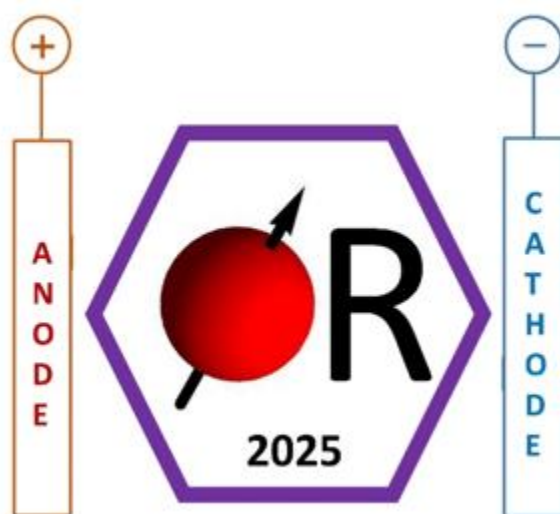


**Всероссийская конференция
им. академика В.И. Овчаренко
«Органические радикалы:
фундаментальные и прикладные аспекты»**



Сборник тезисов докладов

12-14 ноября 2025 г.

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

НАУЧНЫЙ КОМИТЕТ

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

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Председатель:

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

Заместитель председателя:

Третьяков Е.В.	член-корр. РАН
----------------	----------------

Члены оргкомитета:

Вацадзе С.З.	д.х.н., проф. РАН	Зими́на А.М.	к.х.н.
Ферштат Л.Л.	д.х.н.	Заякин И.А.	к.х.н.
Виль В.А.	д.х.н.	Степанов А.В.	к.х.н.
Крылов И.Б.	к.х.н.	Серых А.А.	инж.-иссл.
Ларин А.А.	к.х.н.	Гадимов Н.В.О.	лаб.
Мулина О.М.	к.х.н.		



**Поставка лабораторного оборудования
и расходных материалов из Европы и Китая**



ООО "Современные Лаборатории"

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

Телефон: +7 (495) 045-58-29 (офис)

Сайт: <https://sov-lab.ru/>

ГРУППА КОМПАНИЙ



Лабконцепт

LABINVENT



Комплексные решения для аналитических и производственных лабораторий

Оснащение лабораторий аналитическим оборудованием и мебелью

Собственная действующая аналитическая лаборатория, выполняющая постановку методик под задачи заказчиков

Поставка расходных материалов и комплектующих к оборудованию

Собственная разработка и производство весового и общелабораторного оборудования, а также элементов блочных ВЭЖХ

Программа апробации приборов на территории заказчика и в лаборатории «Лабконцепт»

Учебный центр (образовательная лицензия № 035-01271-78/00176625)

Собственная разработка специализированного ПО для управления аналитическими приборами и сбором данных – Space CDS

Пусконаладка, сервис и ремонт оборудования разных производителей (в т.ч. ушедших с рынка РФ)

Открытые мастер-классы, семинары и вебинары

- ✓ Жидкостная и газовая хроматография,
- ✓ Масс-спектрометрия,

- ✓ Спектральный анализ,
- ✓ Элементный анализ,

- ✓ Электрохимия,
- ✓ Пробоподготовка.



labconcept.ru

Санкт-Петербург
☎ +7 (812) 327-37-00
✉ lc@labconcept.ru

Москва
☎ +7 (495) 136-21-74
✉ msk@labconcept.ru

Нижний Новгород
☎ +7 (831) 228-80-02
✉ op_nn@labconcept.ru

Уфа
☎ +7 (347) 246-23-97
✉ op_yfa@labconcept.ru

Казань
☎ +7 (843) 205-48-85
✉ op_kzn@labconcept.ru

Владивосток
☎ +7 (423) 230-22-23
✉ op_dv@labconcept.ru

Екатеринбург
☎ +7 (343) 382-40-01
✉ op_ekb@labconcept.ru

COLAB.WS

CoLab — это платформа, обеспечивающая **удобный** доступ к информации о деятельности **учёных** и **лабораторий** для их сотрудничества

