ценным химическим сырьем, и его производство представляет собой актуальную задачу ввиду растущего спроса на рынке. Одним из путей получения пропилена является дегидрирование пропана. Введение в реакционную смесь окислителя позволяет сдвинуть равновесие в сторону продуктов, однако активные окислители приводят к снижению селективности процесса по целевому алкену. Возможным решением является использование мягкого окислителя, например, CO_2 . Также, в литературе представлены данные об увеличении стабильности хромоксидного катализатора при использовании CO_2 в качестве мягкого окислителя.

В данной реакции хорошо проявляют себя катализаторы на основе высокодисперсного оксида хрома, для синтеза которых обычно применяют метод пропитки по влагоемкости пористых носителей с развитой поверхностью. В настоящей работе в качестве носителя выбран мезопористый силикагель, приготовленный золь-гель методом с использованием бета-циклодекстрина в качестве темплата. На этапе гидролиза $\text{Si}(\text{OEt})_4$ варьировали количество вводимой воды, в результате чего получили гели с мономодальным узким распределением пор по размерам с максимумами при 7, 9, 10 нм для количеств воды $m(\text{H}_2\text{O}) = 1.5, 5, 20 \times m(\text{SiO}_2)$ соответственно. Полученные гели пропитывали по влагоемкости водным раствором нитрата хрома (III) для получения образцов, содержащих 3, 5 и 7 масс. % хрома.

Полученные катализаторы охарактеризованы методами низкотемпературной сорбции азота, РФА, СЭМ, ПЭМ, УФ-вид диффузного отражения, РФЭС, а также проведены каталитические испытания в реакции окислительного дегидрирования пропана в присутствии CO_2 . Отмечено влияние количества воды, вводимой на этапе синтеза на каталитическую активность и селективность катализаторов по пропилену. Наиболее активный в катализе образец с 7 масс. % хрома и $m(\text{H}_2\text{O}) = 5 \times m(\text{SiO}_2)$ демонстрирует селективность по пропилену 80 % при конверсии пропана 20 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №20-73-10106.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЗАМЕЩЕННОГО 1,4,8,11-ТЕТРААЗАЦИКЛОТЕТРАДЕКА-4,11-ДИЕНА С БЕНЗАЛЬДЕГИДОМ И ХЛОРАНГИДРИДОМ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Д. А. Мелькова^{1,2}, Н. А. Анисимова^{1,2}, Е. С. Супонин²

¹РГПУ им. А. И. Герцена,

191186 Санкт-Петербург, набережная реки Мойки 48,

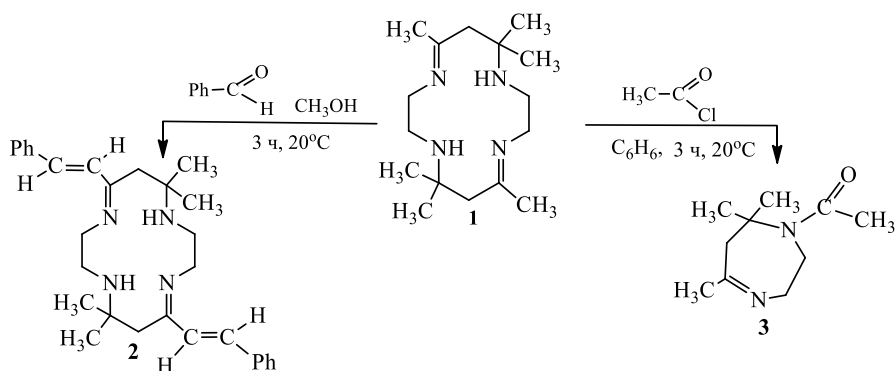
²СПбГУПТД:ВШТЭ,

198095 Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных 4. E-mail: mall30@mail.ru

Известно, что азамacroциклические соединения обладают широким спектром практического применения. Они используются в качестве органических лигандов, биомиметических моделей, ионофоров [1]. Несмотря на то, что первые представители 14-членных азамacroциклических соединений были получены в прошлом веке, их химические свойства до сих пор практически не изучены.

Нами впервые исследовано взаимодействие азамacroцикла **1** с электрофильными реагентами: бензальдегидом и хлорангидридом уксусной кислоты. Показано, что реакция азамacroцикла **1** с бензальдегидом осуществляется как нуклеофильное присоединение по карбонильной группе и завершается образованием соответствующего продукта реакции **2**.

Взаимодействие исходного соединения **1** с хлорангидридом уксусной кислоты сопровождается деструкцией азамacroцикла и приводит к формированию диазепина **3**.



Строение и состав продуктов реакции установлены с использованием комплекса физико-химических методов исследования ИК, ЯМР спектроскопии и гетероядерных экспериментов ЯМР ¹H-¹³C NMQS, NMBC, ¹H-¹H COSY, подтверждён масс-спектрометрией.

Список литературы:

1. Amatori, S.; Gianluca A.; Borgogelli E.; Fanelli M. *Inorganic chemistry*. **2014**, 53, 4560.

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ СПИРТОВ КИСЛОРОДОМ В СРЕДЕ CO₂

В. Г. Меркулов, Р. Е. Иванов, И. В. Кучуров, С.Г. Злотин

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Изучено фотохимическое окисление спиртов молекулярным кислородом в среде жидкого и сверхкритического диоксида углерода в присутствии органических фотоинициаторов, в частности, 2-метилантрахинона-9,10. В качестве модельного соединения для проведения оптимизации условий процесса был выбран бензиловый спирт (Схема 1, Таблица 1).

Схема 1

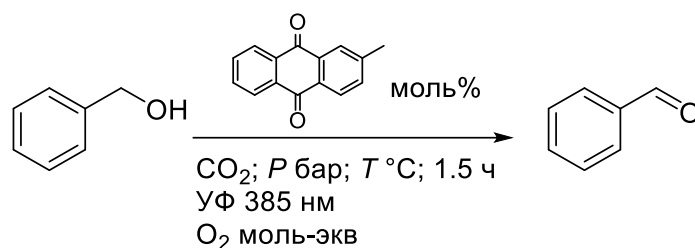


Таблица 1. Оптимизация условий реакции фотохимического окисления спиртов в среде CO₂

№ опыта	T, °C	P, бар	Кат-р, моль%	O ₂ , моль-экв	Конверсия, %
1	25	220	1	1	7
2	35	220	1	1	17
3	45	220	1	1	7
4	55	220	1	1	13
5	35	100	1	1	25
6	35	90	1	1	36
7	35	90	0.5	1	25
8	35	90	2	1	29
9	35	90	1	2	39
10	35	220	-	1	-
11*	35	220	1	1	-

* без УФ облучения

Показано, что максимальная конверсия бензинового спирта (39%) достигается при использовании 2 моль эквивалента кислорода и 1 мол.%. катализатора при температуре процесса 35 °C и давлении 90 бар. Также показано, что при отсутствии УФ облучения или фотоинициатора реакция окисления бензинового спирта не протекает вовсе.

ФОТОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ СПИРО- γ -БУТИРОЛАКТОНОВ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ 3-ГИДРОКСИПИРАН-4-ОНОВ

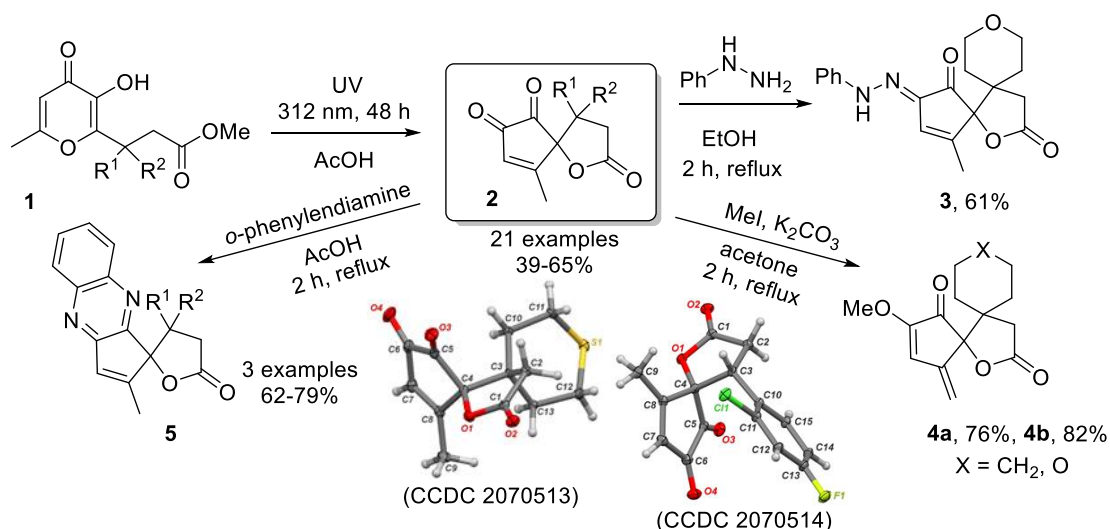
К. В. Милютин, А. Н. Комогорцев, Б. В. Личицкий, В. Г. Мелехина.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: kostil4595@gmail.com

В последнее время фотохимические процессы привлекают все большее внимание исследователей благодаря их широкому применению в различных областях органической химии. Важной областью фотохимии является изучение поведения гетероциклических соединений при УФ-облучении. Среди огромного разнообразия гетероциклических систем значительное внимание привлекают фотопревращения производных 3-гидроксипиранона.

В настоящем исследовании мы разработали новый одностадийный фотохимический метод синтеза производных спиро- γ -бутиролактонов **2** из замещенных 3-гидроксипиран-4-онов **1**. Предлагаемый подход основан на каскадном процессе, который включает первоначальное фотоиндуцированное сокращение 4-пиранонового кольца с последующей внутримолекулярной циклизацией, приводящий к целевым продуктам **2**. Особенностью предложенного метода является внутримолекулярное улавливание нестабильного интермедиата α -гидрокси-1,2-дикетона, образующегося *in situ* в результате фотохимической реакции. Структуры двух синтезированных 1-оксаспиро[4.4]нон-8-ен-2,6,7-трионов были однозначны доказаны методом РСА. Синтетическая полезность соединений **2** продемонстрирована их дальнейшей дериватизацией.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 18-13-00308-П.

ИММОБИЛИЗАЦИЯ АНТИБИОТИКА ЦЕФОТАКСИМА В АЛЬГИНАТЕ КАЛЬЦИЯ

Г.М. Миргалеев, С.В. Шилова, М.В. Волкова, А.Я. Третьякова, В.П. Барабанов

*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия,
420015, Россия, г. Казань, ул. Карла Маркса, д. 68. E-mail: kombat9713@mail.ru*

Разработка новых форм носителей лекарственных средств – актуальное направление в современной медицинской химии. Основные требования к созданию таких форм: эффективность действия, биодоступность, биосовместимость и способность к биodeградации. Этим требованиям удовлетворяют природные полисахариды, а в частности производные альгиновой кислоты и хитозан.

Цель работы заключалась в получении сферических гелевых частиц для иммобилизации антибиотика цефотаксима и его пролонгированного высвобождения. Объектами исследования выступали природные полисахариды, проявляющие полиэлектролитные свойства - альгинат натрия и хитозан (степень деацетилирования 80%). Натриевая соль цефотаксима (β -лактамный антибиотик III поколения) являлась модельным лекарственным средством. Путем добавления по каплям раствора альгината натрия, содержащего цефотаксим, к раствору хлорида кальция, содержащему 2% хитозана, были получены сферогели альгината кальция, модифицированные хитозаном, диаметром $2,0 \pm 0,05$ мм и обладающие плотной однородной структурой.

Высвобождение антибиотика из сферогеля альгината кальция в физиологический раствор контролировали спектрофотометрически в УФ-диапазоне в условиях *in vitro*. Кинетические данные показали, что всего за 30 минут выход антибиотика составил 70%.

Пролонгации высвобождения цефотаксима можно достичь методом модификации поверхности сферогелей хитозаном, что приводит к увеличению их диффузионного слоя. Сравнительный анализ профилей высвобождения подтверждает снижение скорости выхода цефотаксима из модифицированных хитозаном альгинатных частиц (коэффициент диффузии цефотаксима из модифицированных частиц более чем в 1,5 раза меньше по сравнению с немодифицированными). Ёмкость загрузки лекарственного средства, концентрация хитозана и порядок ввода компонентов так же влияют на скорость высвобождения цефотаксима.

Использование сферогелей альгината кальция с хитозановым покрытием показывает потенциал пролонгированных форм лекарственного препарата цефотаксима.

СФЕРОГЕЛИ АЛЬГИНАТА КАЛЬЦИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ХИТОЗАНОМ, ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ЦЕФОТАКСИМА

Г. М. Миргалеев, С.В. Шилова, М.В. Волкова, А.Я. Третьякова, В.П. Барабанов

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия, 420015, Россия, г. Казань, ул. Карла Маркса, д. 68. E-mail: kombat9713@mail.ru

Важным направлением современной биомедицины является разработка новых лекарственных форм, способных усиливать эффективность действия и биодоступность лекарственных средств. Значительное внимание в этой области проявляется к полимерным носителям, которые могут обеспечивать адресную доставку, защиту и пролонгированное высвобождение лекарственных и биологически активных соединений. Биосовместимость и способность к биodeградации являются основными требованиями, которые предъявляются к полимерным носителям при их использовании в данных целях. Среди полимеров, удовлетворяющих этим требованиям, можно выделить природные полисахариды и комплексы на их основе.

Цель работы заключалась в получение сферических гелевых частиц для иммобилизации лекарственного средства цефотаксима, обеспечивающих его пролонгированное высвобождение. В качестве объектов исследования использовались природные полисахариды, проявляющие полиэлектролитные свойства - альгинат натрия ($M = 1.08 \times 10^5$, «Molecularmeal») и хитозан ($M = 3.8 \times 10^4$, степень деацетилирования 80%, ЗАО «Биопрогресс»). В качестве модельного лекарственного средства использовали натриевую соль цефотаксима (β -лактамный антибиотик III поколения). Получение сферогелей альгината кальция, модифицированных хитозаном, проводили путем добавления по каплям с помощью шприцевого насоса 2% водного раствора альгината натрия, содержащего цефотаксим, в раствор хлорида кальция ($C = 0,1 \text{ M}$), содержащий 2% хитозана. Сферические частицы со средним диаметром в $2,0 \pm 0,05 \text{ мкм}$ обладали плотной однородной структурой и были прозрачными.

Высвобождение цефотаксима из частиц альгината кальция проводили в физиологический раствор в условиях *in vitro* и контролировали спектрофотометрически в УФ-диапазоне. Полученные кинетические данные показали, что высвобождение антибиотика происходит за небольшой промежуток времени – уже за 30 мин происходит выход 70% лекарственного средства.

ОСОБЕННОСТИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ТОРФОВ ЭВТРОФНОГО БОЛОТА

А.А. Митина, П.Б. Борисов

Сибирский государственный медицинский университет (СибГМУ) Россия, 634050, г. Томск,

Московский тракт, 2

e-mail: aleona.mitina.2002@mail.ru

Отношение ОППП (**оптических плотностей полос поглощения**) ароматических фрагментов к алифатическим ($A_{C=C\ 1610}/A_{alkil\ 2920}$) свидетельствует о преобладании ароматических фрагментов, кроме трёх образцов глубиной 10-20 (1,27), 20-30 (1,36) и 80-90 (1,35), что может быть связано с невысокой степенью разложения (5-10%). В образцах с глубин 10-20 и 20-30 см наблюдаются одни из наименьших значений $A_{OH\ 3400}/A_{C=C\ 1610}$ и наибольшие значения $A_{C=O\ 1720}/A_{alkil\ 2920}$, $A_{C-O\ 1225}/A_{alkil\ 2920}$ и $A_{C-O\ 1035}/A_{alkil\ 2920}$. Для образца, придонного слоя - 230-240 характерно наименьшее значение $A_{C=O\ 1720}/A_{alkil\ 2920}$ (0,59), $A_{C-O\ 1225}/A_{alkil\ 2920}$ (0,69), по сравнению с остальными образцами. Наименьшие содержания гидроксильных $A_{C=O\ 1720}/A_{C=C\ 1610}$ (0,94), сложноэфирных групп $A_{C-O\ 1225}/A_{C=C\ 1610}$ (1,03) и простых эфиров $A_{C-O\ 1035}/A_{C=C\ 1610}$ (1,05) наблюдаются у ГК с глубины 80-90 см. Образец с глубины 90-100 см характеризуется наибольшим значением $A_{OH\ 3400}/A_{C=C\ 1610}$ (1,97) и наименьшим значением $A_{C-O\ 1035}/A_{alkil\ 2920}$ (0,69). Во всех исследуемых образцах наблюдается повышение относительных значений спектральных коэффициентов $A_{C-O\ 1035}/A_{C=O\ 1720}$, свидетельствующих о высоком содержании углеродных фрагментов, наибольшее содержание отмечено в образцах глубиной 210-220 (1,68) и 230-240 (1,63). Также идет преобладание сложноэфирных групп и простых эфиров во всех образцах [1].

Выявлено, что образцы ГК из торфов эвтрофного болота обладают высоким содержанием почти всех исследуемых функциональных групп, в частности сложноэфирных и карбоксильных групп, простых эфирных, углеродных и ароматических фрагментов, достаточно высоким содержанием спиртовых гидроксидов. Максимальная интенсивность полос поглощения в спектрах всех исследуемых ГК отмечена для гидроксильных (спирты, фенолы), карбонильных (хиноны и гидроксихиноны), карбоксильных групп и их функциональных производных.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Томской области в рамках научного проекта № 18-43-700014 р_а.

Литература:

1. Юдина Н. В., Тихова В. И. // Химия растительного сырья. 2003. №1.

ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ *gem*-БИСТИОЕНАМИНОВ ИЗ ВИНИЛАЗИДОВ И ТИОЛОВ

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

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

Россия, 125047 Москва, Миусская пл., 9.

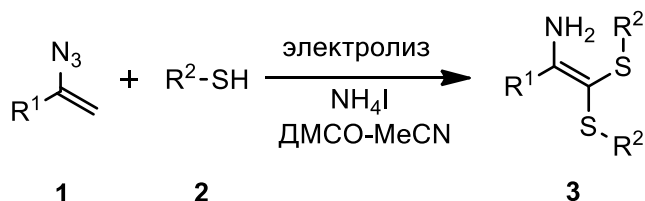
⁶Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

В структуре многих биологически активных веществ содержатся тетразамещённые двойные связи, однако их получение методами органической химии может быть сложной задачей из-за стерических затруднений. Особый интерес представляют *гем*-бисзамещённые тетразамещённые алкены: их используют в качестве промежуточных веществ для получения полиненасыщенных соединений, гетероциклов, функционализированных карбоновых кислот и других веществ [1].

Ранее сообщалось, что проведение реакции между тиолами и винилазидами в присутствии кислорода приводит к смеси монозамещённых тиоиминов и тиоенаминов, которые гидролизуются до кетонов при попытке провести хроматографию на силикагеле[2].

В данной работе мы осуществили электросинтез *gem*-бистиоенаминов **3** из винилазидов **1** с тиолами **2**



Реакцию проводят в смеси растворителей ДМСО-MeCN в присутствии иодида аммония в качестве фонового электролита и редокс катализатора в конструктивно простой неразделенной электрохимической ячейке, снабженной платиновыми электродами [3].

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

Список литературы:

1. Chelucci G. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1344–1462.
2. Montevocchi P.C., Navacchia M.L., Spagnolo P. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5846–5848.
3. Мулина О. М., Доронин М. М., Костягина В. А., Тимофеев Г. П. *Ж. Орг. Хим.*, **2021**, *57*(8), 1185–1192.

ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПИЛЛАР[5]АРЕНОВ

А. А. Назарова, Л. С. Якимова, И. И. Стойков

Химический институт им. А.М. Бутлерова, КФУ.

420008 Казань, ул. Кремлёвская 18. E-mail: anas7tasia@gmail.com.

Применение интерполиэлектродитных комплексов (ИПЭК) в качестве систем доставки лекарственных средств или систем визуализации привлекает всё большее внимание исследователей ввиду экологичности и безопасности подобных систем, благодаря получению в водных средах без применения органических растворителей и химических сшивающих агентов посредством смешивания противоположно заряженных растворов полиэлектролитов в различных соотношениях. Перспективным направлением в создании ИПЭК является применение макроциклических соединений. Взаимодействие макроцикла с молекулами противоположно заряженного полиэлектролита приводит к изменению свойств супрамолекулярного комплекса за счёт кооперативной агрегации его компонентов. Полиэлектролит, роль которого могут играть различные поверхностно-активные вещества, может изменять агрегационные и связывающие свойства макроциклического соединения.

Использование пиллар[5]аренов в качестве макроциклического компонента особенно привлекательно благодаря возможности модификации различными функциональными группами с обеих сторон макроциклической платформы. Пиллар[5]арены способны образовывать комплексы с различными биологически значимыми субстратами, задействуя при этом свою гидрофобную полость или заместители на обоих ободах макроциклического кольца. Подобная стратегия дизайна интерполиэлектродитных супрамолекулярных смешанных систем пиллар[n]арен-ПАВ приведёт к синергетическому взаимодействию двух составляющих и позволит специфически взаимодействовать с третьим компонентом (лекарственное средство или флуоресцентная метка), что непременно будет востребовано в фармацевтике и биомедицинской диагностике.

В ходе исследования были получены стехиометрические и нестехиометрические интерполиэлектродитные комплексы на основе водорастворимых деказамещённых пиллар[5]аренов и противоположно заряженных ПАВ. Было показано, что синтезированные ИПЭК специфически взаимодействуют с третьим компонентом, 4',6'-диамидино-2-фенилиндолом (DAPI), применяемым в системах визуализации.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 18-73-10094, <https://rscf.ru/project/18-73-10094/>.

ДИЗАЙН [1]РОТАКСАНОВ НА ОСНОВЕ ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ ПИЛЛАР[5]АРЕНОВ

А. А. Назарова, И. И. Стойков

Химический институт им. А.М. Бутлерова, КФУ.

420008 Казань, ул. Кремлёвская 18. E-mail: anas7tasia@gmail.com.

В последние годы в центре внимания супрамолекулярной химии находятся системы, способные к самоорганизации. Самоорганизация супрамолекулярных структур позволяет создавать на их основе молекулярные машины, катализаторы, биомиметики, эффективные и селективные синтетические рецепторы и т.д. Синтез подобных супрамолекулярных ансамблей осуществляется благодаря различным нековалентным взаимодействиям: силам Ван-дер-Ваальса, водородному и галогенному связыванию, гидрофобным, π - π /СН- π и кулоновским взаимодействиям. Среди многообразия супрамолекулярных ансамблей особый интерес для химиков и нанотехнологов представляют ротаксаны, ввиду их потенциального применения в качестве молекулярных переключателей и машин, которые способны осуществлять квазимеханические движения, направленные на совершение полезной работы. На сегодняшний день ротаксаны описывают как комплексы, состоящие из циклических молекул, нанизанных на линейные молекулы. Взаимодействие «гость-хозяин» является одним из основных взаимодействий при конструировании ротаксановых и псевдоротаксановых структур. С открытием пиллараренов в 2008 году появилась возможность создавать новые псевдо- и ротаксановые структуры с интересными и практически полезными свойствами.

В данной работе представлен подход к синтезу новых монозамещённых пиллар[5]аренов, содержащих *N*-(аминоалкил)амидные и 1-аминофосфонатные фрагменты. Структура и состав синтезированных макроциклов были подтверждены комплексом физических методов ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ИК-спектроскопией и масс-спектрометрией МАЛДИ, индивидуальность - измерением температуры плавления, а состав - элементным анализом. Впервые в синтезе ротаксановых структур на примере пиллар[5]аренов, содержащих *N*-(аминоалкил)амидный фрагмент, предложено использовать объемную фосфорильную группу в качестве блокирующего фрагмента. Образование стабильных [1]ротаксанов становится возможным благодаря наличию сильной водородной связи между NH-протонами и кислородом метоксильного фрагмента.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 21-73-00093, <https://rscf.ru/project/21-73-00093/>).

СИНТЕЗ СУЛЬФОПРОИЗВОДНЫХ ПИЛЛАР[5]АРЕНА И ИХ САМОСБОРКА С ПРОТИВООПУХОЛЕВЫМИ ПРЕПАРАТАМИ БЕЛКОВОЙ ПРИРОДЫ В БИОСОВМЕСТИМЫЕ НАНОСИСТЕМЫ

В.А. Назмутдинова, Ю.И. Александрова, Д.Н. Шурпик, О.А. Мостовая, П.В. Зеленихин, И.И. Стойков.

Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ

420008 Казань, ул. Кремлёвская 29/1. E-mail: n-vika-art@mail.ru

За последние десятилетия была разработана и активно используется концепция протеиновой терапии онкозаболеваний. Однако низкие стабильность, биодоступность и мембранная непроницаемость противоопухолевых белковых препаратов в сочетании с высокой иммуногенностью сильно ограничивают их использование. Устранить данные недостатки позволяет использование препаратов в более низких концентрациях с функцией пролонгированного действия или применение макроциклических молекул в комбинированной терапии совместно с терапевтическими пептидами.

В данной работе были синтезированы новые водорастворимые производные пиллар[5]арена, содержащие в своей структуре одновременно сульфогруппы и флуоресцентную метку. Наличие сульфогрупп в составе макроцикла обуславливает его растворимость в воде, а включение ковалентно связанного флуоресцентного фрагмента способствует визуализации внедрения противоопухолевого препарата в раковую клетку. Структура полученных макроциклов была охарактеризована с помощью современных физических методов (ИК-, ^1H , ^{13}C ЯМР - спектроскопия, MALDI и ESI- масс-спектрометрия).

Методом электронной спектроскопии поглощения и флуоресцентной спектроскопии было установлено взаимодействие флуоресцеинсодержащего сульфопиллар[5]арена с белками (блеомицин, биназа, лизоцим). По данным динамического светорассеяния синтезируемый макроцикл с биназой и лизоцимом при $\text{pH} = 7.4$ образовывали устойчивые монодисперсные агрегаты. Морфология и размер образующихся агрегатов с белковыми противоопухолевыми препаратами были изучены с помощью просвечивающей электронной микроскопии.

Таким образом, впервые были синтезированы водорастворимые макроциклические рецепторы на платформе пиллар[5]арена, содержащего одновременно заряженные анионные фрагменты и флуоресцентную метку, что может найти применение в стабилизации и пролонгации действия противоопухолевых препаратов белковой природы.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 20-73-00161.

СИНТЕЗ, ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПРОИЗВОДНЫХ ТРИАЗОЛО[4,3-А]ПИРИМИДИНА С ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

А.А. Нефедова², А.С. Агарков^{1,2}, Э.Р. Габитова², Д.Р. Исламов^{1,2}, А.С. Овсянников^{1,2},
С.Е. Соловьева^{1,2}, И.С. Антипин^{1,2}

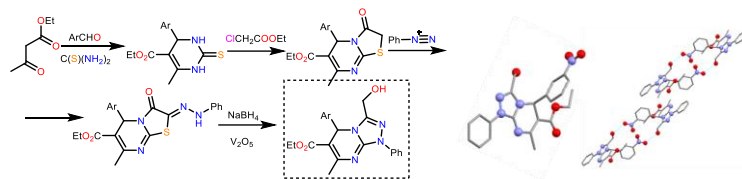
¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский научный центр
РАН, Казань, Россия

420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8.