124 млн+
публикаций

26000+
учёных

1.7 млрд+
цитирований

10500+
организаций

- ✓ Персональная **рекомендательная** система
- ✓ Статистика **публикационной** активности и **цитируемости** для пользователей и организаций
- ✓ **Cobalt** — поисковик по научной литературе, созданный на основе собственной базы метаданных
- ✓ Профили **ученых** со всего мира из **95+ стран**

 Парра-Салдивар Роберто 🏆 PhD, проф., Академик Мексиканская академия наук 332 публикации, 12 590 цитирований, 61 h-index Монтеррейский технологический институт Biomacromolecules Nanomaterials for biomedicine Биотехнология	 Хоссейн Халид М 🏆 PhD, Академик Японская академия наук 277 публикаций, 9 069 цитирований, 54 h-index Комиссия по атомной энергии Бангладеш Перовскитные солнечные элементы Энергетические материалы	 Глазов Михаил д.ф.-м.н., проф., ч.-к. Российская академия наук 272 публикации, 10 932 цитирования, 54 h-index Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН Кинетические явления (Kinetic effects) Оптика Спinoвая динамика Теоретическая физика Физика конденсированных сред Физика наноструктур Физика полупроводников
--	---	---



**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ
СИСТЕМЫ**

Сухие герметичные перчаточные боксы СПЕКС ГБ

- основа любой современной химической, физической лаборатории или производства.

Они собрали в своей конструкции последние достижения фундаментальной науки и инженерной мысли.

В несколько раз дешевле европейских аналогов, они существенно превосходят их по качеству и стоимости обслуживания.

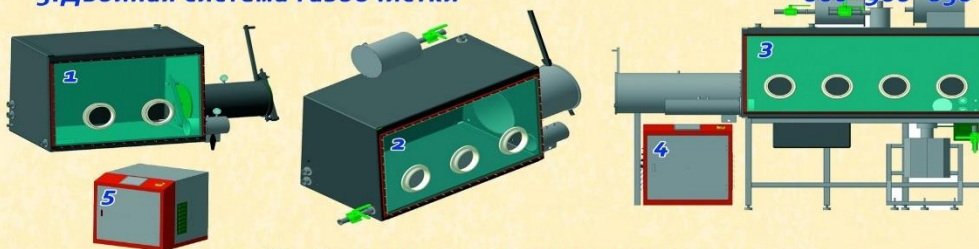
Современная элементная база, сенсорная панель управления системами откачки, автоматический запуск и регенерация позволяют автоматизировать процесс работы с боксом по заданной программе.

Инновационное собственное производство компании позволяет изготавливать их в любых типоразмерах, с различными конфигурациями шлюзов, соединять между собой, интегрировать вакуумные камеры, напылительные установки, пневматические системы, оптическое и электронное оборудование.

Базовые типоразмеры (мм) боксов СПЕКС ГБ и систем очистки СПЕКС ГБСО:

1. Одна сторона (две стороны) 2 перчатки
2. Одна сторона (две стороны) 3 перчатки
3. Одна сторона (две стороны) 4 перчатки
4. Одинарная система газоочистки
5. Двойная система газоочистки

~ 1200*760*900
~ 1500*760*900
~ 1900*760*900
~ 600*800*850
~ 600*900*850



Рабочие характеристики:

Блок питания	- 220 В (АС), 50 Гц
Предельная мощность	- 3000 Вт
Рабочий газ	- N ₂ , Ar, He, инертные газы
Управляющий газ	- сжатый воздух или инертный газ
Регенерационный газ	- смесь рабочего газа с водородом
Содержание воды и кислорода при стандартных условиях (200С, 1 атм)	- не более 1 ppm
Вакуумирование шлюза	- до 100 Па
Датчик содержания воды	MITCHELL
Датчик содержания кислорода	GNL-B5



Реализованные проекты



АО "Спектроскопические системы"
119071, г.Москва, Ленинский проспект, д 31
тел/факс: +7 (495) 926-38-48
info@spectro-systems.ru

Сухие герметичные перчаточные боксы СПЕКС ГБ

- основа любой современной химической, физической лаборатории или производства. Они собрали в своей конструкции последние достижения фундаментальной науки и инженерной мысли.