²Казанский федеральный университет, Казань, Россия

420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18. E-mail: elina81100@gmail.com

Онкологические заболевания являются одними из самых сложных в тераностике в связи с разнообразными причинами их возникновения и развития. Тиазоло[3,2-а] и триазоло[4,3-а]пиримидины являются одними из перспективных структурными фрагментами для разработки лекарственных веществ, в том числе и противораковых препаратов [1]. Поскольку кольцевая система триазолпиримидинов изоэлектронна с пурином, данный гетероцикл был предложен в качестве аналога пуринов, проявляющих противоопухолевую активность. Настоящая работа посвящена синтезу производных триазоло[4,3-а]пиримидинов, а также оценке цитотоксичности и выявлению зависимости цитотоксичность-структура полученных гетероциклических соединений. Четвертая стадия заключается в реакции восстановления с последующей перегруппировкой гетероциклической структуры, что является удобным способом получения моногидроксипроизводных триазолопиримидинов [2].



Строение полученных соединений подтверждено комплексом физико-химических методов (ИК, ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопия, MALDI TOF, PCA) анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 20-33-90124.

Список литературы:

1. El-Zahar Magdy I., Adb El-Karim Somaia S., Haiba Mogedda E., Khedr Mohammed A. *Acta Poloniae Pharmaceutica*. **2011**, 68, 357
2. Lashmanova E.A.; Agarkov A.S. *Chem. Heterocycl. Comp.*, **2019**, 55, 1217

МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ЦИКЛИЗАЦИИ КУБОГЕНОВ С ДИОКСИДОМ ТИОМОЧЕВИНЫ В ВОДНО-ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ

К. С. Никитин, Ю. В. Поленов, Е. В. Егорова, Д. А. Патрушева

Ивановский государственный химико-технологический университет

153000 Иваново, Шереметевский просп. 7. E-mail: nikitin_kost@mail.ru

Восстановительная циклизация производных диимидов бинафтилгексакарбоновой кислоты – кубогенов лежит в основе получения периленовых красителей в процессах печатания тканей и крашения волокон.

Нами изучено взаимодействие N,N'-ди(3,5-диметилфенил)- и N,N'-ди(4-хлорфенил)диимида 1,1'-бинафтил-4,4',5,5',8,8'-гексакарбоновой кислоты (bis(3,5-(CH₃)₂Ph)Cub и bis(Cl-Ph)Cub соответственно) с диоксидом тиомочевина в водно-щелочном растворе.

Установлено, что конечными продуктами реакции являются ди- и тетраанионы соответствующих дизамещенных N,N'-диимидов перилентетракарбоновых кислот (ПТКК). Их соотношение, а также наличие побочных продуктов зависят от вида заместителей при атомах азота, а также от концентрации диоксида тиомочевина и наличия или отсутствия кислорода воздуха в растворе. В аэробных условиях это анионы дитионита и анион-радикалы диоксида серы, в анаэробных – анионы сульфоксиловой кислоты. В случае проведения реакции bis(3,5-(CH₃)₂Ph)Cub и bis(Cl-Ph)Cub с ДОТМ в отсутствие кислорода воздуха восстановление происходит за счет анионов сульфоксиловой кислоты SO₂²⁻ по маршруту: кубоген → промежуточный продукт → дианион ПТКК. При небольших избытках ДОТМ в присутствии кислорода воздуха восстановительными интермедиатами, в основном, являются дитионит-анионы S₂O₄²⁻, и процесс преимущественно протекает по маршруту: кубоген → промежуточный продукт → тетраанион ПТКК.

При больших избытках восстановителя в присутствии кислорода воздуха протекает параллельный маршрут за счет появления достаточного количества анион-радикалов: кубоген → промежуточный продукт → продукт циклизации с не отщепленными карбоксильными группами. При окислении кислородом воздуха конечных продуктов циклизации в твердой фазе образуется периленовый краситель.

Таким образом, нам удалось выявить влияние условий проведения реакции циклизации bis(3,5-(CH₃)₂Ph)Cub и bis(Cl-Ph)Cub на ее стехиометрический механизм.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЯ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА

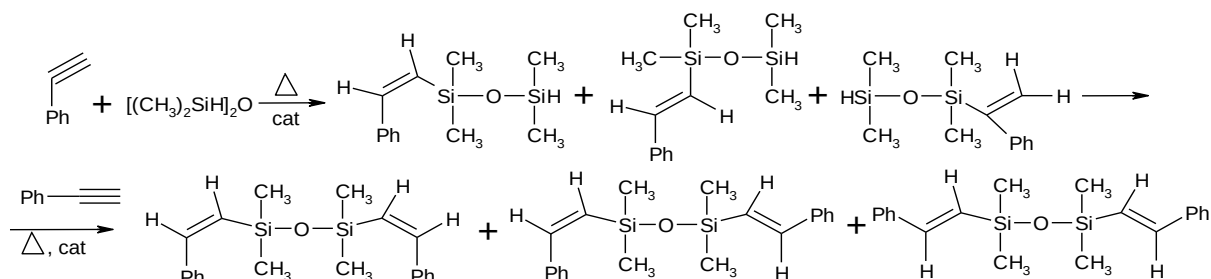
В.С. Никифорова, Д.А. де Векки

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (ТУ)

190013 Санкт-Петербург, Московский пр. 26. E-mail: Vika_280599@inbox.ru

Винилсилоксаны – ценные строительные кремнийорганические блоки для полимерной химии, синтез которых можно осуществлять гидросилилированием соответствующих алкинов. Цель работы – исследование каталитических свойств платиновых и родиевых комплексов в модельном гидросилилировании, предполагающее изучение влияния каталитической системы и условий проведения реакции на целевой процесс и побочные при гидросилилировании реакции.

Гидросилилирование фенилацетилена тетраметилдисилоксаном (ТМДС) приводит к геометрическим изомерам продукта β -присоединения и следовым количествам продукта α -присоединения. Наличие в получающихся силоксанах реакционноспособной группы Si–H предопределяет их дальнейшее присоединение к фенилацетилену с сохранением закономерностей первичного процесса. Побочными при гидросилилировании процессами являются восстановление фенилацетилена, диспропорционирование и дегидроконденсация ТМДС, гидросилилирование фенилацетилена побочно образовавшимися силоксанами.



Метод ЯМР удобно использовать для определения селективности присоединения ТМДС к фенилацетилену (например, в спектре ЯМР ^1H дублет протонов *цис*-изомера проявляется в области 5,6-6,0 м.д., *транс*-изомера – 6,3-7,1 м.д.), однако оптимальным методом контроля является газожидкостная хроматография, т.к. она позволяет качественно и количественно определять состав реакционной массы (например, силоксаны, сигналы которых накладываются друг на друга в спектре ЯМР).

Оптимальная температура гидросилилирования в присутствии исследованных металлокомплексов 20–30 °С. Оптимальная концентрация катализаторов на основе платины – $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, на основе родия – в 4 раза выше. Увеличение концентрации катализатора приводит к росту выхода продуктов двойного присоединения, а ее снижение повышает время достижения полной конверсии фенилацетилена.

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА 1-АРИЛ-1*H*-ПИРАЗОЛО[4,3-*b*]ПИРИДИНОВ

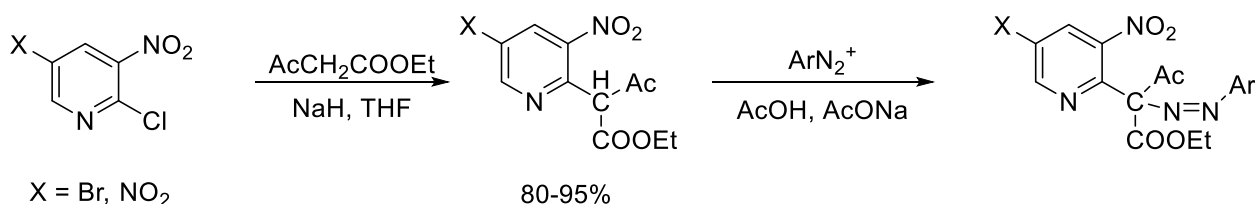
В. В. Никольский, А. М. Старосотников

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

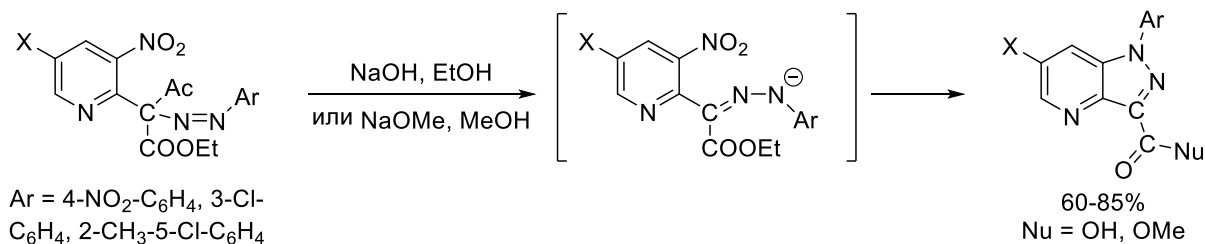
119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: mn181069@mail.ru

Разработка методов синтеза азотсодержащих гетероциклических соединений является одним из основных и крупнейших направлений в современном органическом синтезе. Производные 1*H*-пиразоло[4,3-*b*]пиридина изучены слабее родственных изомерных систем, однако недавно была обнаружена высокая активность этих соединений против болезни Паркинсона и анапластической лимфомы [1]. Нами был исследован новый подход к синтезу полифункциональных 1-арил-1*H*-пиразоло[4,3-*b*]пиридинов на основе 2-хлор-3-нитропиридинов, ацетоуксусного эфира и замещенных анилинов.

Первой стадией является образование С-С связи с помощью реакции замещения активированного атома хлора в 2-хлор-3-нитропиридинах на анион ацетоуксусного эфира. Полученные (3-нитропиридин-2-ил)ацетоуксусные эфиры благодаря наличию трех электроноакцепторных групп способны к легкой енолизации и гладко вступают в реакцию азосочетания с различными ароматическими солями диазония.



Образующиеся стабильные азосоединения под действием нуклеофилов быстро и с высокими выходами подвергаются тандемному деацетилированию-циклизации в производное 1-арил-1*H*-пиразоло[4,3-*b*]пиридин-3-карбоновой кислоты. Используемое нуклеофильное основание также входит в карбоксильную группу продукта, приводя соответственно к свободной кислоте или ее метиловому эфиру.



Список литературы:

1. Tahir, T.; Ashfaq, M.; Saleem, M.; Rafiq, M.; Shahzad, M.I.; Kotwica-Mojzych, K.; Moyzych, M. *Molecules* **2021**, *26*, 4872

НОВЫЕ ПРИМЕРЫ *ONE-ROT* СИНТЕЗА ИЗОМЕРНЫХ АРИЛМЕТИЛИДЕНЗАМЕЩЕННЫХ 2-АМИНО-5,6,7,8-ТЕТРАГИДРОХИНОЛИН-3-КАРБОНИТРИЛОВ И ПИРИМИДО[4,5-*b*]ХИНОЛИН-4-ОНОВ НА ИХ ОСНОВЕ

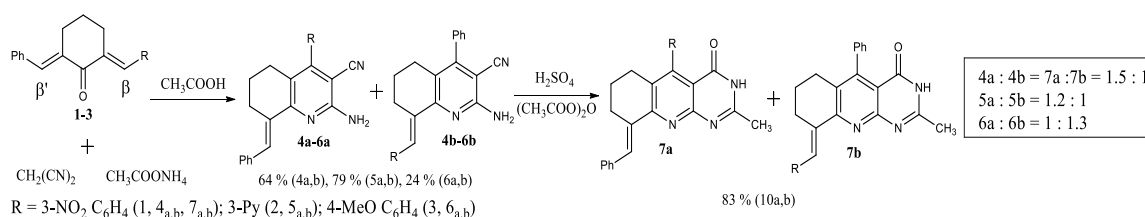
А.В. Никулин, А.П. Кривенько

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»

410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83. E-mail: aleksander.ni2013@yandex.ru

Химия 2-аминохинолин-3-карбонитрила является быстро развивающейся областью исследований и ареной применения новых синтетических методов, что обусловлено практически полезными свойствами соединений этого ряда и использованием их в качестве молекулярной «платформы» для построения новых гетеросистем. Одним из способов получения аминохинолинкарбонитрилов является трехкомпонентная конденсация доступных симметричнопостроенных диеноновых производных циклогексана с малонитрилом и ацетатом аммония.

Нами впервые введены в эту реакцию несимметричные диарилметиленциклогексаноны **1-3**, содержащие, наряду с фенильным, электронодонорный (4-метоксифенил) и электроноакцепторные (3-нитрофенил, 3-пиридил) терминальные заместители. При этом из-за неравноценности реакционных центров (β , β') образуются с различными суммарными выходами (24-79%) смеси региоизомеров 2-амино-4-арил-8-арилметилен-5,6,7,8-тетрагидрохинолин-3-карбонитрилов **4_{a,b}**-**6_{a,b}** с преимуществом изомеров **4_a**, **5_a**, **6_b** как результат первичной атаки С-нуклеофила по Михаэлю активированной двойной связи со стороны наиболее электроноакцепторного заместителя



Наличие amino- и цианогрупп в полученных соединениях и их вицинальное положение позволяют осуществить аннелирование пиримидинового цикла при кипячении аминохинолинкарбонитрилов **4_{a,b}** в уксусном ангидриде (растворитель и циклизующий реагент) и H₂SO₄. Получены замещенные гексагидропиримидо[4,5-*b*]хинолин-4-оны **7_{a,b}** с высоким суммарным выходом (83 %), при соотношении изомеров, соответствующему соотношению изомеров исходных соединений.

АСИММЕТРИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ЭФФЕКТИВНОГО hNK₁ АНТАГОНИСТА КОМПАНИИ MERCK И ЕГО СТЕРЕОИЗОМЕРА

И. В. Окладников^{1,2}, А. Ю. Сухоруков^{1,2}

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

119991 Москва, Ленинский просп. 47

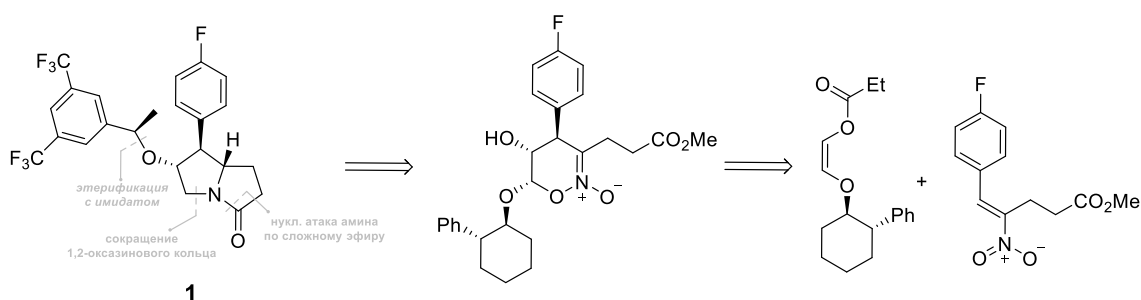
²РХТУ имени Д.И. Менделеева

Миусская площадь, 9, стр. 33, Москва. E-mail: ivo-03@yandex.ru

Нейрокинины – это пептиды, управляющие широким спектром процессов в физиологии человека посредством GPCRs (тахикининовых) рецепторов. Терапевтический потенциал антагонистов тахикининовых рецепторов представляет на сегодняшний день огромный интерес. Антагонисты hNK₁ рецепторов используются для терапии побочных эффектов химиотерапии рака. Способность hNK₁ антагонистов эффективно проникать в головной мозг создает предпосылки их использования для лечения заболеваний ЦНС.

Соединение **1**, разработанное компанией Merck, показало субнанолярную аффинность к hNK₁ рецепторам [1]. Однако, разработанная Merck схема его синтеза характеризуется низкой регио- и стереоселективностью (14 стадий, общий выход 2%).

Нами разработан короткий семистадийный синтез hNK₁ антагониста **1** компании Merck, а также его C12-эпимера, ранее не полученного в литературе. Синтез включает в себя стереоселективное образование N-оксида 1,2-оксазинового кольца реакцией [4+2]-циклоприсоединения и его последующее гидрирование с образованием бициклического карбоксамидного каркаса как ключевые стадии:



Используя такую стратегию синтеза, целевое соединение **1** и его эпимера было получено с высокой регио- и стереоселективностью. Общий выход составил 9%.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 17-13-01411.

Список литературы:

1. Morriello, G. J.; DeVita, R. J.; Mills, S. G. *Bioorg. Med. Chem.* **2008**, 6(5), 2156–2170.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЯ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТАНА

И. И. Иванова^{1,2}, А. П. Ольбрых^{1,2}, М. В. Попов^{1,2,3}

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

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

³*Новосибирский государственный технический университет*

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

В настоящее время особый интерес представляют экологичные источники энергии, к числу которых относится водородное топливо. Наиболее рациональным способом получения водорода является каталитическое разложение легких углеводородов, где в качестве катализатора используются наночастицы никеля, нанесенные на различные пористые носители. Одним из традиционных способов получения таких катализаторов является золь-гель метод, к недостаткам которого относится ограниченный выбор исходных реагентов, многостадийность, большое количество сточных вод.

В данной работе были получены два образца катализатора, синтезированных альтернативными методами. Катализатор 82Ni-8Cu/SiO₂(масс.%) был получен методом сплавления солей металлов, преимуществами которого являются минимальное количество побочных продуктов, простота выполнения, отсутствие сточных вод. Кроме того, был синтезирован образец катализатора 90Ni/SiO₂(масс.%), приготовленный методом модифицированного гетерофазного золь-гель синтеза, к числу особенностей которого относится большая вариативность в выборе реагентов.

Оценка каталитической активности полученных катализаторов выполнена в процессе разложения метана при температуре 600°C и давлении 1 атм на установке УЛкат 1М/100 (Россия). Текстульные характеристики полученных образцов были исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота. Было установлено, что полученные образцы не уступают по свойствам катализаторам, которые были ранее описаны в литературе. Концентрация водорода, полученного на катализаторе 90Ni/SiO₂(масс.%), составила 46 об.% в первый момент времени реакции и быстро снижалась. Катализатор 82Ni-8Cu/SiO₂(масс.%) показал меньшую концентрацию водорода в первый момент времени реакции – 34 об.%, однако добавка меди увеличила время жизни катализатора многократно, что привело к увеличению суммарного выхода водорода за период работы катализатора. Таким образом, полученные катализаторы показали свою перспективность в процессе каталитического разложения метана.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ В РЕАКЦИИ ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЯ АЛКИНОВ

Е. Э. Ондар, Ю. В. Бурыкина, В. П. Анаников

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Концепция «коктейля» каталитически активных частиц (или динамических каталитических систем) была впервые доказана и изучена на палладиевых каталитических системах [1], и продолжает активно изучаться в настоящее время [2]. Она заключается в образовании и взаимопревращении частиц металла (например, молекулярных комплексов, кластеров, наночастиц), вносящих вклад в каталитическую активность по отдельности (рис.1). Это явление следует учитывать при разработке новых катализаторов и повышении их эффективности, поскольку различные активные каталитические частицы могут одновременно давать вклад в продукт реакции.

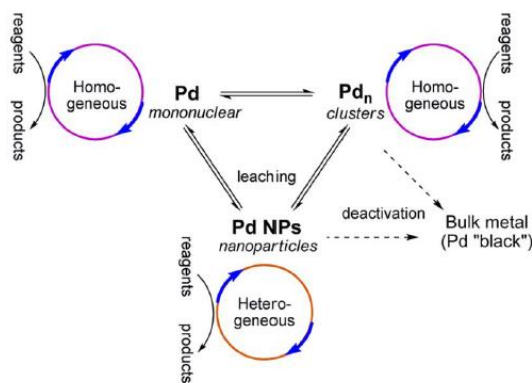


Рис.1. Возможные превращения палладиевых частиц в ходе каталитической реакции [3].

В этой работе было рассмотрено и изучено «коктейльное» поведение платиновой каталитической системы в ходе реакции гидросилилирования алкинов гетерогенным катализатором. В качестве модельной системы взяты нанесенные платиновые катализаторы. Разработан и апробирован подход изучения «коктейльных» каталитических систем. Также рассмотрено влияние реагентов и метода получения нанесенного катализатора на тип катализа.

Список литературы:

1. Eremin D.B., Ananikov V. P., *Coord. Chem. Rev.*, **2017**, 346, 2-19.
2. Prima D.O., Kulikovskaya N.S., Galushko A.S., Mironenko R.M., Ananikov V.P., *Curr. Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, **2021**, 100502.
3. A. S. Kashin, V. P. Ananikov, *J. Org. Chem.*, **2013**, 78, 11117-11125.

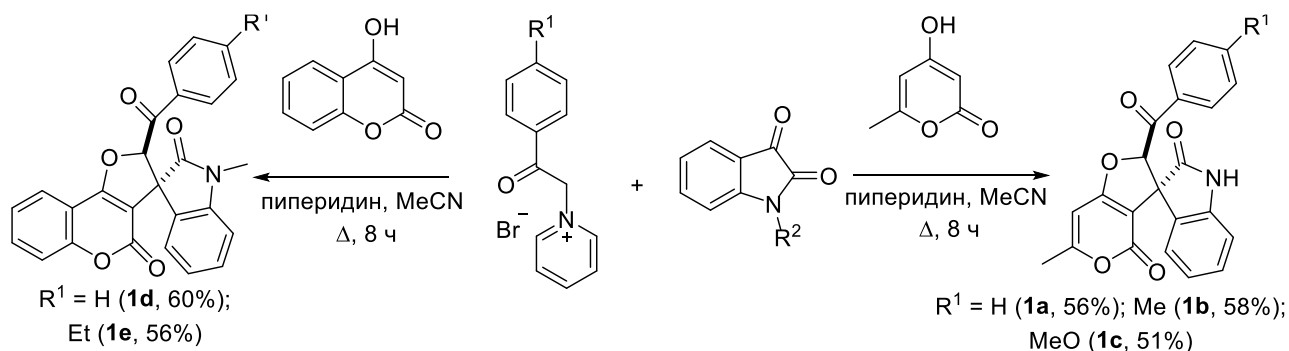
СИНТЕЗ 2-АРОИЛ-2*H*-СПИРО[ФУРАН-3,3'-ИНДОЛИН]-2'-ОНОВ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ КОНДЕНСАЦИЕЙ ИЗАТИНОВ, СОЛЕЙ *N*-ФЕНАЦИЛПИРИДИНИЯ И β -КЕТОЛАКТОНОВ

Д. В. Осипов, В. А. Осянин

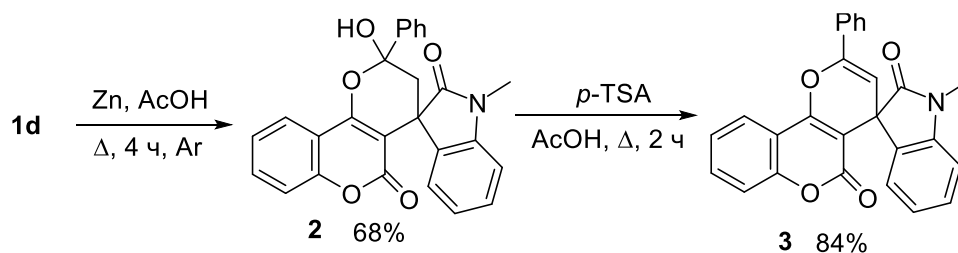
Самарский государственный технический университет

443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244. E-mail: osipovdv25@mail.ru

Спирооксиндолы широко представлены среди природных соединений, в первую очередь алкалоидов, и синтетически полученных продуктов, проявляющих широкий спектр биологического действия, в связи с чем в последнее время уделяется большое внимание разработке новых методов их синтеза. Нами предложен метод получения 2-ароил-2*H*-спиро[фуран-3,3'-индолин]-2'-онов **1a–f** на основе *N*-фенацилпиридиниевых солей, изатинов и циклических 1,3-дикарбонильных соединений – 4-гидрокси-6-метил-2*H*-пиран-2-она и 4-гидроксикумарина. Реакция протекает диастереоселективно и представляет собой каскадный процесс, включающий конденсацию Кнёвенагеля, карбо-реакцию Михаэля и внутримолекулярное нуклеофильное замещение.



На примере спирооксиндола **1d** было показано, что под действием цинка в кипящей AcOH он перегруппировывается в стабильный полукеталь **2**, дегидратация которого в присутствии *p*-толуолсульфокислоты приводит к спирозамещенному 4*H*,5*H*-пирано[3,2-*c*]хромен-5-ону **3**.



Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-03-01024.

ХЕЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ НА ПОВЕРХНОСТИ КАРБОКСИЛИРОВАННЫХ 5-НМ АЛМАЗНЫХ ЧАСТИЦ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ МАГНИТОХИМИИ И РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Е. В. Осипова¹, И. Э. Суворкова,² Т. Тсуджи,³ Я. Ишигуро,³ К. Такаи,³ В. Ю. Осипов⁴

¹ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

190013 Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26. E-mail: katyaossipova@mail.ru

² Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

³ Хосей университет, Токио, Япония

⁴ ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

Связывание катионов меди с поверхностью 5-нм частиц детонационного алмаза (ДНА) было впервые экспериментально реализовано более 15 лет назад и подробно исследовано в ряде работ [1]. Основная идея метода заключается в фиксации двухзарядных катионов путем ионного обмена с протонами карбоксильных групп.

Поверхность ДНА функционализировали ионами Cu^{2+} в водной суспензии ДНА. Присутствие катионов меди в хелатных комплексах подтверждено методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) при наблюдении сигналов от ионов Cu^{2+} в состоянии $3d^9$ и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией. Обнаружено, что только метод ЭПР способен надежно и метрологически четко детектировать сигнал от ионов Cu^{2+} , тогда как другие методы дают приблизительную оценку общего числа атомов меди.

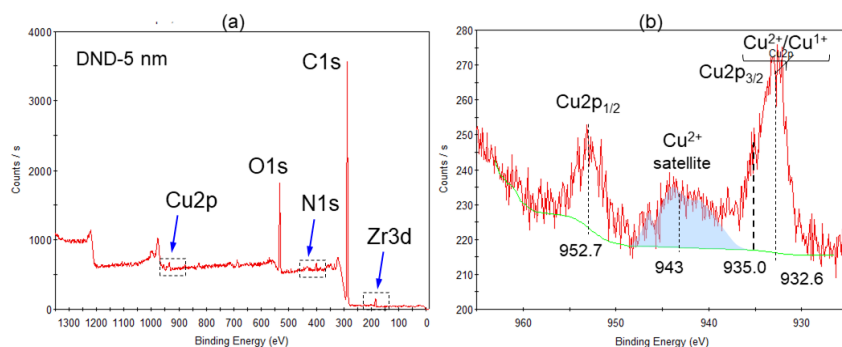


Рис. 1. XPS-спектр образца ДНА 5 нм (а) вместе с подробным спектром пика $\text{Cu}2p$ (б) для этого образца. Содержание меди: 2,28 мас. %.

Список литературы: [1] Gridnev I.D., Osipov V.Yu., Aleksenskii A.E, Vul A.Y, Enoki T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2014. 87 (6), 693-704.

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИИ АНРИ В УСЛОВИЯХ МИКРОЖИДКОСТНОГО ПОТОКА

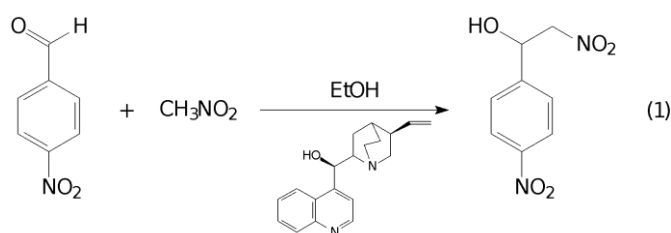
П. А. Павлов, М. С. Ощепков, К. А. Кочетков

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

125047, Москва, Миусская пл. 9. E-mail: pauli.pavlov@gmail.com

Микрожидкостные технологии имеют целый ряд преимуществ, в частности, позволяют быстрее и с меньшими затратами энергии проводить реакции. Нитроальдольная реакция (реакция Анри) – один из наиболее важных синтетических путей к образованию С-С связи. Нами возможности возможность повышения выхода, сокращения времени проведения данного процесса и его стереоселективного протекания.

Реакция Анри нитрометанов с пара-нитробензальдегидом в условиях микропотока проводилась при разных температурах в присутствии катализатора цинхонидина при скорости потока 0,166 мл/мин, а также в колбе. Контроль за ходом реакции осуществляли методом ЯМР и ВЭЖХ на хиральных колонках.



Выходы реакции Анри при разных условиях в микрожидкостных условиях

Т, °С	Катализатор, моль%			
	3	5	7,5	10
25	65%	80%	89%	95%
40	60%	75%	91%	91%
75	50%	71,5%	89%	75%

Результаты экспериментов демонстрируют сильную зависимость выхода целевого продукта от условий реакции. Установлено, что максимальное количество продукта можно получить при проведении процесса при 25°C и 10% катализатора. Сравнение условий синтеза в микропотоке с аналогичными результатами синтеза в колбе показали, что в непрерывном режиме можно получить примерно равные выходы продукта, но за существенно меньшее время реакции. В тоже время данные по стереоселективности, полученные при проведении ВЭЖХ на хиральной колонке показали, что цинхонидин неэффективен для данной реакции в качестве хирального катализатора в условиях микропотока. В настоящее время осуществляется подбор другого катализатора стереоселективного синтеза нитроальдоля по реакции Анри.

РЕГИОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ НЕСИММЕТРИЧНО ЗАМЕЩЁННЫХ 1,4- И 1,6-ДИЗАМЕЩЕННЫХ СЕМИТИОГЛИКОЛЬУРИЛОВ

А. Е. Павловская,^a А. А. Галочкин,^b В. В. Баранов,^b А. Н. Кравченко^b

^aРоссийский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева,

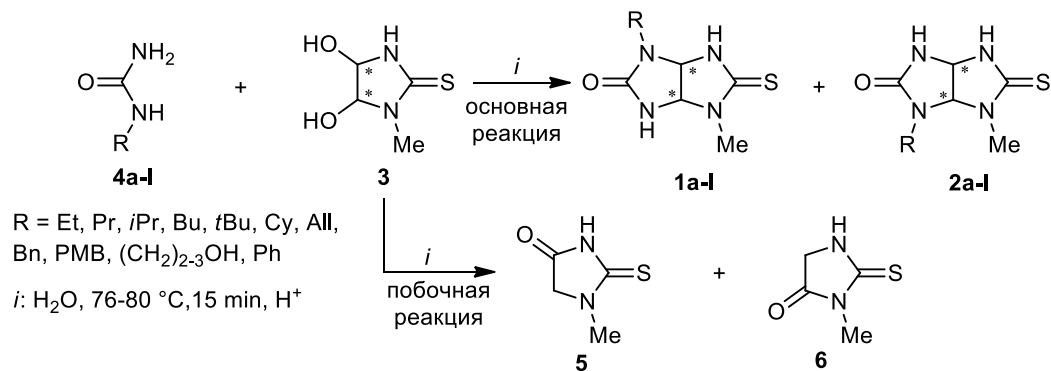
125047 Москва, Миусская пл., 9.

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

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

Семитиогликольурилы и их производные представляют не только самостоятельный интерес, обладая противогрибковым, цитотоксическим, седативным действием, но и используются в органическом синтезе, как исходные соединения для получения имино- и семиселеногликольурилов. На данный момент в литературе отсутствуют данные о методах получения несимметрично замещенных 1,4- и 1,6-семитиогликольурилов. Работа посвящена разработке подхода к получению несимметрично дизамещенных 1,4- и 1,6-семитиогликольурилов **1,2**.

Целевые соединения **1a-l**, **2a-l** получали реакцией 4,5-дигидрокси-1-метилимидазолидин-2-тиона (1-метил ДГИТ) **3** с 1-замещенными мочевины **4a-l** (R = Et, Pr, iPr, Bu, tBu, Cy, All, Bn, PMB, (CH₂)₂₋₃OH, Ph). При помощи ¹H ЯМР-мониторинга модельной реакции этилмочевины **4a** с 1-метил ДГИТ **3** (H₂O, 76-80 °C, 15 мин) было установлено, что основным продуктом реакции является 1-метил-4-этилсемитиогликольурил **1a**. Соотношение региоизомеров **1a:2a** составляет 3:1. Установлено также, что в реакционных массах имеются сигналы протонов побочных продуктов - гидантоинов **5,6**. Изменение температуры, времени проведения реакции и соотношения реагентов не влияет на региоселективность реакции. При замене воды на апротонный растворитель целевая реакция не идет, использование других протонных растворителей понижает выход целевых продуктов. В условиях модельной реакции синтезировали целевые соединения **1a-l**, **2a-l** с выходом 20-38%.



СИНТЕЗ НОВЫХ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ 3-(АРИЛМЕТИЛ)АМИНОПИРИДИН-2(1H)-ОНА

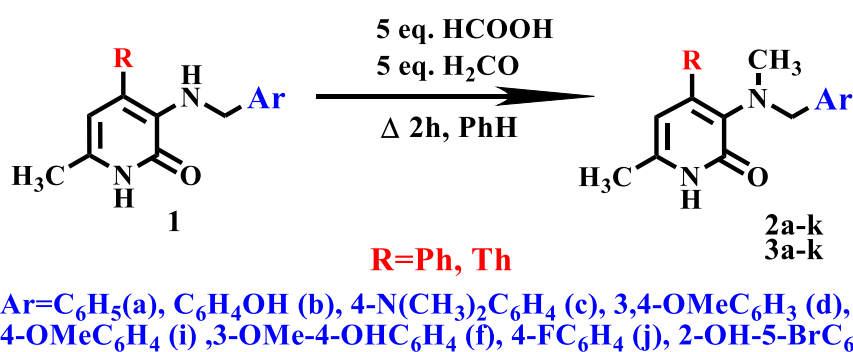
И. В. Паламарчук, И. В. Кулаков.

Тюменский государственный университет

625003 Тюмень, ул. Перекопская, 15а. E-mail: i.v.palamarchuk@utmn.ru

Известно, что 3-аминопиридин-2(1H)-оны обладают высокой антирадикальной активностью [1]. Кроме того, модификация 3-аминопиридин-2(1H)-онов по аминогруппе до 3-[(арилметил)амино]пиридин-2(1H)-онов **1** показали хорошую анксиолитическую и антидепрессивную активность [2].

С целью изыскания новых возможностей модификации структуры биологически активных 3-аминопиридин-2(1H)-онов, нами была исследована реакция Эшвайлера-Кларка [3] на основе синтезированных ранее производных 3-(арилметил)аминопиридин-2(1H)-онов **1** до соответствующих третичных аминов **2a-k**, **3a-k**.



Таким образом, не описанные ранее в литературе 3-(N-арил-N-метиламино)-6-метил-4-(фенил-, тиенил-)пиридин-2(1H)-оны **2a-k**, **3a-k** могут представлять интерес в плане удобного метода получения новой библиотеки соединений для последующего изучения биологической активности и возможного изучения взаимосвязи «структура – активность».

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-01143.

Список литературы:

1. I.V. Kulakov, M. V. Matsukevich, Z. T. Shulgau, Sh. Sergazy, T. M. Seilkhanov, A. Puzari, A. S. Fisyuk. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2015**, 51 (11/12), 991.
2. Irina V. Palamarchuk, Zarina T. Shulgau, Margarita A. Kharitonova, Ivan V. Kulakov. *Chemical papers*, **2021**, 75, 4729
3. Eschweiler W. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.* **1905**, 38, 880-882.
D.; Zhu, D.; Shi, L. *J. Org. Chem.* **2015**, 80, 5928.

СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ АЗОЛИЛ- И ТИОСТЕРОИДОВ

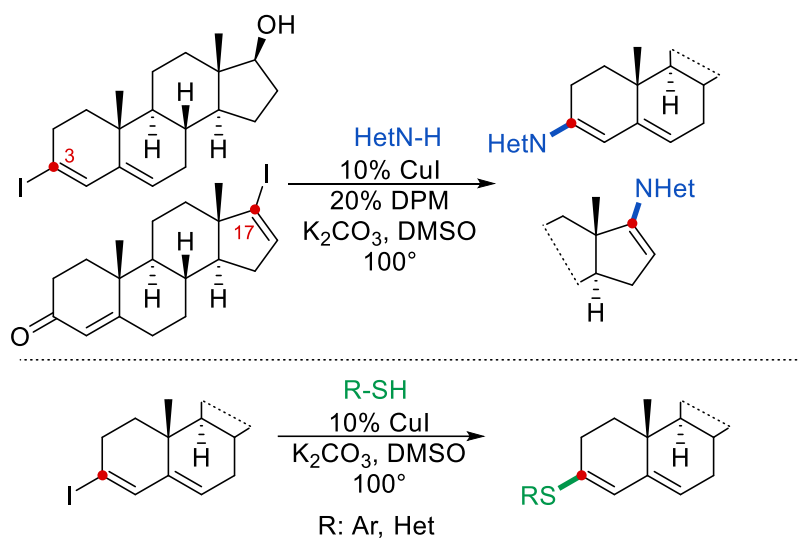
М. Д. Парулава, Ю. Н. Котовщиков, Г. В. Латышев, Н. В. Лукашев, И. П. Белецкая

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

119991 Москва, Ленинские горы. 1 стр.3. E-mail: mihail.parulava@yandex.ru

Стероиды являются важнейшим классом природных соединений, и обладают широким спектром биологической активности. Структурная близость основных стероидных гормонов, и, в то же время, огромная зависимость их биоактивности от положения и природы заместителей, делают их идеальными предшественниками для синтеза новых лекарств.

Не так давно в химии стероидов начали применяться катализируемые переходными металлами реакции образование связей C-C, которые позволили разработать простые и эффективные подходы к ранее труднодоступным соединениям. Пост-Ульмановская химия позволяет расширить число типов создаваемых связей, используя в качестве катализаторов легкодоступные соли Cu(I) и малотоксичные лиганды.



Данное исследование посвящено разработке методов синтеза amino- и тио-замещенных стероидов с помощью медь-катализируемых реакций, а также изучению их биоактивности. Каталитическое аминирование иодстероидов азолами происходит в присутствии CuI и дипивалоилметана, в то время как реакция с ароматическими и гетероароматическими тиолами не требует дополнительных лигандов. Противораковая активность полученных соединений была изучена на клеточных линиях MCF-7, SKOV-3, DU-145 и PC-3.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00774).

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ФУРАНСОДЕРЖАЩИХ ГИДРАЗИНИЛИДЕН-3-НИТРОПРОПАНОАТОВ

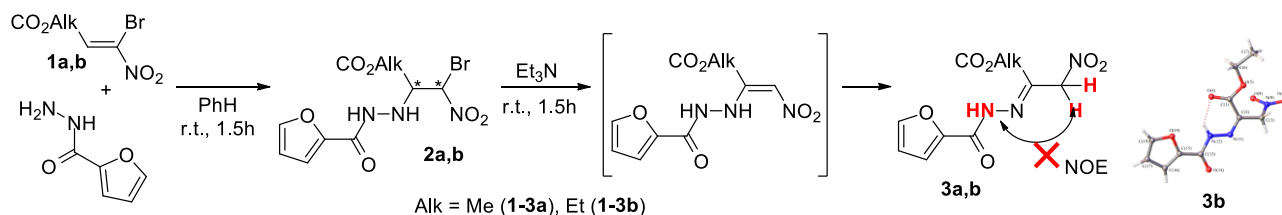
В.В. Пелипко, К.А. Гомонов, С.В. Макаренко

Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена,

191186, г. Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48. E-mail: kohrgpu@yandex.ru

Алкил-3-бром-3-нитроакрилаты – высокоактивные субстраты в реакциях с нуклеофильными реагентами [1]. Ранее на основе их взаимодействия с аминонитрогуанидином показана возможность получения гидразонов алкил-3-нитропропаноатов [2].

Нами изучено взаимодействие алкил-3-бром-3-нитроакрилатов **1a,b** с фуран-2-карбогидразидом. Показано, что первоначально образующиеся *аза*-аддукты Михаэля **2a,b** под действием Et₃N элиминируют HBr, претерпевают енамин-иминную изомеризацию и превращаются в гидразоны эфиров нитропировиноградной кислоты **3a,b** с выходом 60-63%.



Изучение строения гидразонов **3a,b** методом спектроскопии ЯМР ¹H-¹H NOESY позволяет приписать им *Z*-конфигурацию благодаря отсутствию ядерного эффекта Оверхаузера (NOE) между протонами NH и CH₂NO₂ групп. В свою очередь, исследование представителя гидразонов – соединения **3b** методом рентгеноструктурного анализа (РСА) подтверждает принятую *Z*-конфигурацию

Таким образом, нами получены новые представители замещенных гидразинилиден-3-нитропропаноатов и установлена их *Z*-конфигурация.

Авторы выражают благодарность д.х.н. Литвинову Игорю Анатольевичу (ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН) за изучение строения гидразона **3b** методом РСА.

Список литературы:

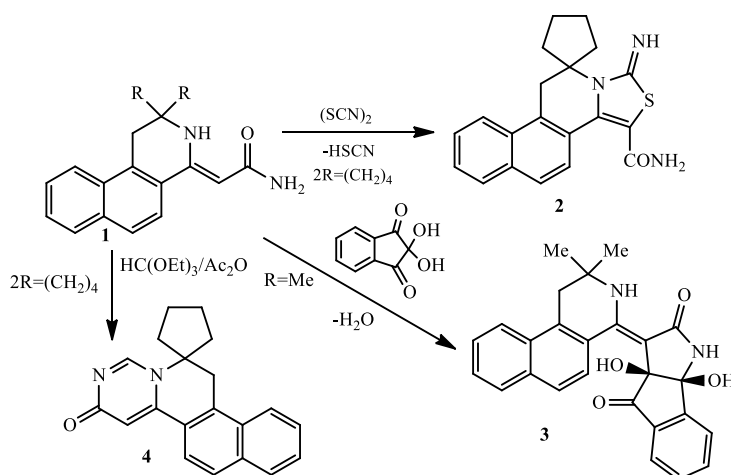
1. Kuritsyna, M. A.; et.al. *Russ. Chem. Bull.* **2021**, 70, 1605.
2. Berestovitskaya, V. M.; et.al. *Mend. Comm.* **2016**, 26, 323.

СИНТЕЗ НОВЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РЯДУ КОНДЕНСИРОВАННЫХ 3,3-ДИАЛКИЛ-1,2,3,4-ТЕТРАГИДРО-ИЗОХИНОЛИНОВ

Д.А. Перетягин, А.С. Юсов, А.Г. Михайловский

ФГБОУ ВО «Пермская государственная фармацевтическая академия» Минздрава РФ,
614990. Пермь, ул. Полевая 2, E-mail: neorghim.pfa@ru

Известно немало растительных алкалоидов, имеющих в своей структуре конденсированный изохинолин. Некоторые из этих веществ входят в состав лекарственных препаратов. Ранее показано, что енамины ряда 1,2,3,4-тетрагидроизохинолина, представляющие собой амбидентные нуклеофилы, могут служить строительными блоками для построения конденсированных систем, включающих изохинолиновый цикл (реакции с оксалилхлоридом, малонилдихлоридом, реакции Чичибабина, Неницеску и др).



Продолжая работы в этой области, мы установили, что енамины ряда 1,2,3,4-тетрагидроизохинолина могут вступать в реакцию роданирования с аннелированием цикла 1,3-тиазола. В качестве примера можно привести енаминоамид **1**, являющийся производным бензо[*f*]изохинолина, образующий при тиоцианировании тетрациклическую систему **2**. Также обнаружено, что енаминоамидная группа может реагировать в качестве 1,3-бинуклеофила, при этом в качестве нуклеофильных центров выступают группа NH₂ и β-углеродный атом енаминового фрагмента, например, с нингидрином образуется гликоль **3**. Аналогично протекает реакция с триэтилортоформиатом, при этом образуется соединение **4**. Таким образом, в енаминоамидах типа **1** в аннелировании цикла могут принимать участие не только группа енамина, но и амидная NH.

Полученные конденсированные системы **2** – **3** можно рассматривать в качестве потенциальных средств, влияющих на поведение и психику.

СИНТЕЗ FSL-КОНСТРУКТОВ НА ОСНОВЕ КЛАСТЕРОВ (A_{tetra} (ТИП 2))₂-D И (A_{tetra} (ТИП 2))₃-β-DD

Петракова Д.О., Рыжов И.М. Тузиков А.Б., Бовин Н.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биоорганической химии им. Академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова Российской академии наук

117437 Москва, ул. Миклухо-Маклая, 16/10. E-mail: d.petrakova2000@yandex.ru

FSL-конструктами называют молекулы, состоящие из функциональной части (F), спейсера (S) и липида (L). FSL обладают способностью самостоятельно встраиваться в мембрану живых клеток, не нарушая их жизнедеятельность, и придавать им свойства, заданные функциональной частью, которая может иметь различную природу (гликан, пептид, биотин и тд.). В частности, в роли функциональной части может выступать кластер, состоящий из олигомера аспарагиновой кислоты, к которому присоединены несколько углеводных фрагментов. Такие FSL демонстрировали лучшее связывание с соответствующими анти-гликановыми антителами, чем FSL с единичным гликаном. Также большой размер и поперечное сечение полярной головы таких гликолипидов может способствовать формированию рафтов – регионов клеточной мембраны с более упорядоченной упаковкой липидов.

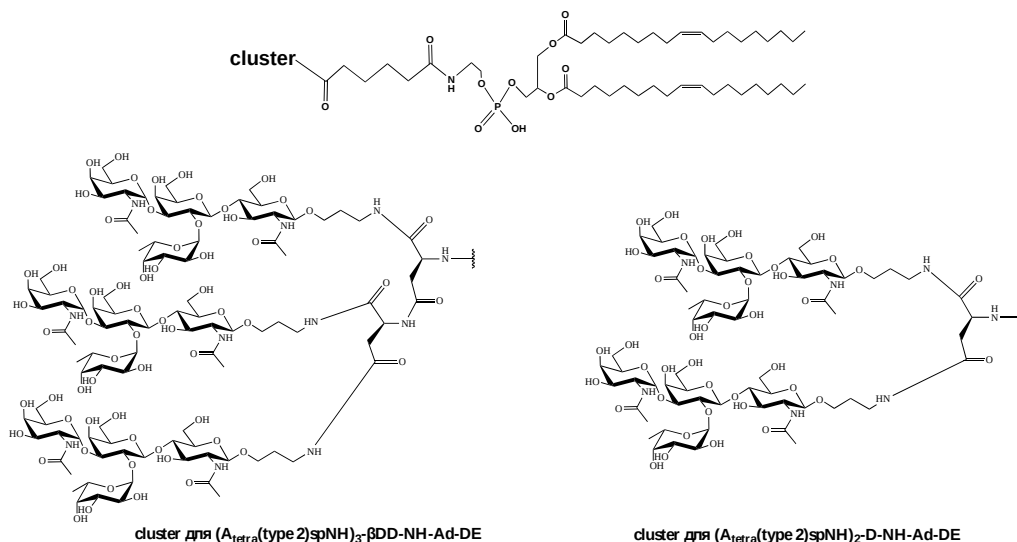


Рис. 1

Для более детального изучения свойств таких кластеров мы синтезировали FSL ($A_{tetra}(\text{тип } 2))_2$ -D-Ad-DE и ($A_{tetra}(\text{тип } 2))_3$ -β-DD-Ad-DE (Рис. 1). Для этого 3-аминопропил гликозид тетрасахарида А (тип 2) конденсировали с производным аспарагиновой кислоты D-NHZ или ее димера β-DD-NHZ, затем деблокировали аминогруппу, а полученные амины вводили в реакцию с активированным эфиром DE-Ad-ONSu, (Ad – остаток адипиновый кислоты, а DE – диолеилфосфатидилэтанолмин).

ГЕТЕРОГЕННЫЙ СИНТЕЗ ЦИКЛИЧЕСКИХ ПЕРОКСИДОВ, ОБЛАДАЮЩИХ ФУНГИЦИДНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Р. А. Петухов^{1,2}, Д. И. Фоменков¹, П. С. Радулов¹, И. А. Ярёмченко^{1,2}, А. О. Терентьев^{1,2}

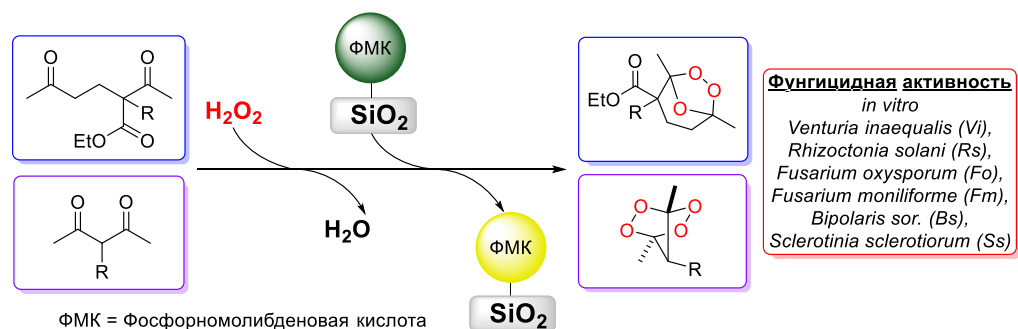
¹Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47.

²Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Россия, 125047,

Москва, Миусская площадь, д. 9. E-mail: roman.a.petukhov@gmail.com

Органические пероксиды являются важным и перспективным для исследований классом соединений. Сегодня их химия активно развивается вследствие обнаружения у них широкого спектра биологической активности, а именно, противомаларийной, противогельминтной, противораковой, противотуберкулезной и фунгицидной. Несмотря на более чем вековую историю химии пероксидов, их синтез в основном осуществляли в гомогенных условиях, поскольку гетерогенный синтез представляет собой серьезный вызов для этой области химии из-за наличия тенденции к разложению пероксидов на поверхности катализатора.



В настоящем исследовании разработан доступный и эффективный катализатор ($\text{H}_{3+x}\text{PMo}_{12-x}^{+6}\text{Mo}_x^{+5}\text{O}_{40}$)/ SiO_2 , позволяющий синтезировать мостиковые пероксиды с высоким выходом на выделенный продукт. При использовании разработанного катализатора образуются только целевые циклические пероксиды. Кроме того, синтез озонидов без использования озона в гетерогенных условиях был осуществлен впервые.

Синтезированные циклические пероксиды обладают высокой фунгицидной активностью по отношению к фитопатогенным грибам [1].

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

Список литературы:

1. Yaremenko I.A.; Radulov P.S.; Belyakova Y.Y.; Demina A.A.; Fomenkov D.I.; Barsukov D.V.; Subbotina I.R.; Fleury F.; Terent'ev A.O. *Chem. Eur. J.* **2020**, 26(21), 4734–4751.

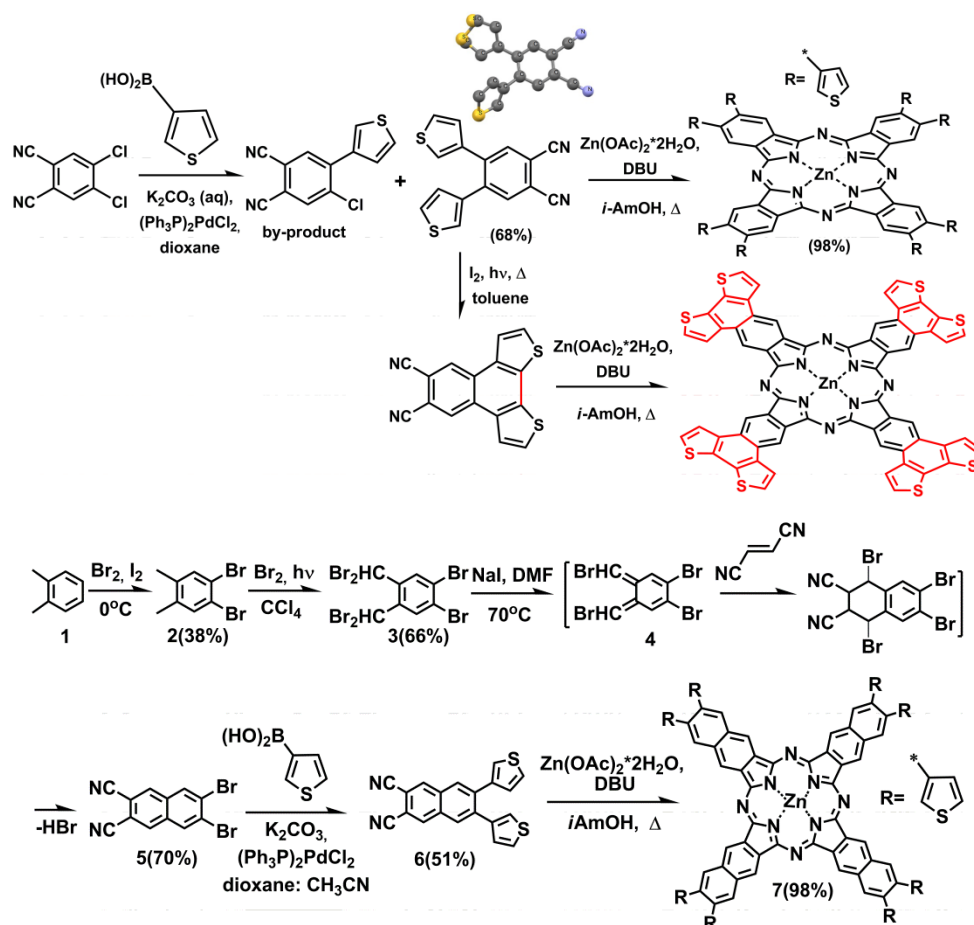
ФТАЛОЦИАНИНЫ И ИХ АНАЛОГИ, СОДЕРЖАЩИЕ ТИЕНИЛЬНЫЕ ФРАГМЕНТЫ: СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

А. А. Петухова, Т. В. Дубинина

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

119991 Москва, Ленинские горы, 1. E-mail: arisha.petukhova@mail.ru

Целью работы являлось получение аналогов фталоцианинов, содержащих тиенильные группы. Исходя из 4,5-дихлор-фталонитрила по реакции Сузуки получен бис(3-тиенил)замещенный *o*-фталонитрил, строение которого подтверждено данными РСА. На основе нитрила получен фталоцианиновый комплекс. Под действием света в присутствии йода бис(3-тиенил)-замещенный фталонитрил регоселективно вступал в реакцию Шолля с образованием бензодитиофен аннелированного фталоцианина. Для сравнения оптических свойств, исходя из *o*-ксилола получен бис(3-тиенил)-замещенный нафталоцианин Zn. Показано, что основной максимум поглощения полученных соединений смещается в длинноволновую область в ряду фталоцианин<бензодитиофен аннелированный фталоцианин<2,3-нафталоцианин. С использованием атомно-силовой микроскопии показано изменение морфологии тонких плёнок за счёт расширения π -системы.