В несколько раз дешевле европейских аналогов, они существенно превосходят их по качеству и стоимости обслуживания.

Современная элементная база, сенсорная панель управления системами откачки, автоматический запуск и регенерация позволяют автоматизировать процесс работы с боксом по заданной программе.

Инновационное производство компании позволяет изготавливать их в любых типоразмерах, с различными конфигурациями шлюзов, соединять между собой, интегрировать вакуумные камеры, напылительные установки, пневматические системы, оптическое и электронное оборудование.

Боксы незаменимы при получении высокочистых материалов в микроэлектронике, тонких пленок и катализаторов, литий-ионных батарей и конденсаторов, а также при проведении лабораторных и методических исследований с гигроскопичными или токсичными веществами.

Базовые типоразмеры (мм) боксов СПЕКС ГБ и систем очистки СПЕКС ГБСО:

Одна сторона (две стороны) 2 перчатки
Одна сторона (две стороны) 3 перчатки
Одна сторона (две стороны) 4 перчатки
Одинарная система газоочистки
Двойная система газоочистки

~ 1200*760*900
~ 1500*760*900
~ 1900*760*900
~ 600*800*850
~ 600*900*850



Рабочие характеристики:

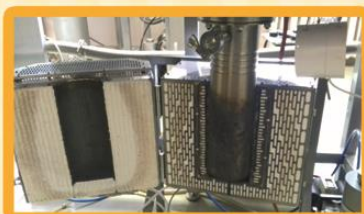
Блок питания	- 220 В (АС), 50 Гц
Предельная мощность	- 3000 Вт
Рабочий газ	- N ₂ , Ar, He, инертные газы
Управляющий газ	- сжатый воздух или инертный газ
Регенерационный газ	- смесь рабочего газа с водородом
Содержание воды и кислорода при стандартных условиях (200С, 1 атм)	- не более 1 ppm
Вакуумирование шлюза	- до 100 Па
Датчик содержания воды	MITCHELL
Датчик содержания кислорода	GNL-B5



Реализованные проекты



Изготавливаем и интегрируем дополнительное оборудование



Печь распашная с ретортой



Пылесос



Выкатные и подвижные полки



ОГЛАВЛЕНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ	11
КЛЮЧЕВЫЕ ДОКЛАДЫ	22
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ	47
СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ	68

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

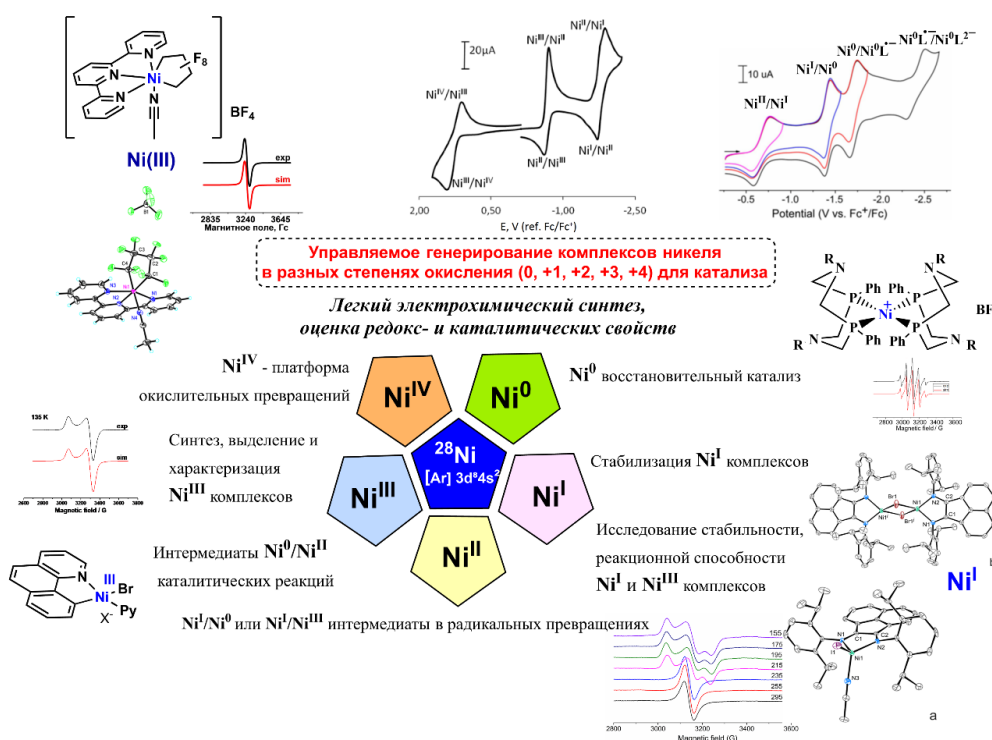
КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ В НЕОБЫЧНЫХ СТЕПЕНЯХ ОКИСЛЕНИЯ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