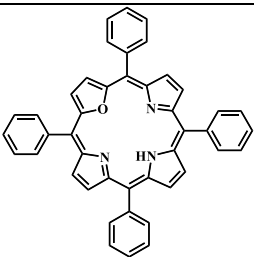
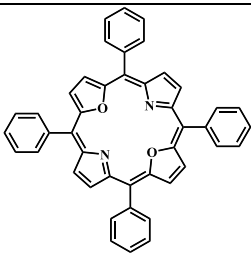
СПЕКТРАЛЬНЫЕ, КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ И КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА 5,10,15,20-ТЕТРАФЕНИЛ-21-ОКСАПОРФИРИНА И 5,10,15,20-ТЕТРАФЕНИЛ-21,23-ДИОКСАПОРФИРИНА

А. О. Плотникова, С. Г. Пуховская

Ивановский государственный химико-технологический университет

153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7. E-mail: forwime19@gmail.com

Порфирины играют важную роль в процессах жизнеобеспечения человека: фотосинтез, перенос кислорода, транспорт электронов [1]. Многообразие соединений данного класса обусловлено уникальными свойствами порфиринов и позволяет синтезировать соединения с заданными свойствами. В данной работе были синтезированы моно- и ди- оксазамещённые производные порфиринов (порфириноиды), содержащие в реакционном центре донорные атомы кислорода, а также их металлокомплексы.

	
21-окса-5,10,15,20-тетрафенилпорфирин (II)	21,23-диокса-5,10,15,20-тетрафенилпорфирин (III)

Методом спектрофотометрического титрования изучены кислотно-основные свойства 5,10,15,20-тетрафенил-21-оксопорфирина и 5,10,15,20-тетрафенил-21,23-диоксопорфирина, определены параметры электронных спектров поглощения и концентрационные интервалы существования ионизированных форм. Проведен сравнительный анализ полученных параметров с классическим аналогом – тетрафенилпорфином.

Первые были измерены кинетические параметры реакции образования медных и цинковых комплексов гетерозамещённых порфиринов в сравнении с тетрафенилпорфирином. Проанализировано влияние внутрициклического атома кислорода на скорость реакции комплексообразования.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №19-03-00214-а).

Список литературы:

1. Dougherty, T. J.; Gomer, C. J.; Henderson, B. W. *JNCI: J. of the national cancer institute*. **1998**, 90 (12), 889-905.

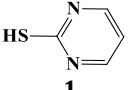
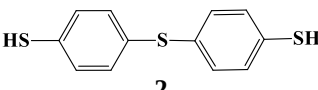
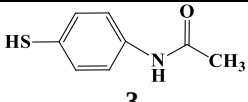
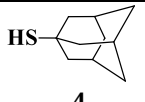
ОЦЕНКА ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ СЕРАОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

М. А. Половинкина¹, В. П. Осипова¹, А. Д. Осипова², Н.Т. Берберова²

¹ФИЦ ЮНЦ РАН, 344006 Ростов-на-Дону, просп. Чехова, 41

²ФГБОУ ВО АГТУ, 414056 Астрахань, ул. Татищева, 16. E-mail: polovinkina.ast@gmail.com

Известно, что различные сераорганические соединения являются мощными антиоксидантами, способными предотвращать цепные радикальные процессы окисления, снижая негативные последствия окислительного стресса. Сочетание в молекуле нескольких редокс-активных групп, действующих по различным механизмам ингибирования окислительных процессов, должно способствовать повышению эффективности антиоксидантного действия. В работе исследована антирадикальная и восстановительная активность тиолов с гетероароматическим (**1**) ароматическим (**2**, **3**) и адамантильным радикалами (**4**).

				
	1	2	3	4
ДФПГ, %, 5мМ	40.04±0.04	59.27±0.09	41.6±0.07	7.95±0.03
TEAC _{CUPRAC}	0.66±0.08	0.88±0.05	0.55±0.02	1.02±0.07
TEAC _{FRAP}	0.59±0.05	0.79±0.04	0.52±0.04	0.45±0.06

В реакции со стабильным 1,1-дифенилпикрилгидразильным радикалом (ДФПГ-тест) соединения **1-4** проявляют умеренную антирадикальную активность. Наибольшая активность установлена для 4,4'-димеркаптодифенилсульфида **2**, в молекуле которого содержатся две SH-группы, способные выступать в качестве систем переноса атомов водорода (НАТ-механизм). Наибольшая восстановительная активность в CUPRAC-тесте, сравнимая с эталоном тролоксом, установлена для соединения **4** (TEAC_{CUPRAC}=1.02±0.07). Во FRAP-тесте, также основанном на способности соединений выступать в качестве доноров электронов, все соединения проявили меньшую активность (TEAC_{FRAP}=0.45÷0.79), чем тролокс, активность которого принята за 1.

Таким образом, изучена антирадикальная и восстановительная способность меркаптанов **1-4**. Установлена наибольшая суммарная активность для 4,4'-димеркаптодифенилсульфида **2**, что, предположительно, объясняется возможностью образования более стабильного интермедиата. Для установления механизма антиоксидантного действия данных сераорганических соединений необходимо дальнейшее изучение их свойств на различных модельных системах.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 20-13-00084.

ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ 1,5-ДИОКСИМЫ КАК ПЛАТФОРМА ДЛЯ СИНТЕЗА НАСЫЩЕННЫХ АЗОТИСТЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

Е. В. Поспелов^{1,2}, А. Ю. Сухоруков¹

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

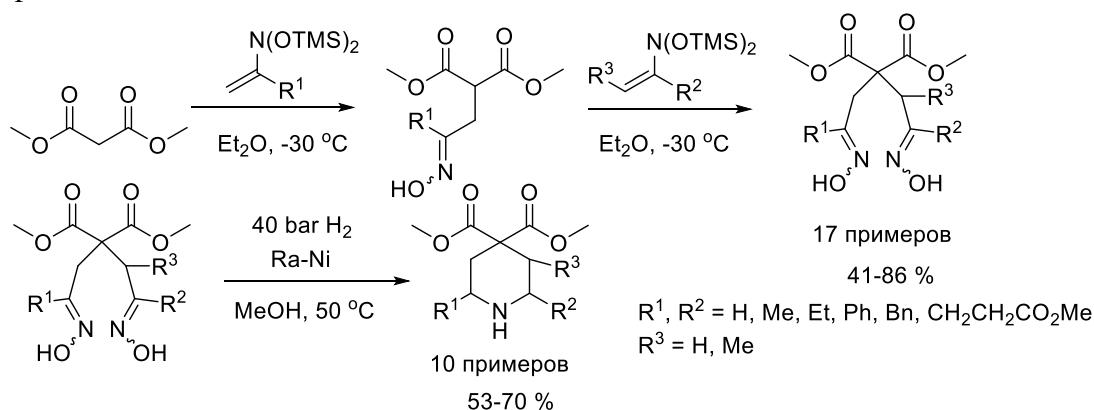
119991 Москва, Ленинский просп. 47.

2. Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова

119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1. E-mail: evpos00@mail.ru

Насыщенные азотистые гетероциклы, например, пиперидины, входят в структуру многих природных соединений и используются в качестве интермедиатов в синтезе различных лекарственных препаратов. Однако их синтез, особенно несимметрично-замещенных, не всегда является простой задачей.

В работе предложена новая схема синтеза различных пиперидин-4,4-дикарбоксилатов **1**, используемых в качестве исходных веществ в синтезе фармакологически активных соединений. Ключевой стадией их синтеза стала ранее неизвестная реакция каталитического гидрирования диоксимов **2** по приведенной ниже схеме. Стоит отметить, что диоксимы **2**, как и способ их получения, в литературе ранее также описаны не были, и первой частью нашей работы стала разработка и оптимизация метода их получения. Предложенная схема синтеза включает реакцию последовательного присоединения по Михаэлю двух молекул нитрозоалкенов NSA к малоновому эфиру. В качестве удобного источника нестабильных NSA нами были использованы их устойчивые нитрозоацетали – N,N-бис(силокси)енамины BENA - которые позволяют генерировать NSA в мягких условиях под действием нуклеофилов.



Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ (грант МД-1312.2020.3).

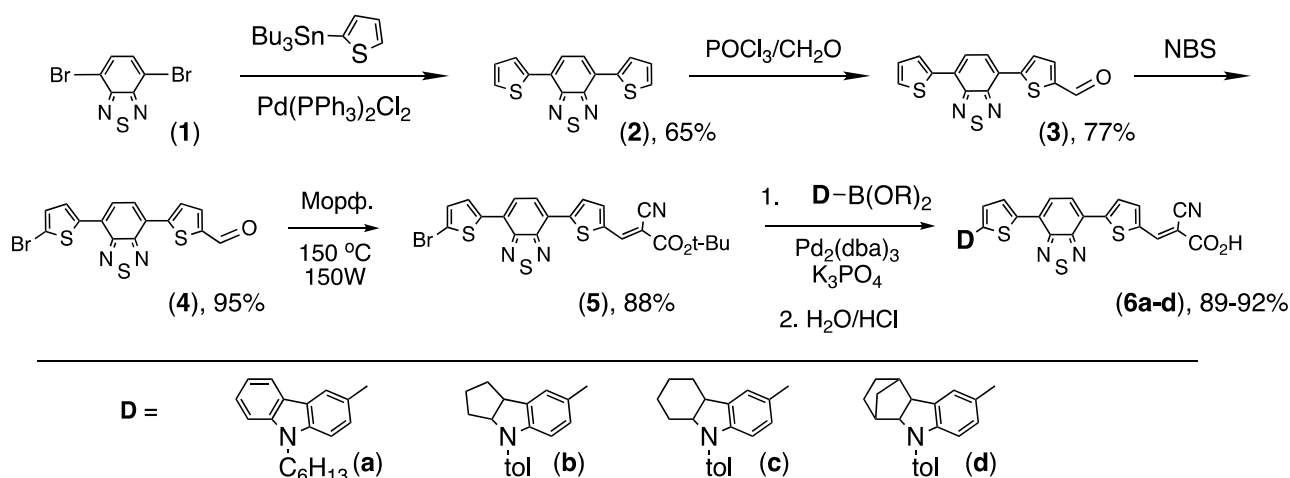
РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ СИНТЕЗА ЭФФЕКТИВНЫХ СЕНСИБИЛИЗАТОРОВ ТИПА D-π-A-π-A¹ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ

А. В. Постников, Т. Н. Чмовж, Е. А. Князева, О. А. Ракитин

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: a.postnikov00@mail.ru

Сегодня во всем мире ведется поиск новых высокоэффективных сенсibilizаторов для органических солнечных ячеек. В пионерских работах были рассмотрены малые молекулы, в которых донорные и акцепторные фрагменты были связаны непосредственно или через π-систему. Однако для достижения улучшенных эксплуатационных характеристик конечных устройств исследователи постоянно усложняют архитектуру органических красителей. Одной из перспективных тем для исследования являются структуры типа D-π-A-π-A¹, содержащие донорный (D) и акцепторные (A) фрагменты, разделённые π-мостиками (π).¹ Нами была получена серия новых красителей структуры D-π-A-π-A¹ на основе бензо[с][1,2,5]тиадиазола как центрального акцептора, тиафеновых π-мостиков, остатка цианоксусной кислоты в роле концевой акцептора и различных донорных фрагментов.



В ходе исследований была разработана оптимальная синтетическая стратегия, учитывающая специфику исследуемых соединений. Реакция Кневенагеля, приводящая к образованию эфира (5), была оптимизирована до количественных выходов. Были подобраны оптимальные условия для близкой к полной конверсии эфира (5) в реакции Сузуки с производными донорных фрагментов, приводящей к образованию кислот (6) с высокими выходами. На данном этапе исследований полученные кислоты (6) находятся на стадии тестирования фотовольтаических эффективностей солнечных ячеек на их основе.

Список литературы:

1. Grishina M., Bol'shakov O., Potemkin A., Potemkin V. *Dyes and Pigments*. **2017**, 144, 80-93

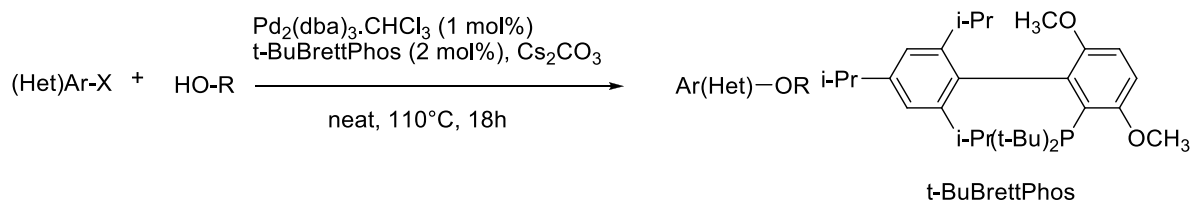
КРОСС-СОЧЕТАНИЕ (ГЕТЕРО)АРИЛГАЛОГЕНИДОВ С ПЕРВИЧНЫМИ СПИРТАМИ БЕЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

М. А. Рассказова, С. А. Ржевский, Л. И. Минаева, М. С. Нечаев, А. Ф. Асаченко

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 29. E-mail: mary7rass@gmail.com

Ароматические эфиры первичных и вторичных алифатических спиртов представляют особый интерес как важные структурные компоненты во многих продуктах природного происхождения, фармацевтических препаратах, макроциклических лигандах, ароматизаторах и полимерах [1]. Традиционно алкилариловые эфиры синтезировали по реакциям Ульмана, Вильямсона, Мицунобу или нуклеофильным ароматическим замещением, хотя эти методы имеют свои собственные ограничения в отношении субстрата из-за жестких условий реакции. Вот почему катализируемая Pd реакция кросс-сочетания C-O между арил- и гетероарилгалогенидами и первичными спиртами стала предметом исследований последних лет и оказалась особенно полезной.



Ранее мы исследовали Pd-катализируемое C-O кросс-сочетание арилбромидов с фенолами без использования растворителей [2]. В данной работе сообщаем о кросс-сочетании C-O арил- и гетероарилгалогенидов с фенолами и особенно первичными спиртами в условиях отсутствия растворителей с использованием системы $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3/\text{t-BuBrettPhos}$.

Активность каталитической системы была протестирована на различных первичных спиртах, получено 23 примера алкилариловых эфиров.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект №17-13-01076). Часть работы (синтез субстратов) выполнен в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

Список литературы:

1. Enthaler, S; Company, A. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 4912-4924.
2. Rzhavskiy, S. A.; Topchiy, M. A.; Bogachev, V. N.; Minaeva, L. I.; Cherkashchenko, I. R.; Lavrov, K. V.; Sterligov, G. K.; Nechaev, M. S.; Asachenko, A. F. *Mendeleev Commun.* **2021**, 31, 409-411.

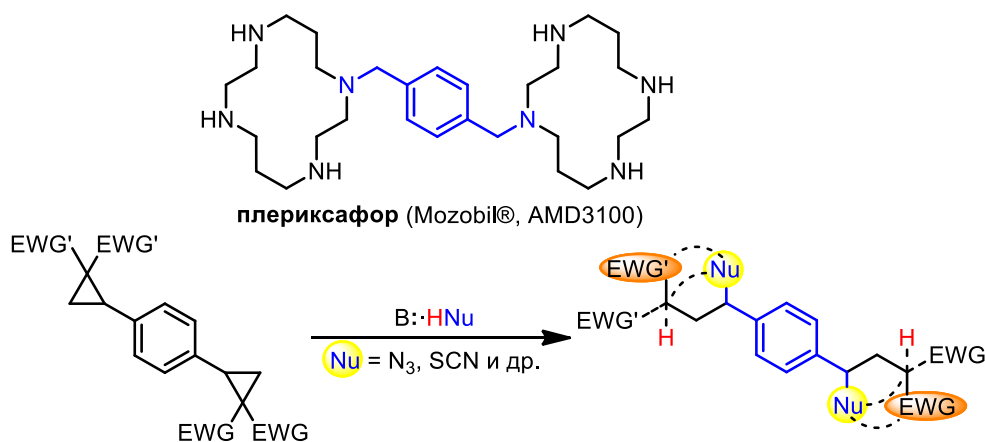
СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ АНАЛОГОВ ИММУНОСТИМУЛИРУЮЩЕГО ПРЕПАРАТА ПЛЕРИКСАФОР

Н. К. Ратманова, И. А. Андреев, М. Д. Моллаев, О. А. Иванова, И. В. Трушков

НМИЦ детской гематологии, онкологии и иммунологии им. Дмитрия Рогачёва

117997 Москва, ул. Саморы Машела 1. E-mail: nina.ratmanova@fccho-moscow.ru

Плериксафор является иммуностимулирующим лекарственным препаратом, широко используемым в терапии злокачественных гематологических опухолей [1, 2]. Известны структурные аналоги плериксафора, содержащие фрагмент *пара*-ксилилендиамина и проявляющие схожую биологическую активность [3].



Нами был осуществлен синтез новых структурных аналогов плериксафора, в которых фрагменты циклама заменены на другие азотсодержащие функциональные группы, основанный на раскрытии донорно–акцепторных циклопропанов нуклеофильными агентами, в том числе с применением ионных сред [4]. Биологические испытания, проведенные согласно протоколу, используемому для оригинального препарата, позволили выявить наиболее перспективные соединения-лидеры.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта № 21-73-10212 Российского научного фонда.

Список литературы:

1. De Clercq, E. *Antiviral Chem. Chemother.* **2019**, 27, 1.
2. Ratmanova, N. K.; Andreev, I. A.; Trushkov, I. V. *Chem. Heterocycl. Comp.* **2020**, 56, 30.
3. Peng, D.; Cao, B.; Zhou, Y.-J.; Long, Y.-Q. *Eur. J. Med. Chem.* **2018**, 149, 148.
4. Andreev, I. A.; Ratmanova, N. K.; Augustin, A. U.; Ivanova, O. A.; Levina, I. I.; Khrustalev, V. N.; Werz, D. B.; Trushkov, I. V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 7927.

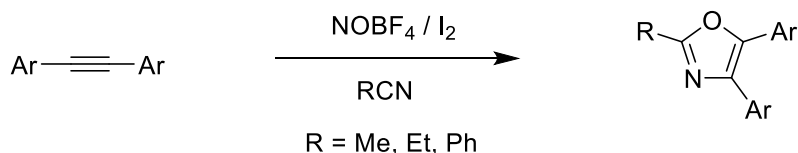
ТРЁХКОМПОНЕНТНАЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ АРИЛАЛКИНОВ В ПРИСУТСТВИИ НИТРОЗИРУЮЩИХ АГЕНТОВ: НОВЫЙ ПОДХОД К ПОЛИЗАМЕЩЕННЫМ 1,3-ОКСАЗОЛАМ

О. Ю. Решмина, О. Б. Бондаренко

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет,
119991 Москва, Ленинские горы 1, с. 3. E-mail: reshmina@mail.ru

1,3-Оксазолы являются представителями N,O-содержащих пятичленных гетероциклов. Исследование данного класса соединений представляет несомненный интерес: структурные фрагменты 1,3-оксазолов обнаружены в природных соединениях, сами они обладают широким спектром биологической активности и используются для синтеза фармацевтических препаратов [1,2].

Классическими методами синтеза 1,3-оксазолов являются циклизация продуктов взаимодействия α -галогенкарбонильных соединений с амидами и реакция Робинсона–Габриеля. Известны также превращения алкинов в среде нитрилов в присутствии окислителей, приводящие к образованию 1,3-оксазолов [3]. В настоящей работе предложены новые условия получения 1,3-оксазолов из арилалкинов и нитрилов с участием нитрозирующего агента – тетрафторбората нитрозония или нитрозилсерной кислоты.



Реакция имеет общий характер и позволяет варьировать заместители как в нитриле, так и при тройной связи. Данный метод синтеза 1,3-оксазолов является простым и конкурентно способным.

Список литературы:

1. Kakkar, S.; Narasimhan, B. *BMC Chemistry*. **2019**, 13.
2. Mhlongo, J.T.; Brasil, E.; de la Torre, B.G.; Albericio, F. *Mar. Drugs*. **2020**, 18, 203.
3. Sattler, L.E.; Hilt, G. *Chem. Eur. J.* **2020**, 27, 605.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2-АНИЛИНОМЕТИЛЕНОВОГО ПРОИЗВОДНОГО КИСЛОТЫ МЕЛЬДРУМА С ГИДРАЗИДОМ ЦИАНУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

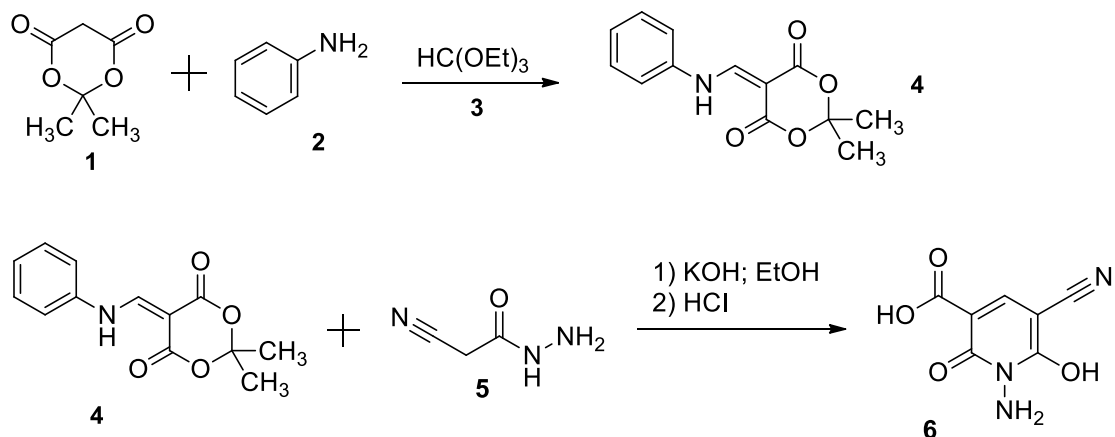
А. А. Русских, В. В. Доценко

Кубанский государственный университет,

350040 Краснодар, ул. Ставропольская 149. E-mail: alena.russkih.19988@gmail.com

Известно, что никотиновая кислота (пиридин-3-карбоновая кислота, ниацин, витамин РР, витамин В3) и ее производные обладают широким спектром биологической активности. Так, никотиновая кислота и никотинаты обнаруживают гипохолестеринемический, нейропротекторный и др. эффекты. Структурный аналог никотиновой кислоты, 4-метил-2-оксо-5-циано-1,2-дигидропиридин-3-карбоновая кислота менее изучена, и представляет интерес как комплексообразующий агент [1, 2] или как предшественник получения биологически активных соединений [3].

Нами был разработан метод синтеза замещенных 2-оксоникотиновых кислот **6** на основе реакции гетероциклизации аминометилиденового производного кислоты Мельдрума **4**, полученного взаимодействием кислоты Мельдрума **1** с триэтилортоацетатом **3** и анилином **2**, с различными цианоацетамидами **5**.



Список литературы:

1. Di Marco, V.B.; Tappro, A.; Dolmella, A.; Bombi, G.G. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 135.
2. Yoshito, O.; Fumiaki, H.; Yoshihiro, T.; Takayasu, K. *Chem. Pharm. Bull.* **1992**, 40, 692.
3. Fossa, P.; Menozzi, G.; Dorigo, P.; Floreani, M.; Mosti, L. *Bioorg. Med. Chem.* **2003**, 11, 4749.

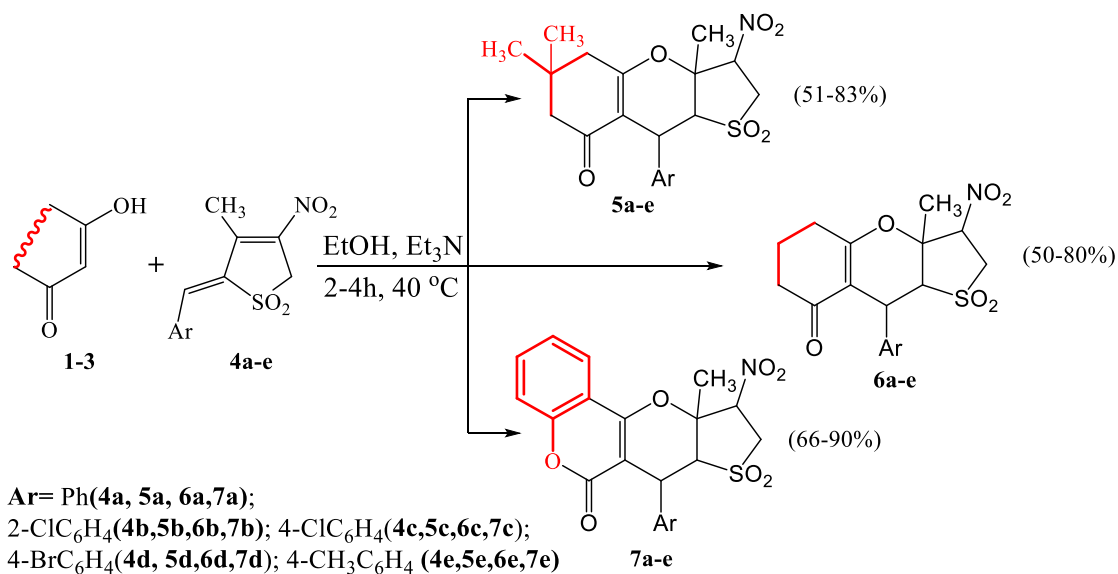
СИНТЕЗ СУЛЬФОЛАНОГИДРОХРОМЕНОНОВ НА ОСНОВЕ 2-БЕНЗИЛИДЕН-3-МЕТИЛ-4-НИТРО-3-ТИОЛЕН-1,1-ДИОКСИДОВ

И. И. Савельев, И.Е. Ефремова, У.В. Степура

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена

191186, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, д.48. E-mail: kohrgpu@yandex.ru

Удобными субстратами для получения аннелированных гетероциклических соединений являются *s-транс*-фиксированные нитросульфодиены — 2-бензилиден-3-метил-4-нитро-3-тиолен-1,1-диоксиды, на основе которых разработаны одnoreакторные методы синтеза новых типов конденсированных бициклических производных нитросульфолана, с кольцами пиразолидина или изоксазолидина [1,2]. Исследованное нами взаимодействие диенов **4a-e** с циклическими енолизирующимися СН-кислотами (димедон **1**, дигидрорезорцин **2**, 4-гидроксикумарин **3**) привело к получению в мягких условиях (EtOH, Et₃N, 40°C, 2-4 часа) оригинальных сульфоланогидрохроменонов **5a-e**, **6a-e**, **7a-e** с выходами до 90%.



Полициклы **5a-e**, **6a-e**, **7a-e** представляют собой устойчивые кристаллические вещества. Строение этих циклов установлено на основании комплексного анализа данных ИК, ЯМР ¹H, ¹³C, ¹H–¹³C HMQC, ¹H–¹³C HMBC, а также ¹H–¹H NOESY спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках гранта № 20-33-90071.

Список литературы:

1. Савельев И.И.; Ефремова И.Е.; Лапшина Л.В.; Гуржий В.В.; Беляков А.В. *ХТС*. **2021**. 57 (7/8). 861-865
2. Ефремова И.Е., Лапшина Л.В., Байчурин Р.И., Серебрянникова А.В., Савельев И.И. *ЖОХ*. **2020**. 90(8). 1153-1172.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ФЕНОЛЯТА МАГНИЯ

Ю.В. Свистельникова², Ю.Е. Синельникова^{1,2}, Н.Ф. Уваров^{1,2}

¹*Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН*

630090 Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18

²*Новосибирский государственный технический университет*

630073 Новосибирск, проспект К. Маркса, 20. E-mail: svistelnickova.julia@yandex.ru

Перспективным и быстроразвивающимся направлением современной науки является создание новых источников накопления энергии. К таким источникам в первую очередь относятся суперконденсаторы. Главной их особенностью является образование двойного электрического слоя на границе электрод/ электролит. В качестве электрода могут использоваться пористые углеродные материалы, поскольку они обладают высокой удельной поверхностью, хорошей удельной ёмкостью и претерпевают большое количество циклов заряд-разряд.

Для получения мезопористых углеродных материалов в основном используют темплатный метод с использованием твердых шаблонов, поскольку с помощью них можно варьировать размер и морфологию пор, при этом подбор подходящего темплата для проведения синтеза является одной из наиболее важных задач. Для решения этой задачи в качестве источника углерода можно использовать металлоорганическое соединение, которое является одновременно прекурсором темплатного агента и источником углерода.

В данной работе в качестве такого соединения предложено использовать фенолят магния. На первой стадии синтеза этого соединения был получен фенолята натрия путем взаимодействия фенола с гидроксидом натрия. На второй стадии полученный раствор фенолята натрия смешивали с раствором хлорида магния в этаноле. В качестве растворителя был использован этанол, так как растворимость, образующегося в ходе обменной реакции, хлорида натрия в этаноле довольно мала и он выпадает в осадок. Из оставшегося раствора с помощью масляного насоса были удалены излишки растворителя. Конечный продукт представлял собой порошок светло-розового цвета. Характеристики полученного фенолята магния были исследованы методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Получены предварительные данные по величине удельной поверхности пористых углеродных материалов, полученных пиролизом продукта реакции фенолята магния и фенолформальдегидной смолы резольного типа.

Работа выполнена в рамках Тематического плана НИР НГТУ по проекту ТП-ХХТ-1_21.

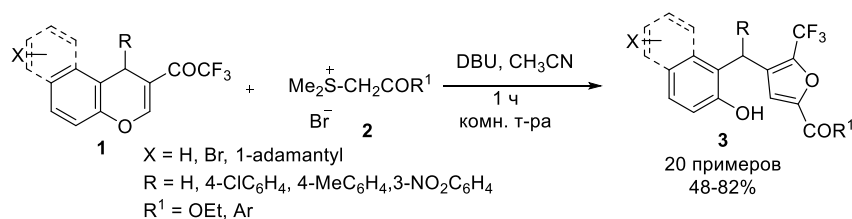
НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА 2-ТРИФТОРМЕТИЛФУРАНОВ

И. А. Семенова, В. А. Осянин

Самарский государственный технический университет

443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244. E-mail: iri.semenova94@gmail.com

Неослабевающий интерес к разработке новых методов синтеза производных фурана обусловлен их разнообразной биологической активностью и широким распространением в природе. Введение фармакофорной акцепторной трифтометильной группы в молекулу фурана значительно увеличивает стабильность цикла по отношению к кислотам, а также часто приводит к усилению фармакологических свойств. Среди производных 2-трифтометилфурана выявлены соединения с противомикробной, противовоспалительной, противораковой и антиноцицептивной активностью. В то же время существует ограниченное число способов получения производных 2-трифтометилфурана, среди которых можно отметить циклизацию β -кетонитрилов с 3-бром-1,1,1-трифторацетоном [1] и трифтометилирование производных фурана [2,3]. Нами показано, что при взаимодействии 3-трифторацетилхроменов **1** с илидами серы, генерируемыми *in situ* из бромидов сульфония **2** под действием оснований, образуются 2-трифтометилфураны **3** с выходами 48-82%. Данная реакция успешно может быть проведена в таких растворителях, как EtOH, CH₃CN, ТГФ, 1,2-дихлорэтан в присутствии азотсодержащих органических оснований (Et₃N, DABCO, DMAP, DBU). Механизм реакции включает сопряженное присоединение илида по кратной связи пиранового фрагмента, элиминирование диметилсульфида в результате нуклеофильного замещения и последующее раскрытие дигидропиранового цикла.



Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №19-13-00421).

Список литературы:

1. Wang, J.; Chen, S.; Wu, W.; Wen, S.; Weng, Z. *J. Org. Chem.* **2019**, 84(23), 15685.
2. Iqbal, N.; Choi, S.; Ko, E.; Cho, E. *J. Tetrahedron Lett.* **2012**, 53(15), 2005.
3. Sawada, H.; Nakayama, M.; Yoshida, M.; Yoshida, T.; Kamigata, N. *J. Fluor. Chem.* **1990**, 46(3), 423.

СОЗДАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ОБРАЗОВАНИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО ГИДРОКСИАПАТИТА В ПРИСУТСТВИИ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Т. А. Серых, В. Т. Бадретдинова

Университет ИТМО

197101 Санкт-Петербург, Кронверкский пр. 49. E-mail: Serykh@infochemistry.ru

В настоящее время, ведется поиск материалов, подходящих для регенерации и реконструкции дефектов костной ткани. Вследствие того, что биомиметические материалы являются биodeградируемыми и малотоксичными, они подходят для восстановления костной ткани [1].

Известно, биомиметические материалы на основе гидроксиапатита (ГА), попадая в организм человека, рассасываются и заменяются тканями организма. Материалы из ГА способствуют восстановлению костной ткани. Кроме того, добавление оптически активных веществ в такие материалы помогает образованию костной ткани [2].

В связи с этим, целью нашей работы было создание технологии образования синтетического ГА в присутствии оптически активных веществ.

В ходе работы была получена модельная система образования синтетического ГА в органическом матриксе в присутствии оптически активных веществ. В систему были добавлены L-глутаминовая и L-аскорбиновая кислоты. В качестве контроля использовались образцы без добавок.

Далее на модельную систему была посажена клеточная линия C2C12. Более интенсивный рост клеток наблюдался на образцах синтетического ГА с инкорпорированной L-глутаминовой кислотой. Было установлено, что полученные образцы имеют высокую биосовместимость по отношению к клеточной линии.

Таким образом, была создана технология образования синтетического ГА в присутствии оптически активных веществ. Кроме того, были изучены биосовместимые свойства полученных образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-79-10244.

Список литературы:

1. A. Lotsari, A. K. Rajasekharan, M. Halvarsson, M. Andersson, *Nat. Commun.* **2018**, 9,
2. Y. Shimizu, J. Matsui, K. Unoura, H. Nabika, *J. Phys. Chem. B* **2017**, 121, 2495.

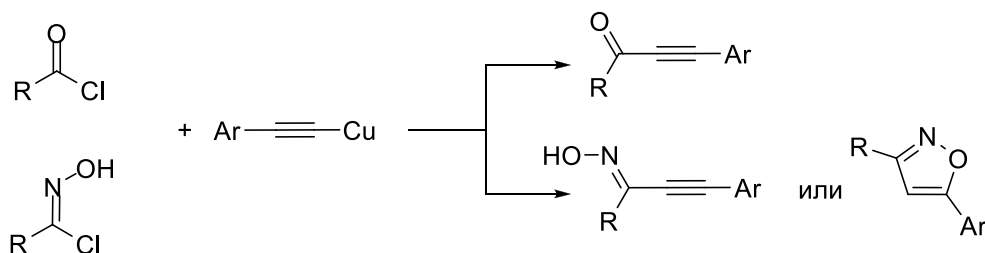
ИССЛЕДОВАНИЕ ПУТИ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИИ АЦЕТИЛЕНИДОВ МЕДИ С ДИХЛОРГЛИОКСИМОМ

Г. К. Стерлигов, М. А. Топчий, С. А. Ржевский, А. Ф. Асаченко

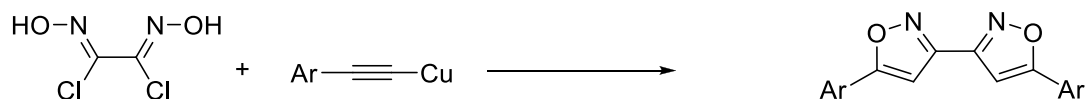
Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 29. E-mail: s1gok@yandex.ru

Ацетилениды меди получили широкое распространение в органическом синтезе, в первую очередь благодаря своей легкодоступности и выдающейся стабильности, позволяющей им храниться при комнатной температуре годами без каких-либо следов разложения. Известно, что ацетилениды меди могут взаимодействовать с хлорангидридами кислот с образованием соответствующих ацетиленовых кетонов [1], поэтому для хлороксимов в аналогичной реакции с ацетиленидами меди встает вопрос о принципиальной возможности циклизации с образованием изоксазольного кольца, а также о пути протекания данной реакции.



Обнаружено, что при взаимодействии дихлорглюксима с ацетиленидами меди без основания реакция образования 3,3'-бисизоксазолов протекает путем нуклеофильного замещения хлора в дихлорглюксиме на ацетиленовый фрагмент и последующей циклизацией полученного интермедиата с образованием изоксазольного кольца. Исследовано влияние растворителя на выходы реакции, также в нее введены замещенные ацетилениды меди с получением 5,5'-замещенных 3,3'-бисизоксазолов с выходами от средних до хороших и отличной региоселективностью.



Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ (проект МД-5404.2021.1.3). Часть работы (синтез ацетиленидов меди) выполнен в рамках Государственного задания ИНХС РАН

Список литературы:

1. Normant, J. F.; Bourgain, M. *Tetrahedron Lett.* **1970**, *11*, 2659.

БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МЕДЬСОДЕРЖАЩИЕ (Cu-Pt, Cu-Fe) КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ СИНТЕЗА ИЗОПРЕНОЛА

А. А. Шестеркина^{1,2}, А. А. Стрекалова^{1,2}

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

119991 Москва, Ленинский просп. 47

2 Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,

119049 Москва, Ленинский просп. 4. E-mail: anna.strelkova1994@mail.ru

Устойчивое производство биотоплива из возобновляемых и экологически чистых источников является актуальной и чрезвычайно важной темой в настоящее время. В свою очередь изопренол и аналогичные спирты являются альтернативными типами биотоплива, поскольку их физико-химические свойства значительно превосходят свойства дизельного и реактивного топлива. А также изопренол является важным составляющим в различных процессах биосинтеза и метаболизма. Традиционный способ получения изопренола является некаталитический синтез из изобутена с формальдегидом, а также ферментативным способом. Недостатками некаталитического способа является низкая селективность, а также наличие побочных продуктов. Нами впервые был предложен каталитический способ синтеза изопренола путем гидрирования биодоступного сложного эфира жирной кислоты в сравнительно мягких условиях реакции.

Синтезированы биметаллические Cu-Pt и Fe-Cu катализаторы на нанесенные носители SiO₂ и γ -Al₂O₃. Образцы катализаторов были приготовлены методом последовательной пропитки с последующей сушкой и прокаливанием образцов. Реакцию селективного гидрирования 3-метил-3-бутен-1-ил ацетата проводили в сравнительно мягких условиях для данной реакции в автоклаве при температуре 170 °С и давлении водорода 2МПа в среде метанола.

Биметаллические железо-медные образцы значительно превосходили по каталитическим свойствам монометаллические образцы – сравнения и биметаллические медь-платиновые образцы. Лучшие результаты по селективности образования изопренола (76 %) при полной конверсии 3-метил-3-бутен-1-ил ацетата были получены в присутствии биметаллического катализатора 5%Fe-5%Cu/Al₂O₃ за 4 часа проведения реакции. Синтезированные образцы были исследованы методом ТПВ-Н₂, РФА, ПЭМ, ИК-СО.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук МК-3311.2021.1.3.

МАКРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ОСНОВАНИЯ ШИФФА НА ОСНОВЕ ДИ- И ТЕТРАЗАМЕЩЕННЫХ ПО НИЖНЕМУ ОБОДУ (ТИА)КАЛИКС[4]АРЕНОВ И ИХ КОМПЛЕКСЫ С d-КАТИОНАМИ

Ю. В. Стрельникова², А. С. Агарков^{1,2}, М. В. Князева^{1,2}, Д. Р. Исламов^{1,2}, А. С. Овсянников^{1,2}, С. Е. Соловьева^{1,2}, И. С. Антипин^{1,2}

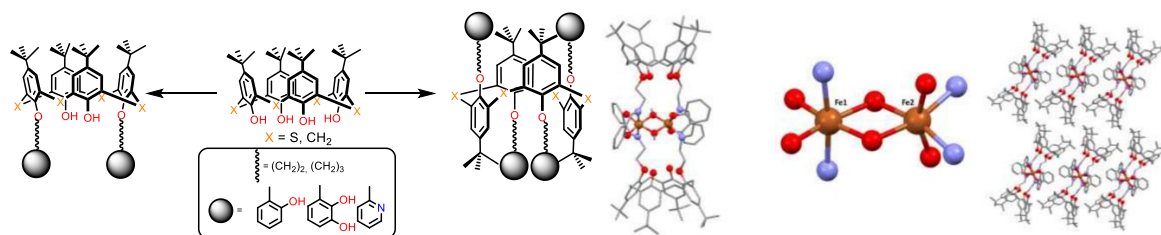
¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия

420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8.

²Казанский федеральный университет, Казань, Россия

420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18. E-mail: elina81100@gmail.com

Актуальность исследования, направленного на дизайн кристаллических материалов, обладающих магнитными и оптическими свойствами, обусловлена как его научной, так и большой прикладной значимостью. Известно, что соединения типа салена способны образовывать комплексы с катионами железа со свойствами спин-кроссовера, которые могут быть использованы для молекулярных магнитных устройств, датчиков и компонентов в многофункциональных материалах. Более того, координационная среда иона и наличие множества супрамолекулярных взаимодействий играют важную роль в достижении резкого спинового перехода. Этот факт и возможность функционализации каликс[4]аренов делают их идеальными кандидатами для образования металлоорганических комплексов со свойствами спин-кроссовера. Настоящая работа посвящена синтезу и характеристике полидентатных оснований Шиффа саленового типа и синтезу металлокомплексов на их основе, обладающими потенциально магнитными и люминесцентными свойствами.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 19-03-00519.

Список литературы:

1. A. Ovsyannikov, S. Solovieva, I. Antipin, S. Ferlay Coord. Chem. Rev. 2017, 352, 151–186;
2. A.S. Ovsyannikov, S. Ferlay, E.F. Chernova, S.E. Solovieva, I.S. Antipin, M.W. Hosseini Macroheterocycles 2017, 10, 410-420.

НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ ТИАКАЛИКС[4]АРЕНА: САМОСБОРКА И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С РЯДОМ МОДЕЛЬНЫХ БЕЛКОВ

Султанаев В.Р., Якимова Л.С., Шибаета К.С., Стойков И.И.

Казанский (Приволжский) федеральный университет

420008 Казань, ул. Кремлевская 18. E-mail: vildan_sultanaev@mail.ru

В современной медицине и смежных науках все больше возрастает интерес к конструированию и изучению биоразлагаемых систем, используемых в качестве эффективных систем доставки лекарств, белков, генов для лечения различных видов заболеваний. В качестве лекарственных носителей хорошими примерами являются липосомы, везикулы, мицеллы, различные комплексы включения типа «гость-хозяин». Несмотря на множество преимуществ данных систем, они обладают и рядом недостатков, таких как: высокая агрегирующая способность, цитотоксичность, способность вызывать иммунный ответ у клетки-хозяина и другие. Среди большого числа исследованных соединений, тиакаликс[4]арены и интерполиэлектrolитные комплексы на их основе лишены недостатков, характерных для имеющихся структур, и являются наиболее перспективными в качестве комплексообразующих систем, распознающих биополимеры [1-2].

В настоящей работе были синтезированы анионные производные *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена в конформации *1.3-альтернат*, функционализированные по нижнему ободу остатками аминобис(метиленфосфоновой кислоты) и фрагментами ее аммониевой соли. Посредством самосборки полученных макроциклов с катионами серебра, удалось получить наноразмерные структуры, размер которых зависит от типа функциональной группы в структуре тикаликс[4]арена. Интерполиэлектrolитные комплексы, полученные на основе синтезированных фосфорсодержащих макроциклов и тиакаликс[4]арена, функционализированного по нижнему ободу четырьмя гуанидиниевыми фрагментами, показали селективность распознавания лизоцима в ряду модельных белков.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 18-73-10094, <https://rscf.ru/project/18-73-10094/>.

Список литературы:

1. Padnya, P.L.; Andreyko, E.A.; Mostovaya, O.A.; Rizvanov, I.K.; Stoikov, I.I. *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 5894–5904.
2. Rodik, R.V.; Anthony, A.-S.; Kalchenko, V.I.; Mély, Y.; Klymchenko, A.S. *New J. Chem.* **2015**, *39*, 1654–1664.

СИНТЕЗ ПОЛИФЕНИЛЕНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ С АЛКИЛФЕРРОЦЕНИЛЬНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Е. А. Сухова, Е. С. Чамкина, А. А. Чамкин, З. Б. Шифрина

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН

119991 Москва, ул. Вавилова, 28. E-mail: c.sukhova@yandex.ru

Металлоорганические дендримеры представляют собой перспективные объекты для исследований в области молекулярной электроники, катализе, медицине и пр. ввиду содержания большого количества эквивалентных концевых групп. Синтезированные ранее ферроценилсодержащие пиридилфениленовые дендримеры [1] оказались электрохимически квазиобратимыми. Для получения обратимой системы было решено увеличить длину спейсера, соединяющего внутреннюю полифениленовую часть дендримера и редокс-активную оболочку.

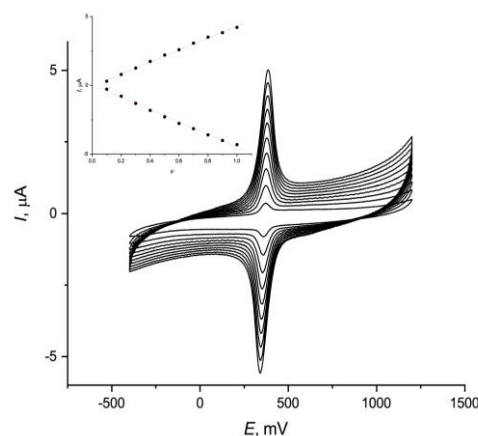
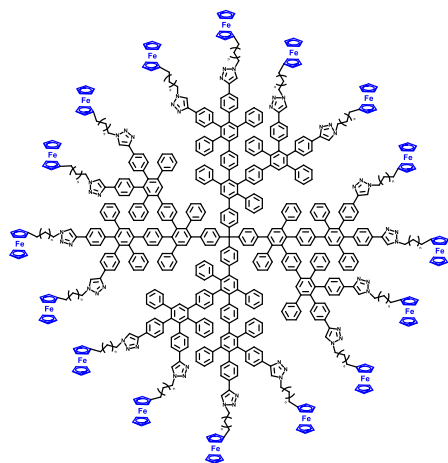


Рисунок 1 – Дендример 2-й генерации (слева) и вольтамперограммы модифицированного электрода, зарегистрированные при разных скоростях развертки потенциала (справа)

Введение гибких алкилферроценильных фрагментов способствовало увеличению скорости переноса электронов между соседними редокс-центрами ($\Delta E_p = 63\text{--}73$ мВ), в то время как полифениленовая часть адсорбировалась на поверхности рабочего электрода, образуя модифицированный электрод (Рисунок 1).

Список литературы:

1. Serkova E. S., Chamkin A. A., Boldyrev K. L., Shifrina Z. B. *Macromolecules*, **2020**, 53 (7), 2735-2743.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СПОСОБНОСТИ ИОДАЗОЛИЕВЫХ СОЛЕЙ — ДОНОРОВ ГАЛОГЕННОЙ СВЯЗИ

А.А. Сысоева, Д.С. Болотин

Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

199034, Россия, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9

В последнее десятилетие наблюдается тенденция перехода от металлокатализаторов к органокатализаторам, так как они устойчивы по отношению к воде, кислороду воздуха и обладают меньшей токсичностью. К одним из наиболее перспективных эффективных органокатализаторов относятся иодазолиевые соли, являющиеся донорами галогенной связи. Наше исследование посвящено анализу каталитической активности всех типов иодазолиевых солей, большинство которых были рассмотрены нами впервые [1] (Рисунок 1).

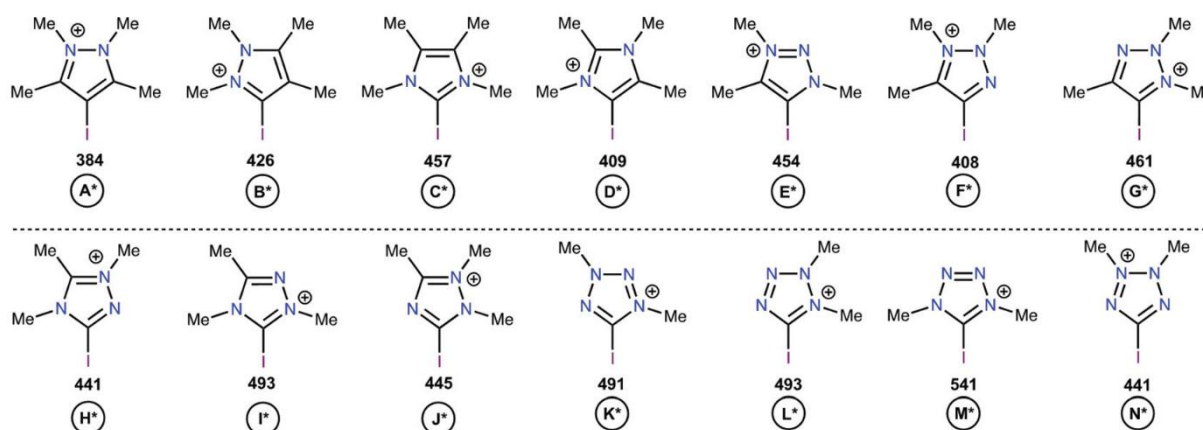


Рисунок 1. Изученные азаетероциклы и их максимальные электростатические потенциалы на σ -дырке иода (кДж/моль).

В работе были рассчитаны электростатические потенциалы на σ -дырке иода для каждого примера методом ESP, были рассчитаны энергии активации в реакциях нуклеофильного замещения методом DFT, а также изучена каталитическая активность некоторых иодазолиевых солей на модельной реакции типа Кнорра. На основании полученных хорошо коррелирующих между собой результатов было выявлено, что наибольшую активность в изученном ряду должны показывать иодированные тетразолиевые соли.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 20-73-10013.

Список литературы:

1. Sysoeva, A. A.; Novikov, A. S.; Il'in, M. V.; Suslonov, V. V.; Bolotin, D. S. *Org. Biomol. Chem.*, **2021**, *19*, 7611-7620.

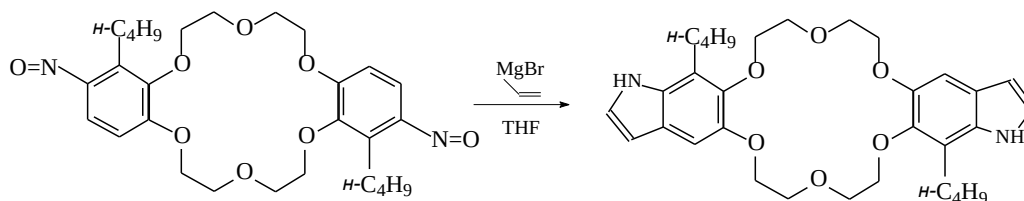
МЕХАНИЗМ ВЕНИЛИРОВАНИЯ 3',3''-*n*-БУТИЛ - 4',4''-ДИНИТРОЗОДИБЕНЗО-18-КРАУН-6 ПО РЕАКЦИИ БАРТОЛИ-ГРИНЬЯРА

А. Б. Таджиев, Л. К. Козинская

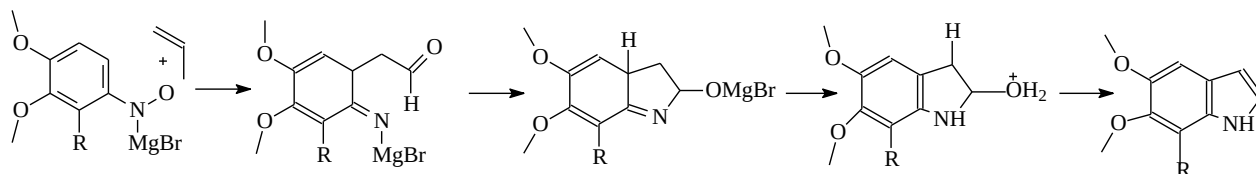
Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека

100174, Ташкент, улица Университет 4. E-mail: lubasha_1985@mail.ru

Краун-эфиры как макроциклические полиэфиры обладают комплексообразующими свойствами. Благодаря наличию в системе нескольких реакционных центров гетероциклические макроциклы открывают путь к получению новых гетероциклических систем. Метод получения индолов Бартоли [1] с помощью реакции Гриньяра можно применить и к 3',3''-*n*-бутил-4',4''-динитрозодибензо-18-краун-6 по следующей схеме:



Синтез Бартоли объясняет взаимодействие нитробензолов с винилмагнийбромидом. Молекула реактива Гриньяра присоединяется к двум атомам кислорода с образованием интермедиата, который подвергается перегруппировке с образованием пиррольного цикла.



Согласно описанию механизма присоединения винилового реактива Гриньяра к нитроарену взаимодействие начинается со стадии образования нитрозосоединения. В данном случае винилмагнийбромид взаимодействует с 3',3''-*n*-бутил-4',4''-динитрозодибензо-18-краун-6 сразу образует промежуточное соединение с расположением атомов и связей удобной для циклизации. Наличие заместителя *n*-бутила в *орто*-положении к нитрозогруппе бензольного ядра краун-эфира упрощает [3,3] -сигматропную перегруппировку, с образованием цикла аналогичного индолу.

Таким образом, для образования индольного кольца замещенного дибензо-18-краун-6 требуется 4 мольных эквивалента винилового реактива Гриньяра.

Список литературы:

1. Bartoli G., Palmieri G., Bosco M., Dalpozzo R. *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 2129.

СИНТЕЗ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРИЗАМЕЩЕННЫХ *o*-БЕНЗОХИНОНОВ

Тараканова А.Е., Шурыгина М.П., Арсеньев М. В., Чесноков С. А.

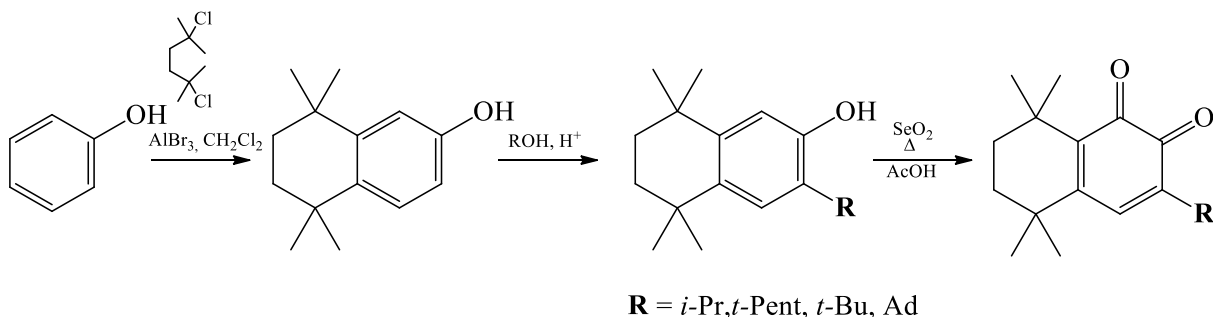
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт

Металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,

603950, Российская Федерация, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49.

E-mail: anasta5ia.tar@yandex.ru

Эффективным компонентом иницирующих систем радикальной полимеризации олигоэфирметакрилатов под действием видимого излучения являются пространственно-экранированные *o*-хиноны, содержащие два третичных заместителя. Эффективность иницирующих систем на их основе существенным образом зависит как от иницирующих свойств пары *o*-хинон/амин, так и ингибирующих свойств *o*-хинонов (способности перехватывать радикалы роста), при этом чем больше экранирование карбонильных фрагментов, тем меньше ингибирующая способность *o*-хинонов. В данной работе рассмотрен трехстадийный синтез новых сверхзатрудненных тризамещенных *o*-бензохинонов и исследованы реакции фотовосстановления последних в присутствии пара-замещенных *N,N*-диметиланилинов.



РАЗРАБОТКА МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ ДЛЯ РАДИОФАРМПРЕПАРАТОВ

О. В. Тарасенко¹, А. А. Щукина², А. Д. Зубенко²

¹Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

125047 Москва, Миусская пл., 9.

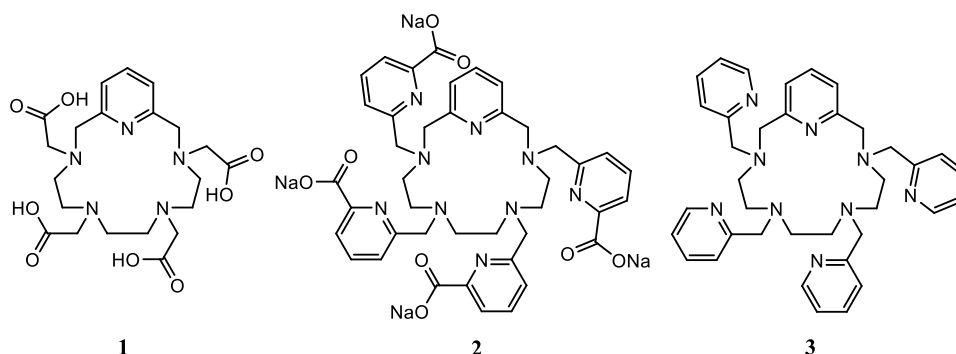
²Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия

119334 Москва, ул. Вавилова, 28. E-mail: taraseoksana@yandex.ru

Радиофармпрепараты представляют собой прочные комплексы лигандов с ионами радионуклидов, пришитые к векторной биомолекуле. Использование пиридинсодержащих азакраун-соединений в качестве комплексонов способно обеспечить высокую термодинамическую стабильность полученных комплексных соединений, а также их химическую инертность в физиологических условиях [1].

Целью данной работы является синтез новых хелатных производных пиридинсодержащих азакраун-соединений. Жесткость лиганда, влияющая на скорость комплексообразования и стабильность получившегося комплекса, обеспечена наличием в структуре пиридинного фрагмента; способность комплексона связывать ионы определенных металлов осуществляется за счет введения различных хелатирующих групп в состав азакраун-эфира.

В результате работы нами были получены 3 целевых макроциклических лиганда, структура которых была подтверждена с помощью ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа. Методом ЯМР-спектроскопии были изучены комплексы **1** с Pb^{2+} и Bi^{3+} .



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 18-73-10035-П.

Список литературы:

1. Le Fur M.; Beyler M.; Molnar E. *Chemical Communications*, **2017**, 53, 9534-9537.

РЕАКЦИИ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ С 2H-АЗИРИН-2-КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ В УСЛОВИЯХ МЕТАЛЛОКАТАЛИЗА И ФОТОЛИЗА

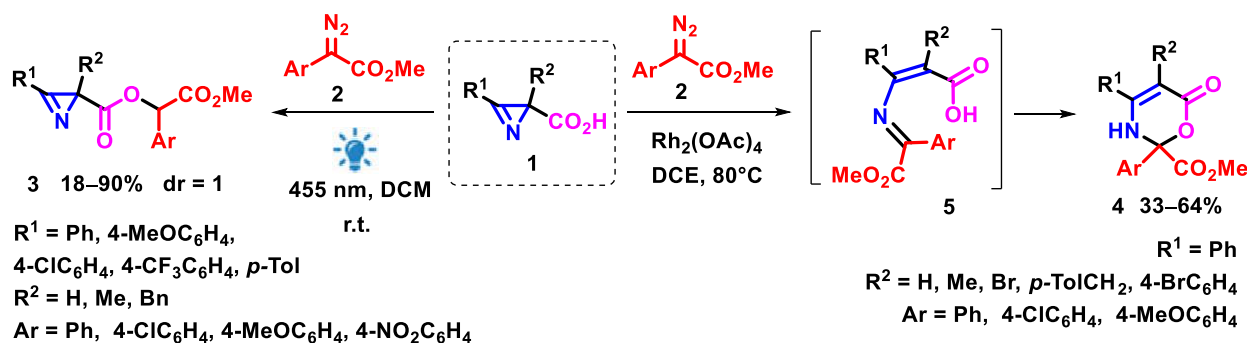
Г. Д. ТИТОВ, Н. В. РОСТОВСКИЙ

Институт Химии, СПбГУ

198504 Санкт-Петербург, Университетский просп. 26. E-mail: gdtitov@mail.ru

Дiazосоединения являются удобными прекурсорами карбенов, используемых в органическом синтезе как для синтеза гетероциклов так и для их функционализации. При наличии в молекуле субстрата, взаимодействующего с карбеном, нескольких реакционных центров возникает проблема хемоселективного вовлечения в реакцию каждого из них. Одними из таких субстратов являются 2H-азирин-2-карбоновые кислоты, имеющие в своём составе два реакционноспособных фрагмента: азириновый цикл и карбоксильную группу.

Целью данной работы является изучение реакций 2H-азирин-2-карбоновых кислот **1** с diaзосоединениями **2** в условиях фотолиза и металлокатализа. Примечательно, что в условиях фотолиза синим светом реакция протекает селективно с образованием продуктов О-Н внедрения **3** в диастереомерном соотношении 1:1, тогда как катализ ацетатом родия приводит к образованию 1,3-оксазин-6-онов **4**.



Образование оксазинона **4**, вероятно, протекает через циклизацию промежуточного 2-азадиена **5**. Введение в молекулу исходной кислоты заместителя R², отличного от водорода, значительно увеличивает выход конечного продукта **4**, что говорит о преобладании необходимого для циклизации изомера **5**.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (№ 19-73-10090). Авторы выражают благодарность сотрудникам ресурсных центров СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования» и «Методы анализа состава вещества» за помощь в выполнении работы.

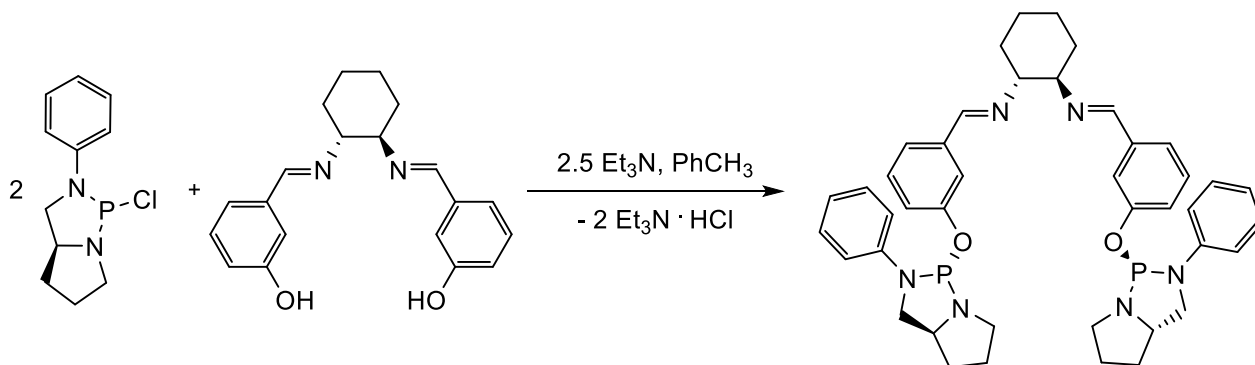
Pd-КАТАЛИЗИРУЕМОЕ АСИММЕТРИЧЕСКОЕ АЛЛИЛИРОВАНИЕ С УЧАСТИЕМ БИСДИАМИДОФОСФИТНОГО ЛИГАНДА НА ОСНОВЕ ХИРАЛЬНОГО ДИИМИНА САЛЕНОВОГО ТИПА

В. М. Трунина, И. В. Чучелкин

РГУ имени С.А. Есенина, г. Рязань, Россия

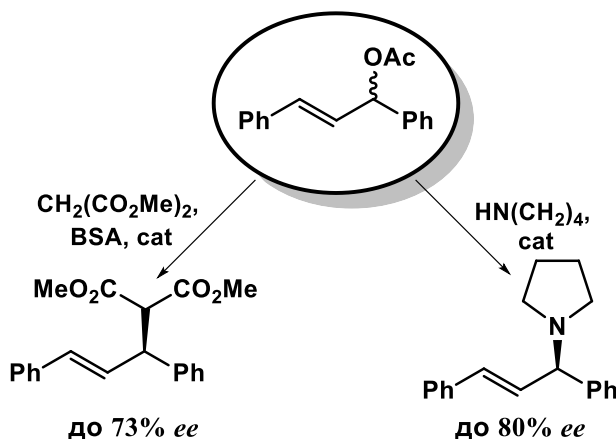
390000, Россия, г. Рязань, ул. Свободы, д. 46. E-mail: lera-leruska98@mail.ru

Бисдиамидофосфиты представляют собой относительно немногочисленную, но весьма результативную группу лигандов фосфитной природы. Использование бисдиамидофосфитных производных хиральных саленовых дииминов представляется перспективным, поскольку они являются эффективными асимметрическими индукторами в широком спектре процессов металлокомплексного катализа.



Фосфорилированием хирального диимина синтезирован бисдиамидофосфитный лиганд. Бисдиамидофосфит представляет собой смесь эпимеров по фосфорным стереоцентрам. Полученный лиганд охарактеризован с использованием методов ЯМР ^{31}P , ^1H и ^{13}C спектроскопии, масс-спектрометрии, поляриметрии и элементного анализа.

Новый лиганд протестирован в Pd-катализируемых реакциях асимметрического аллильного алкилирования и аминирования (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата с достижением до 73 и 80 % *ee*, соответственно.



ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ И ПОБОЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ 5-ГИДРОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛА МЕТОДОМ ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ

В.П. Тугульдурова, Е.Д. Блинов, О.А. Котельников, О.В. Водянкина

Национальный исследовательский Томский государственный университет

634050 Томск, пр. Ленина, 36. E-mail: tuguldurova91@mail.ru

Одним из ключевых соединений, получаемых при переработке биомассы, является 5-гидроксиметилфурфурол (HMF), каталитическим окислением которого получают ряд ценных соединений, в том числе 2,5-фурандикарбоновую кислоту (FDCA). FDCA является «зеленой» альтернативой терефталевой кислоте и прекурсором нового вида полимеров – полилиэтиленфураноата. К настоящему моменту не до конца ясны процессы, протекающие в ходе каталитического окисления HMF в различных условиях и при использовании различных катализаторов.

В данной работе с привлечением одномерной и двухмерной ЯМР-спектроскопии (Bruker AVANCE III HD, 400 МГц) проведена идентификация образующихся долгоживущих промежуточных и побочных продуктов в реакции каталитического окисления HMF до FDCA в зависимости от условий проведения реакций. В работе исследованы три исходные реакционные смеси, состоящие из 1) 0,025 М HMF и 0,05 М NaOH; 2) 0,025 М HMF и катализатор (1% Pd-Ag/UiO-66) и 3) 0,025 М HMF, 0,05 М NaOH и 1% Pd-Ag/UiO-66. Остальные реакционные условия были одинаковы: растворитель – H₂O, 100 °С, 5 атм., 3 ч.

Анализ ЯМР спектров реакционных смесей в нейтральной и щелочной средах, выявил ключевую роль NaOH в образовании целевого продукта FDCA при каталитическом окислении HMF в присутствии 1% Pd-Ag/UiO-66. В изучаемых условиях образование целевого продукта возможно только при высоких значениях pH, притом, что в этом случае окисление протекает по маршруту HMF → HMFCA (5-гидроксиметилфурановая кислота) → FFCA (5-формил-2-фуранкарбоновая кислота) → FDCA. Обнаружено, что основными побочными продуктами каталитического окисления HMF являются продукты гидратации, олигомеризации и реакции Канниццаро карбонильных групп исходных реагентов и интермедиатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 19-73-30026.

ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОФОБНЫХ СИЛОКСАНОВЫХ АЭРОГЕЛЕЙ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Е. А. Ульянова^{a,b}, И. К. Гончарова^a, А. В. Арзуманян^a

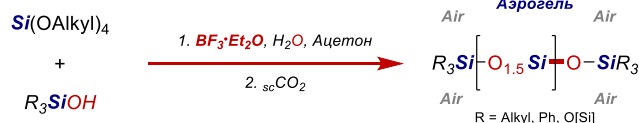
^a *Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, 119334 Москва,
Улица Вавилова, 28.*

^b *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва,
Миусская пл., 9, E-mail: evaulianova.al@gmail.com*

Силоксановые аэрогели – материалы с высоким потенциалом применения в катализе, хранении и разделении газов, электро- и теплоизоляции и других областях [1]. Одна из последних разработок нашей научной группы позволила существенно усовершенствовать процесс получения силоксановых аэрогелей: сократить число технологических стадий и значительно увеличить скорость отдельных стадий [2]. Тем не менее классические силоксановые аэрогели, главным образом, на основе SiO₂ обладают низкой механической прочностью, гидрофильны и разрушаются при контакте с водой, что сильно ограничивает сферы применимости этих материалов. Модификация их структуры введением гибких и гидрофобных фрагментов может позволить получить аэрогели с улучшенными характеристиками, такими как повышенная механическая прочность, гидрофобность и др.

Разработанный нами ранее метод позволяет используя коммерчески доступные и дешевые реагенты: тетраалкоксисиланы [Si(OR)₄, где R = Me (TMOS) или Et (TEOS)]; эфират трехфтористого бора (BF₃·Et₂O), как катализатор; ацетон, как растворитель – в мягких реакционных условиях: при комнатной температуре и атмосферном давлении – получить гель, а после сверхкритической сушки аэрогель. При этом время гелеобразования сводится к нескольким минутам, вместо 1 и более суток, а стадии старения и замены растворителя не требуются [1]. Для улучшения физико-химических свойств мы предложили использовать в качестве со-мономеров менее реакционноспособные органосилоксанолы, с гидрофобными и/или гибкими фрагментами, которые, встраиваясь в структуру геля, улучшат их физико-химические свойства. Так, наиболее интересными для дальнейших исследований оказались

полисилоксанолы.



Список литературы: 1. Pierre, A. C.; Rigacci, A., SiO₂ Aerogels. In Aerogels Handbook,

Aegerter, M. A., Leventis, N., Koebel, M. M., Eds. Springer New York, **2011**. 2. Kholodkov D. N.; Arzumanyan A. V.; Novikov R. A., *Macromolecules*, **2021**, 54(4), 1961-1975.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ КРАСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ БЕНЗО[с][1,2,5]ТИАДИАЗОЛА ДЛЯ НОВЫХ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

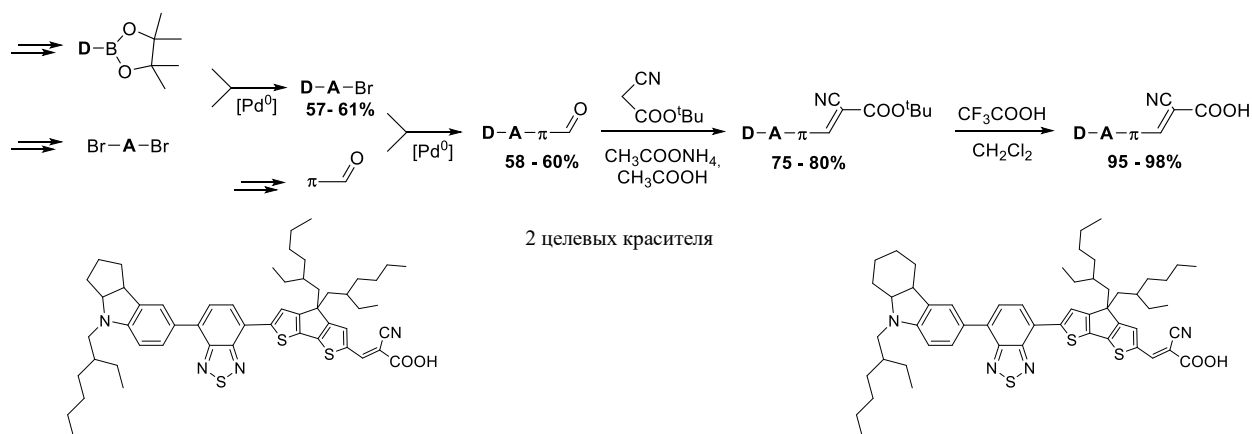
О. О. Устименко, Н. С. Гудим, М. С. Михайлов, Е. А. Князева, О. А. Ракитин

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: oustimenko99@gmail.com

В связи с растущими потребностями человечества в возобновляемой энергии особое значение приобретает поиск подходов к новым фотоэлектрическим материалам на основе органических соединений. Среди них рядом преимуществ обладают фотовольтаические элементы, сенсibilизированные красителями типа «донор-акцептор- π -спейсер-акцептор» (D-A- π -A¹). В настоящее время ведется активная разработка подходов к синтезу материалов на основе 1,2,5-халькогенадиазолов, которые могут быть использованы в качестве перспективных акцепторов в соответствующих фотопреобразователях [1,2].

Многостадийным синтезом, включающим в себя две последовательные стадии кросс-сочетания 4,7-дибромбензо[с][1,2,5]тиадиазола с донорными и π -спейсерными строительными блоками, нами были получены два ранее не описанных красителя типа D-A- π -A¹, сочетающих в себе зарекомендовавшую себя архитектуру с перспективными донорными и мостиковыми фрагментами.



Для целевых соединений были зарегистрированы спектры поглощения в видимом и УФ-диапазонах, а на их основе были сконструированы солнечные ячейки Гретцеля.

Список литературы:

1. Князева Е. А.; Ракитин О. А.; *Усп. Хим.* **2016**, 85, 1146.
2. Mikhailov M. S.; Gudim N.S. et al.; *JPPA: Chemistry* **2020**, 391, 112333.

ЗАМЕЩЕНИЕ АТОМОВ ХЛОРА В 7,8-ДИХЛОР-5-НИТРОХИНОЛИНЕ

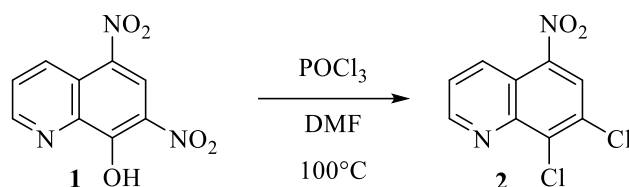
И. И. Устинов, Ю. М. Атрощенко

Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого

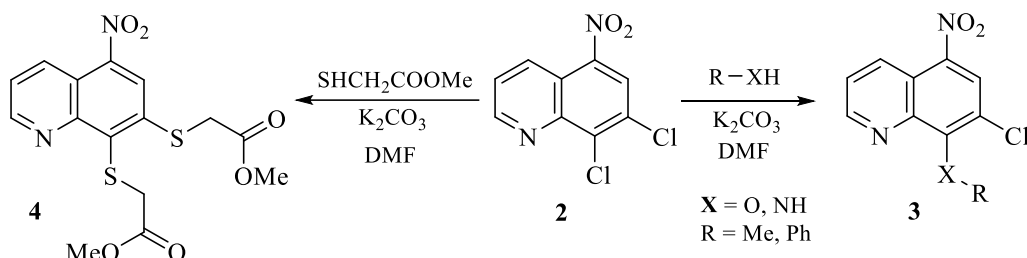
300026 Тула, просп. Ленина 125. E-mail: bai2688@yandex.ru

Реакции ароматического нуклеофильного замещения являются одними из основополагающих в синтетической органической химии, поскольку позволяют с легкостью осуществлять формирование углерод-углеродных связей, а также проводить функционализацию соответствующих соединений.

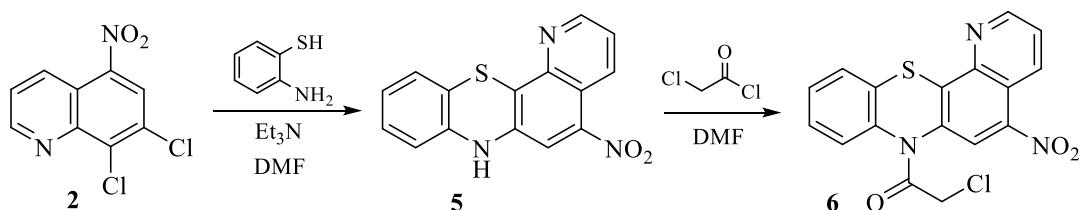
Нами установлено, что при взаимодействии 5,7-динитро-8-оксихинолина **1** с POCl_3 в *N,N*-диметилформамиде при 100 °С происходит одновременное замещение OH-группы и нитрогруппы в положении 7:



Образующийся 7,8-дихлор-5-нитрохинолин **2** вступает в реакции с *O*-, *N*-нуклеофилами с образованием продуктов замещения атома хлора в положении 8 (**3**). Тогда как в реакции с метилтиоацетатом замещению подвергаются оба атома галогена с получением соединения **4**:



Использование амбидентных нуклеофилов, например, 2-аминотиофенола, также приводит к замещению обоих атомов хлора с образованием пиридофенотиазина **5**, который был выделен в виде ацильного производного **6**:



Строение всех синтезированных соединений подтверждено современными физико-химическими методами анализа, а также РСА.

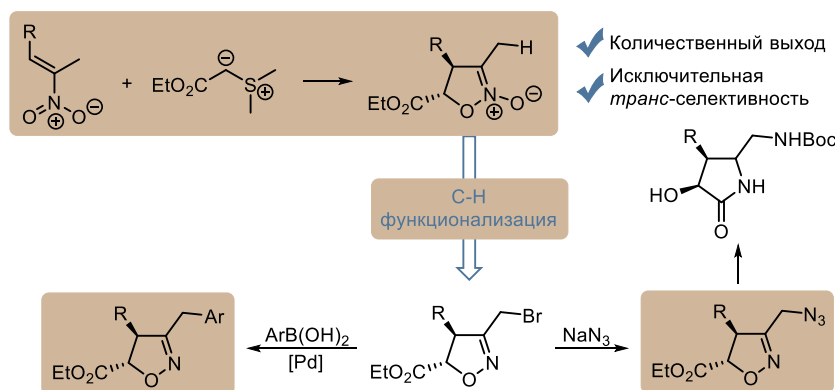
НОВЫЙ ПОДХОД К ПОЛУЧЕНИЮ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИЙ [4+1]- АННЕЛИРОВАНИЯ

П. Ю. Ушаков, А. А. Таболин, А. Ю. Сухоруков

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: paul08orgchem@gmail.com

Изоксазолины являются широко известными представителями семейства пятичленных гетероциклических систем с двумя гетероатомами. В последние время, благодаря своей особой структуре, данные соединения зарекомендовали себя как удобная платформа для медицинской химии. Кроме этого, наличие в их структуре лабильной связи N-O позволяет реализовывать различные восстановительные протоколы, приводящие к важным синтетическим интермедиатам (пирролидинам, аминоспиртам, гидроксикетонам).



Такая популярность данного класса соединений вызывает потребность в новых эффективных методах синтеза. Нашей группой предложен совершенно новый подход, использующий последовательность реакций [4+1]-аннелирования нитроалкенов и стабилизированных сульфониевых илидов и дальнейшую C-H функционализацию. Получающиеся при этом бромметилизоксазолины являются удобными строительными блоками на пути к функционализированным тризамещенным изоксазолинам, что было продемонстрировано на реализации реакции кросс-сочетания по Сузуки-Мияуре и замещения азид-анионом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 19-73-00146).

Список литературы:

1. Pavel Yu. Ushakov, Alexey Yu. Sukhorukov, Sema L. Ioffe, Andrey A. Tabolin. *Eur. J. Org. Chem.*, **2021**, 2680–2693

НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ 3-ГАЛОЗАМЕЩЁННЫХ ИЗОКСАЗОЛОВ

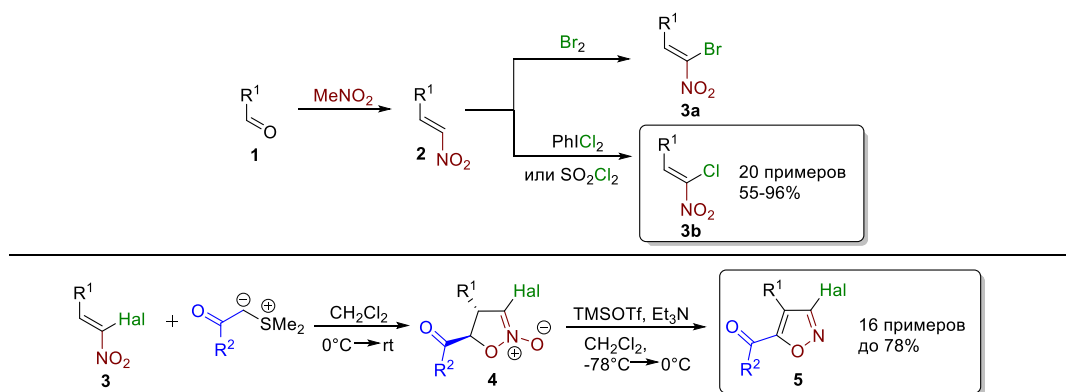
Фадеева А. А.,^{1, 2} Таболин А. А.²

¹РХТУ им. Д.И. Менделеева, Высший химический колледж РАН, Москва

²Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,
119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: nefi.nf99@gmail.com

Разнообразно-замещённые изоксазолы широко используются в современной органической химии как интермедиаты в направленном синтезе аналогов природных алкалоидов и биологически активных веществ. В частности, стоит отметить 3-бромпроизводное изоксазола – бронхорасширяющее средство бруксатерол.

Нами предложен новый подход к синтезу 3-галозамещённых изоксазолов, включающий реакцию галогенирования нитроалкенов с последующим получением изоксазолин-N-оксидов и дегидратацией. В ходе исследования были успешно подобраны условия, позволяющие провести селективное галогенирование нитроалкенов **2** с использованием синтетических аналогов молекулярного хлора (SO_2Cl_2 и PhICl_2). [1] Далее полученные α -галозамещённые нитроалкены **3** были успешно введены в реакцию [4+1]-аннелирования с сульфониевыми илидами, которая хемоселективно приводит к изоксазолин-N-оксидам **4**. На финальной стадии были подобраны условия для силилирования, позволяющие провести формальную дегидратацию с сохранением атома галогена в 3-ем положении изоксазольного кольца и избежать прототируемого основанием раскрытия пятичленного цикла. [2]



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №19-73-00146).

Список литературы:

1. A. A. Fadeeva, S. L. Ioffe, A. A. Tabolin. *Synthesis*, **2020**, 52, 2679-2688.
2. A. A. Fadeeva, S. L. Ioffe, A. A. Tabolin. *Tetrahedron Lett.*, **2021**, 73, 153106.

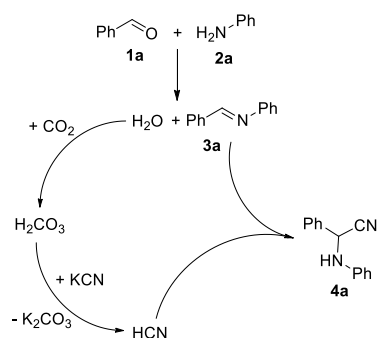
ДИОКСИД УГЛЕРОДА КАК ЭФФЕКТИВНАЯ И БЕЗОПАСНАЯ СРЕДА ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИИ ШТРЕККЕРА.

Р. В. Фаузиев, Р. Е. Иванов, И. В. Кучуров, С. Г. Злотин

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: fauziev.r.v@gmail.com

Реакция Штреккера широко применяется в синтетической органической химии для получения α -функционализированных аминов (α -аминонитрилов), которые являются биологически активными веществами и важными интермедиатами в синтезе аминокислот, амидов и гетероциклических соединений.



В нашей работе впервые реакция Штреккера была проведена в среде жидкого и сверхкритического диоксида углерода. При этом была предложена оригинальная и эффективная методика *in situ* получения цианирующего агента (HCN) непосредственно в среде реагентов. На первой стадии при взаимодействии альдегида **1** и амина **2** образуется имин **3** и выделяется вода, которая, реагируя с CO₂, дает угольную кислоту (H₂CO₃). Последняя при взаимодействии с цианидом калия образует синильную кислоту, которая тут же вступает в реакцию с имином (**3**), приводя к α -аминонитрилу (**4**). Следует отметить, что для протекания реакции цианид калия берется с минимальным избытком и почти полностью превращается в безопасный карбонат калия.

На примере взаимодействия бензальдегида (**1a**) с анилином (**2a**) в присутствии цианида калия в среде диоксида углерода в жидком или сверхкритическом состоянии наибольший выход (93%) был достигнут за 48 часов при 90 бар и 35 °С. В найденных оптимальных условиях с целью расширить область применения предложенного метода синтеза α -функционализированных аминов в реакцию вводили различные алифатические и ароматические альдегиды и амины, в том числе содержащие донорные и акцепторные заместители. Выходы целевых аминонитрилов составили 78–100%.

СЕЛЕКТИВНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ВИНИЛ АЗИДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ N-ОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

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

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

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

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

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

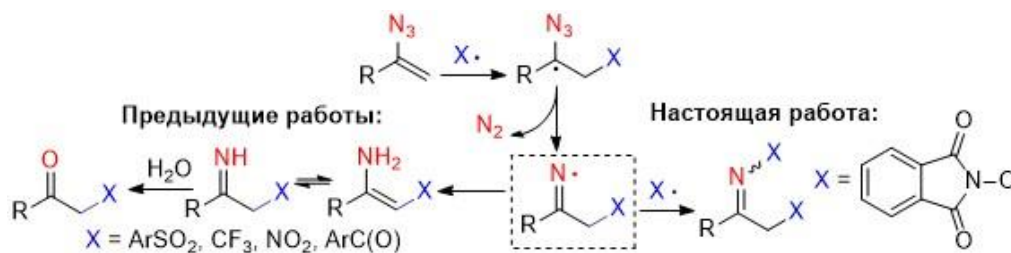


Рис. 1 Превращения винил азидов с участием иминильных радикалов

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

Список литературы:

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

СИНТЕЗ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ DBMBF₂

М. В. Филиппов,^{a,б} Ю. Н. Кононевич,^б А. М. Музафаров^{б,в}

^a Российский Химико-Технологический Университет им. Д. И. Менделеева, 125047 Москва,

Миусская пл. 9, РФ. E-mail: maksim_filippov_000@mail.ru

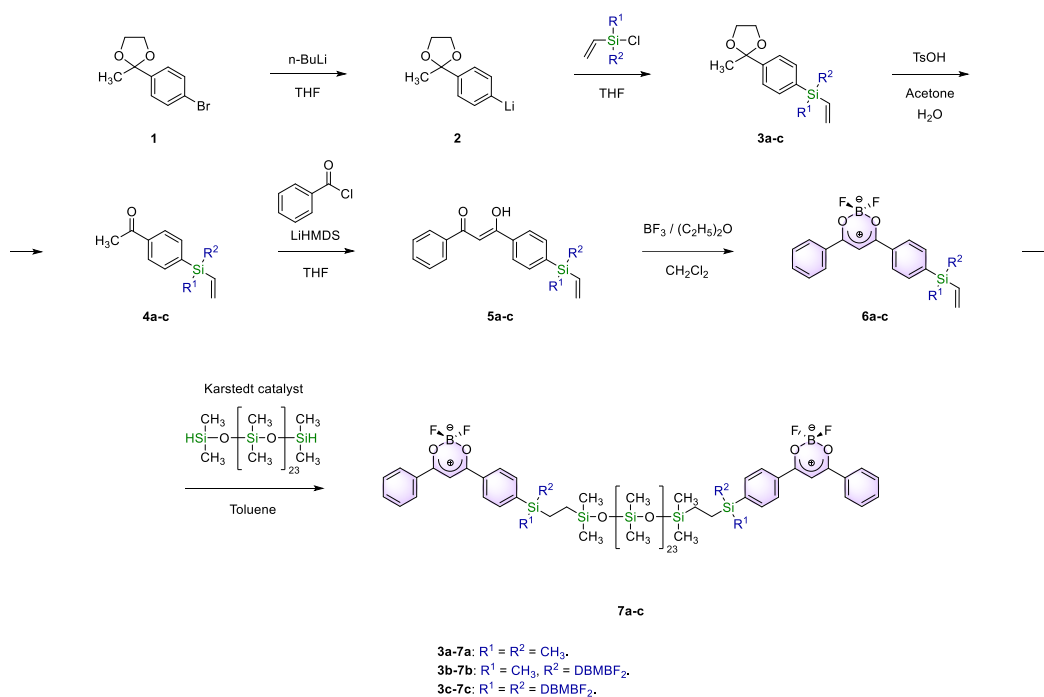
^б Институт Элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова Российской

Академии Наук, 119991 Москва, ул. Вавилова 28, РФ

^в Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова Российской

академии наук, 117393 Москва, ул. Профсоюзная 70, РФ

Ранее нами было показано, что тетраэдральные Si-центрированные производные дибензоилметаната дифторида бора (DBMBF₂) обладают механофлуорохромными свойствами в твердом состоянии [1]. В продолжение данной работы нами были синтезированы и изучены новые функциональные кремнийорганические производные DBMBF₂, а также осуществлена их прививка на линейную кремнийорганическую матрицу.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта 18-73-10152.

Список литературы:

1. Kononevich Yu.N., Temnikov M.N., Korlyukov A.A., Volodin A.D., Dorovatovskii P.V., Sazhnikov V.A., Safonov A.A., Ionov D.S., Ivanov A.A., Surin N.M., Svidchenko E.A., Muzafarov A.M. *ChemPlusChem*, **2020**, 85 (6), 1111.

ОРГАНОКАТАЛИЗ В СИНТЕЗЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

В. Ф. Хамраев, Л. С. Ковалева, Е. Ю. Лазарева, А. Е. Щекотихин

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

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

Пиразолопиридины (ПП) – класс конденсированных гетероароматических бициклических соединений, которым уделяется большое внимание в химии и биологии как важной структурной единице.

В настоящем исследовании разработан новый синтетический подход к построению полифункционального пиразолопиридинового кольца.

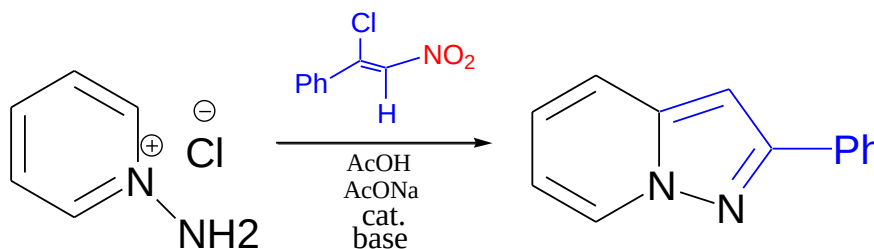


Рисунок 1. Условия реакции.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ИЗОМЕРНЫХ 3,5-БИС(НИТРОПИРАЗОЛИЛ)-1,2,4-ОКСАДИАЗОЛОВ

Т. Э. Хоранян¹, Т. К. Шкинева¹, Н. В. Муравьев², И. Л. Далингер¹

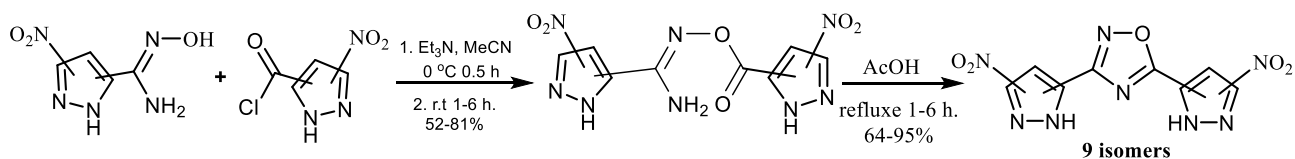
¹ Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН
119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: horanyan@yandex.ru

² Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова РАН,
ул. Косыгина, 4, Москва 119991, Россия; e-mail: n.v.muravyev@ya.ru

Термостойкие энергоёмкие соединения широко используются в устройствах, где требуется высокая эффективность и надёжность при экстремальных условиях, в том числе в космической отрасли, в военной промышленности. Одним из способов достижения высоких химико-физических характеристик является региохимическая модуляция – модификация свойств соединений путем изменения расположения заместителей в молекуле.

Еще одним подходом к дизайну новых термостойких энергоёмких соединений является комбинирование в каркасе молекулы термостабильных гетероциклических блоков. Так, перспективной, по нашему мнению, структурой является бис(нитропиразолил)-1,2,4-оксадиазол, комбинирующий пиразольный и 1,2,4-оксадиазольный фрагменты. Эти фрагменты имеют высокие энтальпию образования и термическую стабильность.

Нами синтезированы все изомеры бис(нитропиразолил)-1,2,4-оксадиазолов. Для этого использована двухстадийная стратегия синтеза, основанная на взаимодействии пиразольных синтонов с предустановленной нитрогруппой. На первой стадии осуществлялось ацилирование амидоксимов соответствующими хлорангидридами пиразолкарбоновых кислот в ацетонитриле в присутствии триэтиламина. Циклизация на второй стадии осуществлялась путем кипячения в уксусной кислоте.



Для оценки влияния изомерного строения полученных оксадиазолов на их физико-химические свойства изучены следующие параметры: плотность, термическая стабильность, скорость и давление детонации, чувствительность к удару и трению. На основе полученных данных выявлены закономерности структура-свойство.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект РНФ 20-13-00289)

Список литературы:

Хоранян, Т. Э.; Шкинева, Т. К.; Вацадзе И. А.; Муравьев Н. В.; Шахнес А. Х.; Шереметев А. Б.; Далингер И. Л. *Химия гетероциклических соединений*, **2021** в печати.

СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 9,10-ДИФЕНИЛАНТРАЦЕНА

А. Г. Хчоян^{1,2}, А. С. Белова², Ю. Н. Кононевич², А. М. Музафаров^{2,3}

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

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

³Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

E-mail: khchoyan.arevik@mail.ru

Методы исследования, основанные на использовании флуоресцентных красителей, привлекают значительное внимание из-за широкого диапазона применений данных веществ в области науки и материаловедения.

Благодаря своим флуоресцентным свойствам, соединения на основе 9,10-дифенилантрацена (ДФА) часто используются в биологических исследованиях в качестве флуоресцентных зондов, для создания органических светоизлучающих диодов (ОСИД), а также в качестве компонентов электронных и фотонных устройств. Применение производных ДФА в данных областях науки и материаловедения обусловлено их уникальными свойствами: интенсивной флуоресценцией с высоким квантовым выходом, высоким коэффициентом экстинкции и фотостабильностью.

В данной работе нами были получены функциональные производные 9,10-дифенилантрацена, содержащие карбоксильную и аллильную группу (Рис.1). Такие функциональные группы позволяют прививать производные ДФА на различные матрицы с последующим использованием в биовизуализации, а также в качестве систем с ап-конверсионной флуоресценцией.

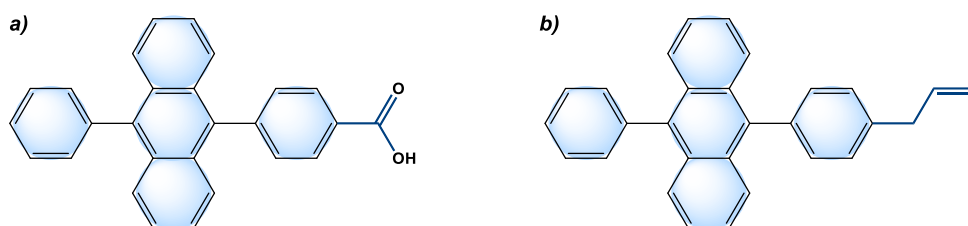


Рис.1. Производные 9,10-дифенилантрацена, содержащие, а) карбоксильную и б) аллильную функциональную группу

Строение полученных соединений подтверждено данными ¹H, ¹³C ЯМР-, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (ESI). Для полученных соединений также были изучены фотофизические свойства в различных растворителях.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (Грант № 18-73-10152)

КОНСЕНСУСНАЯ ТЕОРИЯ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

В. А. Чалый, А. А. Лисов, М. Г. Медведев

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: chaliy1303vasiliy@gmail.com

В своей недавней работе доктор квантовой химии Нарбе Мардиросян и профессор Мартин Хед-Гордон кроме всего прочего оценили производительность более 200 функционалов на большой базе данных [1]. Анализируя их результаты, мы пришли к идее построения консенсусного — «медианного» функционала. Для того чтобы вычислить какое-то свойство (например, барьер активации) с помощью консенсусного функционала, необходимо выбрать медианное значение среди прогнозов этого свойства по ряду отдельных функционалов.

Консенсусный функционал, основанный на всех 203 функционалах из работы [1], показал MeanMUE равное 1.65 ккал/моль (против 2.68 для B3LYP-D3(BJ)), но является несбалансированным, так как включает в себя множество малоэффективных функционалов.

Для уменьшения необходимого машинного времени было решено ограничиться минимальным числом функционалов в консенсусе. Мной были рассчитаны MeanMUE (Mean Mean Unsigned Error) для каждой тройки функционалов, и лучшая показывает MeanMUE равное 0.91 ккал/моль.

Нашей целью было нахождение троек негибридного DFT ошибка которых будет ниже, чем у наиболее популярных гибридов, таких как PBE0-D3(BJ) (3.2) или B3LYP-D3(BJ) (2.68). Функционалы без точного обмена (GGA и mGGA) требуют на порядок меньшие вычислительные затраты, чем гибридные функционалы. Найденная нами лучшая триада из функционалов GGA и HF, состоящая из B97-D3(BJ), BP86-D3(BJ) и HF-D3(BJ), показывает MeanMUE равное 2.34, а сотни триад mGGA имеют MeanMUE ниже 2,0 ккал/моль.

Сейчас перед нами стоит задача использования консенсусных функционалов для расчетов в твердом теле, где особенно остро стоит проблема использования методов DFT.

Разработанный нами подход может решить множество современных проблем молекулярного моделирования, в том числе — снизить необходимое для моделирования машинное время и унифицировать подход расчета систем с любой природой взаимодействий. Кроме того, такое решение направлено на общее увеличение точности моделирования.

Список литературы:

1. Mardirossian N., Head-Gordon M. Molecular Physics. 2017. – Vol. 115, № 19. – P. 2315–2372.

РАЗРАБОТКА ДОСТУПНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА К ЭПОКСИДАМ НА ОСНОВЕ СМЕСИ α -АМИНОКИСЛОТ И ЙОДА

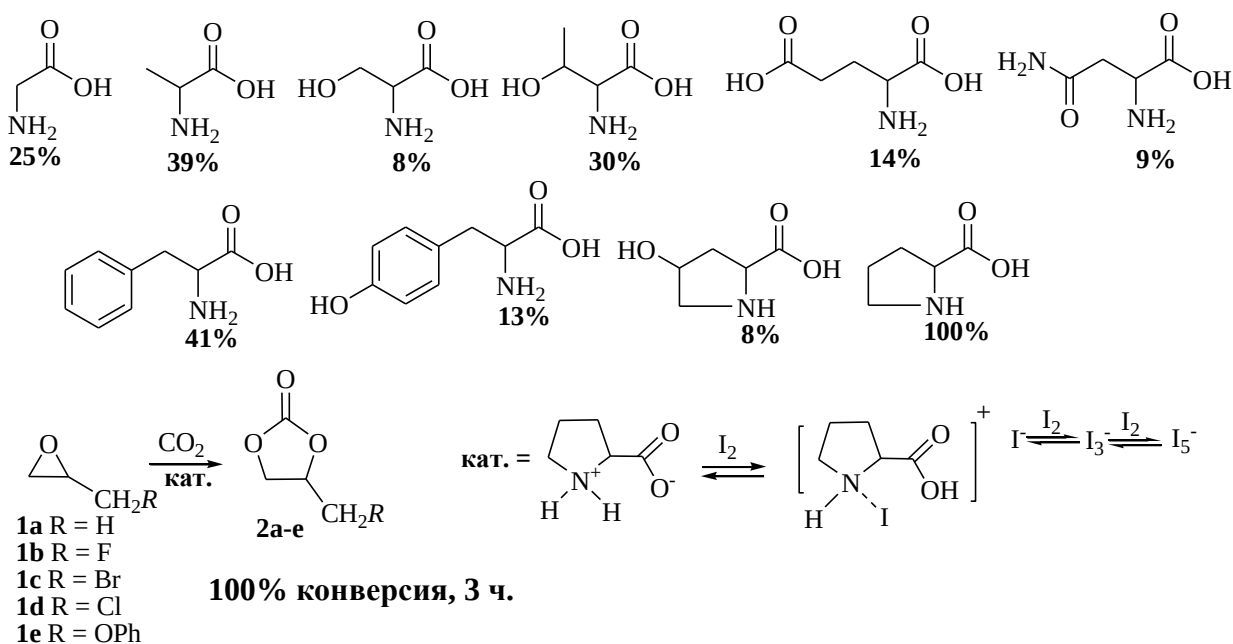
П. В. Черкасова^a, С. Е. Любимов^a

^aИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН

119991 Москва, Вавилова, 28. E-mail: polina121633@gmail.com

Найдена новая группа катализаторов, формируемых путем простого смешения аминокислот и йода, для реакции присоединения CO₂ к эпоксидам. Бóльшая эффективность данных систем определяется наличием в составе аминокислоты увеличенного количества алкильных заместителей и падает при появлении дополнительных полярных заместителей. Наибольшую активность (100 % конверсия за 3 ч) удалось получить в случае использования смеси пролина (1 % мол) и йода (1 % мол). Данный катализатор оказался эффективным и в случае эпоксидов **1b-1e**. Анализ спектров (ИК, КР, ЯМР) комплекса пролина и йода наводит на мысль о существовании его в виде равновесной структуры типа [пролин-I]⁺I⁻.

Конверсия для **1a** при использовании аминокислот в качестве предкатализаторов



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 19-43-02031.

РАЗРАБОТКА УНИВЕРСАЛЬНОГО МЕТОДА СИНТЕЗА ЗАМЕЩЕННЫХ β -СТИРИЛМАЛОНАТОВ

Чермашенцев Г. Р.^{1,2}, Д. Д. Борисов²

¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

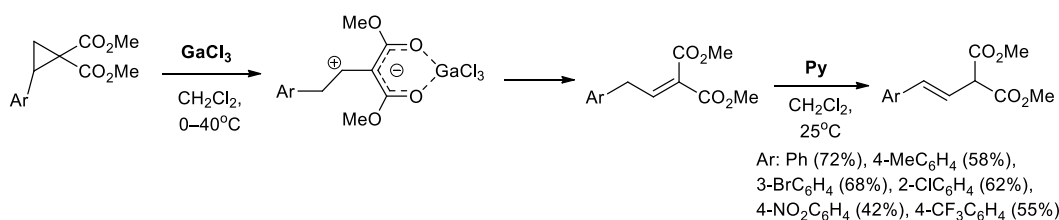
Химический факультет, 119234 Москва, ул. Колмогорова, 1, стр.3

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

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: chermashentsev96@mail.ru

Одной из актуальных задач современной органической химии является создание полифункциональных структур из простых субстратов за небольшое количество стадий. Одними из подобных субстратов являются β -стирилмалонаты. За последнее время нашей группой были предложены и изучены взаимодействия стирилмалонатов с альдегидами в присутствии трихлорида галлия и эфирата трехфтористого бора с получением инденовых и дигидропираноновых структур, а также полициклических лактонов [1,2]. Однако универсальные способы синтеза β -стирилмалонатов в настоящий момент отсутствуют, что сильно ограничивает изучение химических свойств стирилмалонатов.

В представленной работе был предложен метод получения β -стирилмалонатов посредством превращения ДАЦ в (2-арилэтилиден)малонаты под действием GaCl_3 с последующей их изомеризацией в присутствии пиридина. В процесс удалось вовлечь стирилмалонаты, содержащие в ароматическом кольце как донорные, так и акцепторные группы. На эффективность реакции влияют стерические факторы ароматического заместителя и способность ДАЦ эффективно образовывать 1,2-цвиттер-ионный интермедиат с GaCl_3 . Выходы конечных продуктов были достаточно хорошими.



Таким образом, нам удалось разработать достаточно универсальный метод синтеза β -стирилмалонатов из ДАЦ путем последовательной изомеризацией данных субстратов в присутствии GaCl_3 и пиридина.

Список литературы:

1. Borisov D. D.; Novikov R. A.; Tomilov Yu. V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 12233.
2. Borisov, D. D.; Chermashentsev, G.R.; Novikov, R. A.; Tomilov, Y. V. *Tetrahedron Lett.* **2019**, 60, 746.

БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ Pd-Cr/TiO₂ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ НИТРИЛОВ ДО ПЕРВИЧНЫХ АМИНОВ В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ

М. С. Чернова,¹ Е. А. Редина²

¹РХТУ имени Д. И. Менделеева,

125047 Москва, Миусская площадь, 9.

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

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: marina.chernova.1998@inbox.ru

Амины являются важными интермедиатами в синтезе лекарств, красителей, синтетических смол, и полимеров. Каталитическое гидрирование нитрилов является одним из наиболее эффективных подходов получения первичных аминов. Палладиевые катализаторы зарекомендовали себя как активные катализаторы гидрирования широкого спектра органических соединений, в том числе, нитрилов. Разработка биметаллических Pd-содержащих катализаторов на базе системы, одним из компонентов которого является неблагородный металл, позволяет, во-первых, уменьшать содержание дорогостоящего металла, а во-вторых, «настраивать» активность и селективность получаемой каталитической системы. В настоящей работе предложен новый тип биметаллической каталитической систем на основе оксида неблагородного металла CrO_x, селективно нанесенного на наночастицы Pd⁰/TiO₂. Хром-палладиевые биметаллические катализаторы были впервые синтезированы разработанным в лаборатории редокс-методом.

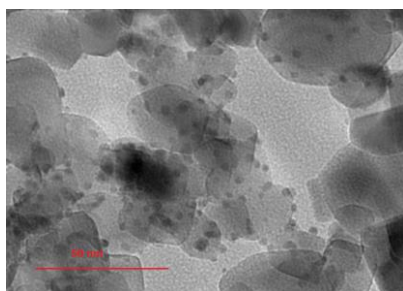


Рисунок 1 – ПЭМ образца 0,18%Cr/1%Pd/TiO₂

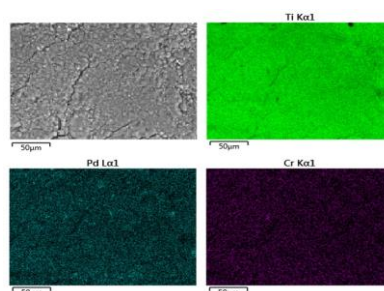


Рисунок 2 – СЭМ-ЭРС образца 0,18%Cr/1%Pd/TiO₂

Активность полученных биметаллических частиц была исследована в реакции гидрирования бензонитрила при комнатной температуре и атмосферном давлении. Нами обнаружен эффект синергетического взаимодействия Pd⁰-Crⁿ⁺. При этом, по мере увеличения содержания хрома в образце, его активность падает. Наиболее активным является катализатор с содержанием хрома 0,18% масс., полученный по методике совместного восстановления. Выход целевого бензиламина на катализаторе 0,18%Cr/1%Pd/TiO₂ составил 75% при атмосферном давлении и комнатной температуре за 4 часа.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта 17-73-20282.

СИНТЕЗ НОВЫХ ЭПОКСИБЕНЗО[7,8]ОКСОЦИНОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ 3-АЦЕТИЛПИРИМИДИНА

С. Ю. Чикунов, И. В. Кулаков

Тюменский государственный университет, 625003, Россия,
г. Тюмень, ул. Перекопская, 15а, E-mail: s.y.chikunov@utmn.ru

Ранее нами было обнаружено, что при реакции 3,5-диацетил-2,6-диметилпиридина с салициловым альдегидом в кислой среде образуется продукт внутримолекулярной циклизации – производное 5*H*-5,11-эпоксибензо[7,8]оксоцино[4,3-*b*]пиридина ¹, являющийся близким структурным пиридиновым аналогом интегратистатинов А и В – природных ингибиторов интегразы ВИЧ-1 (схема 1). Было установлено, что и другие 3-ацетил-2-метилпроизводные пиридина претерпевают аналогичную циклизацию. Однако, для нас представляло интерес проверить возможность протекания данной реакции на других азотсодержащих гетероциклических ядрах, содержащих активную метильную и ацетильную группы. В качестве объектов исследования нами были выбраны производные пириимидина 1-7, поскольку пириимидиновый цикл входит в состав природных азотистых оснований и его производные обладают обширным спектром биологических свойств.

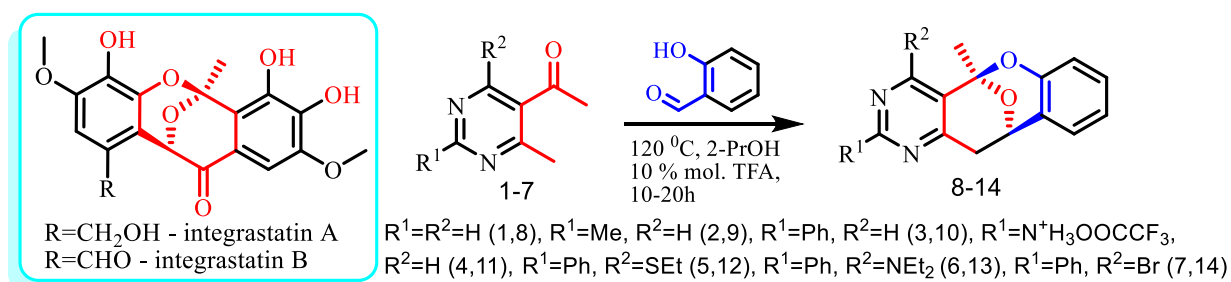


Схема 1. Синтез производных эпоксибензо[7,8]оксоцинопириимидина

Показано, что наличие дополнительного атома азота в пириимидинах не снижает СН-кислотность метильной группы, что позволило нам осуществить реакцию циклизации с салициловым альдегидом до соответствующих оксоцинов. Кроме того, обнаружены некоторые ограничения реакции циклизации для пириимидинов 5-7, содержащие донорные заместители в 4 положении пириимидинового кольца.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ №19-03-00376А

Список литературы:

1. Kulakov I.; Stalinskaya A.; Chikunov S.; Gatilov Y. New J. Chem., **2021**, 45, 3559.

КОМПЛЕКСЫ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАТИАФУЛЬВАЛЕНА И 1,2,5-ХАЛЬКОГЕНАДИАЗОЛОВ

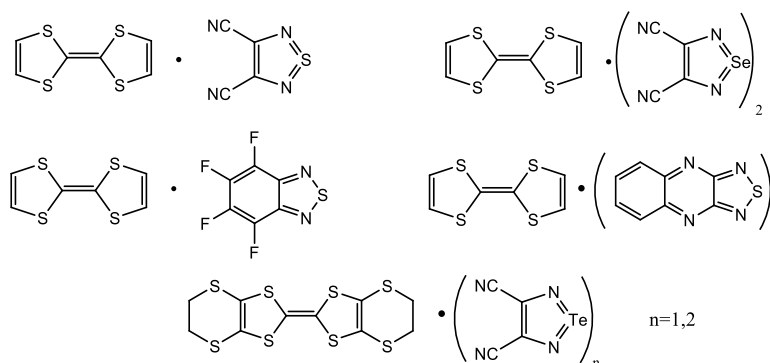
Е.А. Чуланова, Е.А. Радюш, И.Ю. Багрянская, А.В. Зибарев

Новосибирский государственный университет

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

Халькоген-азотные гетероциклические соединения широко применяются как акцепторы электрона в синтезе материалов для органической электроники. При этом эти соединения способны к образованию комплексов с переносом заряда (КПЗ) с донорными компонентами, что может влиять на электрические свойства целевых материалов. Ранее на двух примерах была показана способность халькогенадiazолов к образованию КПЗ с тетратиафульваленом (ТТФ) в качестве донора. [1]

Как продолжение этого подхода, серия КПЗ между производными ТТФ и замещенными 1,2,5-халькогенадiazолами была получена сокристаллизацией и охарактеризована с помощью рентгеноструктурного анализа и оптической спектроскопии. Степень переноса заряда в комплексах и энергии связывающих взаимодействий были оценены с использованием расчетов методами DFT и квантовой теории атомов в молекулах (QTAIM).



Для поликристаллических тонких пленок комплексов были показаны их полупроводниковые свойства и наличие фотопроводимости при облучении белым светом.

Работа выполнена при финансовой поддержке совместного гранта Министерства Образования и науки РФ и Немецкого фонда академических обменов (DAAD), [075-03-2021-094/4 (2331-21)].

Список литературы:

1. N. A. Pushkarevsky, A. V. Lonchakov, N. A. Semenov, E. Lork, L. I. Buravov, L. S. Konstantinova, G. T. Silber, N. Robertson, N. P. Gritsan, O. A. Rakitin, J. D. Woollins, E. B. Yagubskii, J. Beckmann, A. V. Zibarev, *Synth. Met.* **2012**, 162, 2267–2276.

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА 2-ЗАМЕЩЕННЫХ АННЕЛИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ИМИДАЗОЛА

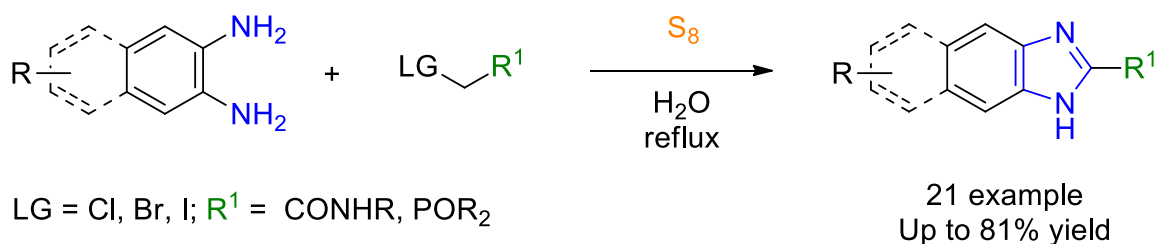
А. Ю. Чурсин, В. Е. Бирюкова, А. И. Фролова, Ю. А. Волкова, И. В. Заварзин

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: valentina.biryukova.e@gmail.com

Поиск новых методов синтеза гетероциклических систем традиционно является одной из наиболее широких областей органической химии и особое место в ней в последние годы занимают превращения с участием молекулярной серы. [1, 2, 3] Низкая токсичность наряду с уникальными физическими свойствами (стабильность при комнатной температуре, без запаха, негигроскопичное, сыпучее твердое вещество) делает серу удобным в использовании реагентом в синтезе гетероциклических соединений.

В настоящей работе в качестве нового подхода к синтезу 2-замещенных аннелированных производных имидазола нами предложена промотируемая молекулярной серой реакция окислительной циклизации *орто*-замещенных анилинов с α -функционализированными производными уксусных кислот. Показано, что метод носит общий характер для α -галоген замещенных амидов уксусной кислоты. Варьированием ацетамидной и диаминовой компонент гетероциклизации была получена широкая библиотека продуктов с выходами от умеренных до высоких.



Список литературы:

1. T. B. Nguyen. *Adv. Synth. Catal.* **2020**, 362, 3448 – 3484.
2. T. A. Tikhonova, I. V. Zavarzin, Y. A. Volkova. *J. Org. Chem.* **2019**, 84, 24, 15817 – 15826.
3. M. Kozlov, A. Komkov, T. Losev, A. Tyurin, A. Dmitrenok, I. Zavarzin, Y. Volkova. *J. Org. Chem.* **2019**, 84, 18, 11533 - 11541.

СИНТЕЗ НОВЫХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ [1,2,5]ТИАДИАЗОЛО[3,4-*d*]ПИРИДАЗИНА ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СВЕТОДИОДОВ БЛИЖНЕГО ИК-ДИАПАЗОНА

Г. Р. Чхетиани,^a Т. Н. Чмовж,^a В. М. Коршунов,^b И. В. Тайдаков,^b О. А. Ракитин^a

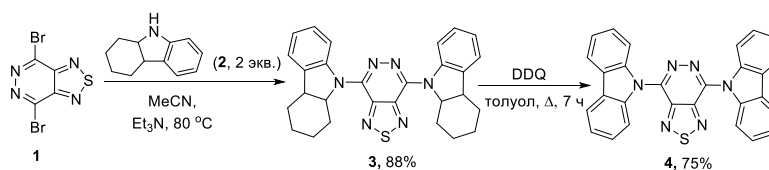
^a *Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН*

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: tim1661@yandex.ru

^b *Институт физики им. П.Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Ленинский просп. 53*

В настоящее время существует насущная потребность в источниках света, излучающих в ближнем ИК-диапазоне. Перспективным направлением на пути разработки эффективных инфракрасных люминесцентных материалов является использование малых органических молекул, содержащие донорные (D) и акцепторные (A) билдинг-блоки. Ранее нами показано, что введение в молекулу сопряженного полимера ярко-выраженного электроноакцепторного [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазинового фрагмента приводит к уменьшению энергетической щели до 1.5 эВ и сдвигу спектра поглощения в длинноволновую область по сравнению с соединениями на основе бензо- и пиридо-тиадиазолов [1].

С целью синтеза соединений типа D-A-D на основе [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина была проведена реакция дибромидов **1** с двумя эквивалентами 1,2,3,3*a*,4,8*b*-гексагидроциклогекса[*b*]индола **2**, в результате был выделен бис(гексагидрокарбазолил) производное **3** с высоким выходом. Соединение типа D-A-D с двумя карбазольными фрагментами **4** было успешно синтезировано дегидрированием соединения (**3**) с DDQ.



Показано, что соединение **4** излучает преимущественно в видимой области спектра, а для красителя с двумя индолиновыми донорными фрагментами **3**, максимум люминесценции смещается в ИК область ($\lambda_{\text{max}}=794\text{-}820\text{ нм}$), что делает его перспективным материалом для использования в качестве активного излучающего слоя в органических светодиодах ближнего ИК-диапазона.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-73-00220.

Список литературы:

1. A. Leventis, T.N. Chmovzh, E.A. Knyazeva, Y. Han, M. Heeney, O.A. Rakitin, H. Bronstein, *Polym. Chem.*, **2020**, *11*, 581.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ «КОКТЕЙЛЯ КАТАЛИЗАТОРОВ» НА ГЕТЕРОГЕННЫХ НОСИТЕЛЯХ

Р. Р. Шайдуллин, А. С. Галушко

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: ruslan.shaidullin@chemistry.msu.ru

Катализаторы на подложках менее активны по сравнению с гомогенными, однако, ввиду своей гетерогенности их довольно просто отделить от реакционной смеси. Поэтому именно такой тип катализаторов наиболее востребован в промышленности.

В нашем исследовании мы задались вопросом изучения вымывания палладия с подложки под действием растворителя. А также созданием такого катализатора, где подобное влияние растворителя высокое, но личингу растворителем подвергается лишь часть осажденного металла.

Подробное исследование катализатора, полученного разложением комплекса Pd₂dba₃ на нанотрубках (MWCNT) показало, что на поверхности носителя в момент синтеза катализатора закрепляется dba. Что в свою очередь влияет на прохождение процесса личинга. Все синтезированные катализаторы Pd/C нагревали в органических растворителях с разной степенью полярности (ДМФ, ТГФ, толуол, этанол, вода). Выбор растворителей также обусловлен их использованием в реакциях кросс-сочетания и гидрирования. Выщелачивание комплексов палладия контролировали с помощью масс-спектрометрии с электрораспылением высокого разрешения (ESI-HRMS) в режимах положительных и отрицательных ионов.

С помощью ESI-MS(+) в растворах Pd/MWCNT в DMF и THF, полученных осаждением из Pd₂dba₃, было обнаружено до десяти комплексов палладия. Существовала значительная разница в степени вымывания в зависимости от используемого растворителя. Было показано, что использование ДМФ приводит к выщелачиванию комплексов палладия практически для всех синтезированных катализаторов. В то же время смесь EtOH/H₂O не приводила к вымыванию палладия ни из одного из исследуемых материалов. При использовании имеющихся в продаже коммерческих катализаторов Pd/C вымывания не наблюдалось. В связи с высокой способностью Pd/MWCNT образовывать комплексы в растворе на этом материале были проведены дальнейшие исследования реакции Сузуки-Мияуры, Мизороки-Хека, Соногаширы, Бахвальда-Хартвига и гидрирования. Этот катализатор довольно легко получить, а в качестве подложки для палладия используется дешевый материал (углерод).

АНАЛИЗ СОДЕРЖАНИЯ ФЛАВОНОИДОВ В РАСТЕНИЯХ РОДА *POLYGONUM L.*, ПРОИЗРАСТАЮЩИХ В КАЗАХСТАНЕ

И. С. Парусимова, А. С. Шевченко

*Факультет химии и химической технологии, кафедра химии и технологии органических
веществ, природных соединений и полимеров*

Казахстан, Алматы, 050040, пр. аль-Фараби 71, E-mail: Shevchenko_anas@mail.ru

Флавоноиды являются важным класс природных полифенольных соединений, относящихся к классу вторичных метаболитов растений структуру. Они обладают широким спектром биологических действий и являются незаменимым компонентом в различных нутрицевтических, фармацевтических и косметических применениях. Это связано с их антиоксидантными, противовоспалительными, антимуtagenными и антиканцерогенными свойствами в сочетании с их способностью модулировать ключевые функции клеточных ферментов.

Целью данной работы явилась анализ содержания флавоноидов в надземной части *Polygonum hydropiper* (горец перечный) и *Polygonum aviculare* (горец птичий), произрастающие в Алматинской области (Республика Казахстан). Количественное содержание флавоноидов проводили спектрофотометрическим методом. Для наибольшего выделения флавоноидов из растений был подобран оптимальный экстрагент. При выборе экстрагента использовали спирт этиловый различной концентрации и воду. Экстрагент подбирали экспериментально, чтобы он максимально растворял действующие и минимально - сопутствующие вещества. Выбор оптимальных параметров экстрагирования сырья контролировали по содержанию суммы экстрактивных веществ (по методике ГФ X) и суммы флавоноидов в пересчете на кверцетин – для *P. hydropiper*, авикулярин – для *P. aviculare*. На основании полученных результатов выхода экстрактивных веществ, а также флавоноидов можно сделать вывод, что оптимальным экстрагентом для *P. hydropiper* явился 50% этанол (экстрактивные вещества 26.80 %, флавоноиды 2.30%), для *P. aviculare* - 70% этанол (экстрактивные вещества 21.60%, флавоноиды 3.25%). Таким образом, на основании результатов было предложено модифицировать метод количественного анализа флавоноидов для дальнейшей разработки оптимальной технологии выделения суммы флавоноидов из изучаемых видов растений.

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ N-АРИЛОКСАМИДНЫХ ЛИГАНДОВ В РЕАКЦИИ УЛЬМАНА

Е. Р. Шенцева^{1,2}, Т. А. Тихонова¹, Ю. А. Волкова¹, И. В. Заварзин¹

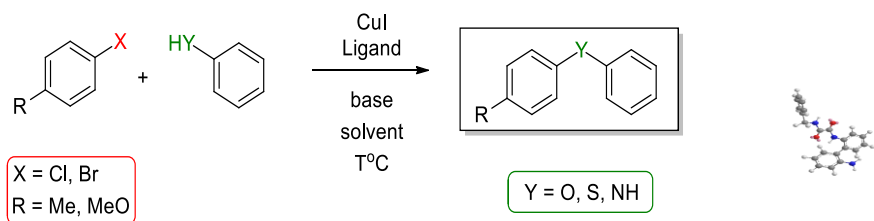
1. Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский пр. 47. E-mail: shentseva.kate@gmail.com

2. PXTU

В течение многих десятилетий важным инструментом в синтезе биологически активных молекул и сложных органических веществ являются реакции кросс-сочетания, катализируемые комплексами переходных металлов (палладия, рутения, родия). Существенными недостатками подобных катализаторов являются высокая стоимость, чувствительность к кислороду воздуха, а также синтетическая труднодоступность, - что ограничивает их применение в органическом синтезе и химической промышленности [1]. Современной альтернативой использованию комплексов переходных металлов является применение в реакциях кросс-сочетания медного катализа, в частности перспективного для классической реакции Ульмана и её модификаций.

В рамках данной работы в качестве новых перспективных лигандов для реакции Ульмана и её модификаций нами были предложены несимметрично замещенные амиды щавелевой кислоты, метод синтеза которых был предложен нами ранее [2]. Исследования проводились для реакций кросс-сочетания арилгалогенидов с фенолом, анилином, тиофенолом. Систематически была изучена эффективность различных амидов щавелевой кислоты в модельных реакциях, подобраны оптимальные условия, выделены наиболее активные каталитические системы, а также установлена корреляция «структура лиганда – каталитическая активность».



Ligand

Список литературы:

1. Hao Lin & Dianqing Sun. *J. Org. Prep. and Proc. Int.* **2013**, 45:5, 342.
2. (a) Tikhonova, T. A., Ilment, N. V., Lyssenko, K. A., Zavarzin, I. V., & Volkova, Y. A. *J. Org. & Biomolec. Chem.* **2020**, 18(26), 5050-5060. (b) Tikhonova, T. A., Lyssenko, K. A., Zavarzin, I. V., & Volkova, Y. A. *The J. of org. chem.* **2019**, 84(24), 15817-15826.

СЕЛЕКТИВНОЕ РАСПОЗНАВАНИЕ ЛИЗОЦИМА НАНОСТРУКТУРАМИ НА ОСНОВЕ ФОСФОНАТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТИАКАЛИКС[4]АРЕНА.

К. С. Шибаета, В. Р. Султанаев, Л. С. Якимова, И. И. Стойков

*Казанский (Приволжский) федеральный университет,
420008 Казань, ул. Кремлёвская, 18. E-mail: alleoks@mail.ru*

Развитие новых подходов к созданию систем адресной доставки биомолекул является актуальной задачей для областей супрамолекулярной, медицинской и биохимии. Особый интерес вызывают системы, способные не только транспортировать лекарственные средства, но и выступать в качестве диагностических средств, а также выполнять функции защиты, хранения и пролонгированного высвобождения лекарства. Одним из вариантов создания такого рода систем является создание биосовместимых, стабилизированных в водных средах наноматериалов. Сформированные путем нековалентной самосборки функциональных строительных блоков наноматериалы характеризуются точно определенными размерами, формами и множеством сайтов взаимодействия. В последнее время для использования в качестве таких строительных блоков используются макроциклические структуры, среди которых тиакаликс[4]арены обладают преимуществами, такими как легкий синтез, наличие сульфидных мостиковых фрагментов, способных координироваться с катионами переходных металлов, возможность функционализации верхнего и нижнего ободов группами с различными центрами связывания, конформационное разнообразие (*конус*, *частичный конус*, *1,3-альтернат*). Установлено, что конформации тиакаликсарена сильно влияют на агрегационные свойства амфифилов на их основе, что также расширяет их использование.

В данной работе было предложено создание наноматериалов путем нековалентной самосборки на тиакаликсареновой платформы благодаря: (1) способности сульфидных мостиков в макроциклах координировать катионы переходных металлов и, как следствие, формировать металлоорганические каркасы (MOF) и (2) направленной функционализации тиакаликсареновой платформы с образованием интерполиэлектrolитных наноматериалов. В качестве макроциклических прекурсоров были выбраны тиакаликс[4]арены, содержащие на нижнем ободе гуанидиниевые фрагменты и фрагменты аминокислот (метилфосфоновых кислот).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 18-73-10094, <https://rscf.ru/project/18-73-10094/>.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИАЛКОКСИТЕТРАЛОНОВ НА ОСНОВЕ АЛЛИЛБЕНЗОЛОВ ИЗ ПРОМЫШЛЕННЫХ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ СЕМЕЙСТВА ЗОНТИЧНЫЕ

И. Ю. Шинкарев^{1,2}, Е. А. Муравский^{1,2}, А. Е. Варакутин¹, В. В. Семенов¹

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

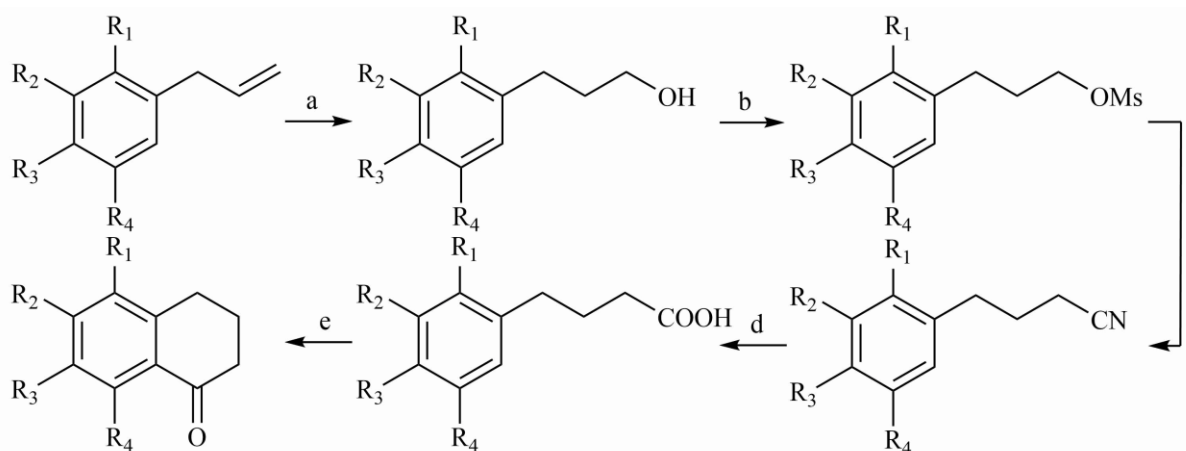
119991 Москва, Ленинский проспект, д. 47.

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

125047 Москва, Мясницкая площадь, д. 9. E-mail: vefl2011@yandex.ru

Полиалкокситетралоны являются важными полупродуктами для получения ряда природных антиоксидантов (таких, как пигменты морских ежей), метаболитов растений и их синтетических аналогов. Такие классы соединений используются как для профилактики раковых заболеваний, так и для ингибирования раковых опухолей.

В данной работе представлен метод получения двух полиалкокситетралонов из изомерных аллилбензолов. Исходные субстраты получают из эфирных масел, добываемых промышленной технологией экстракции жидким CO₂ из семян широко распространённых сортов петрушки и укропа, включая отечественные.



- a) 1. THF, NaBH₄, I₂, 0°C, 1h;
2. H₂O, NaOH, H₂O₂, 10°C, 1h (yield: 90-94%);
b) CH₂Cl₂, NEt₃, MsCl, 20°C, 2h (yield: 89-94%);
c-d) 1. MeOH, AcH 3 eq., NaOH 3 eq., 100°C, 12h;
2. NaOH 5 eq., H₂O, 100°C, 48h; 3. H⁺ (yield: 77-86%);
e) CH₂Cl₂, Et₂O, oleum, -30-20°C, 5-60 min (yield: 75-83%).

Substrate	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
Apiole	OCH ₃	OCH ₂ O		OCH ₃
Dillapiole	OCH ₃	OCH ₃		OCH ₂ O

Подобраны наиболее доступные реагенты и оптимальные условия проведения стадий, что позволило выполнять некоторые стадии one-pot и добиться высоких выходов целевых продуктов.

СИНТЕЗ ПИКОЛИНАТНЫХ ЛИГАНДОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ И СРАВНЕНИЕ ИХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С МЕДЬЮ

А. А. Щукина¹, А. Д. Зубенко¹, Т. П. Калмыкова², Б. В. Егорова²

¹Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН

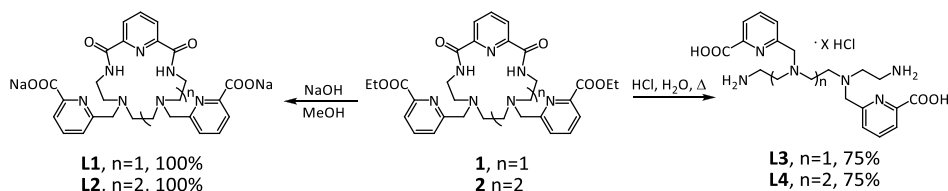
119991, г. Москва, ул. Вавилова, 28. E-mail: annbakhareva@yandex.ru

²Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

119991, Россия, Москва, Ленинские горы, 1

Применяемые в ядерной медицине радиофармпрепараты содержат в своем составе комплексоны, связывающие радиоактивный металл [1]. Изотопы меди обладают подходящими характеристиками (период полураспада, тип излучения) для применения в составе радиофармпрепаратов при диагностике и лечении онкологических заболеваний [2]. Целью работы являлся синтез и исследование макроциклических и ациклических комплексонов, содержащих пиколонатные хелатирующие группы, и изучение комплексообразования с катионом меди.

Целевые лиганды **L1-L4** были получены из одного исходного азамacroцикла, при этом щелочной гидролиз позволяет получить макроциклические производные, а кислотный – ациклические:



Комплексы лигандов с Cu^{2+} были исследованы методами потенциометрического титрования, ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, масс-спектрометрии. Наибольшие константы устойчивости наблюдаются у ациклических комплексонов **L3** и **L4**. Однако в экспериментах по перехелатированию сывороточными белками в течение двух часов лиганды **L1**, **L3** и **L4** теряют более 70% радионуклида, в то время как только 30% CuL2 диссоциирует, что делает его наиболее подходящим для использования в качестве компонента радиофармпрепаратов с медью.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 18-73-10035-П.

Список литературы:

1. Zubenko A.D.; Shchukina A.A.; Fedorova O.A. *Synthesis*, **2020**, 07, 1087-1095.
2. Egorova B. V.; Fedorova O. A.; Kalmykov S. N., *Russ. Chem. Rev.*, **2019**, 88, 901–924.