Ю. Г. Будникова

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН

420087, Казань, ул.Арбузова, 8. E-mail: yulia@iopc.ru

Использование электрохимической генерации и регенерации активных форм катализаторов в органических реакциях в последние годы приобретает все большее значение как в плане новых возможностей для органического синтеза, так и для более глубокого изучения реакций переноса электрона, разрыва связей, замещения, присоединения и других. Большой диапазон доступных потенциалов в электрохимическом синтезе позволяет синтезировать ранее неизученные и трудно достижимые традиционными методами органические структуры и комплексы металлов, путем многоэлектронных редокс-процессов (окисления, либо восстановления). Особый интерес связан с фундаментальной химией никеля в необычных степенях окисления (0, +1, +3, +4), поскольку именно они выступают активной формой катализатора во многих реакциях образования новых химических связей. Так, получены и использованы в катализе различных реакций комплексы Ni в степенях окисления от 0 до +4, некоторые выделены и охарактеризованы, в том числе методом РСА. Активными формами катализаторов в необычных степенях окисления также выступают Pd^{III} , Pd^{IV} , Cu^{III} и другие, и электрохимические методы удобны для их получения и использования в синтезе.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 25-13-00026.

РАДИКАЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ В СИНТЕЗЕ МАКРОМОЛЕКУЛ: СОВРЕМЕННЫЕ АСПЕКТЫ И ПРАКТИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

Д.Ф.Гришин

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет

им.Н.И.Лобачевского, 603022 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.

E-mail: grishin@ichem.unn.ru

Рассмотрены методы регулирования реакционной способности радикалов, а также современные тенденции развития контролируемого синтеза гомо- и сополимеров в условиях радикального инициирования. Проведен сравнительный анализ радикальной полимеризации в условиях обратимого ингибирования с участием стабильных радикалов (Stable Free Radical Polymerization), а также обратимой передачи цепи (Reversible Fragmentation Chain Transfer) и переноса атома (Atom Transfer Radical Polymerization - ATRP) в присутствии как комплексов металлов переменной валентности, так и комплексов непереходных металлов с редокс активными лигандами [1].

Проанализированы особенности радикальной гомо- и сополимеризации широкого круга мономеров в условиях фотоинициирования и органического фоторедокс катализа (Metal Free ATRP). Особый акцент сделан на использование света видимого диапазона длин волн для проведения контролируемого синтеза полимеров, в том числе в аэробных условиях [2].

Приведены примеры практического применения методов контролируемой радикальной полимеризации в направленном синтезе функциональных гомо- и сополимеров широкого спектра применения. Рассмотрены экологические аспекты полимеризации в режиме «живых» цепей и соответствие методологии контролируемой радикальной полимеризации принципам «зеленой» химии, включая проведение деполимеризации в энергетически выходных режимах и последующее повторное использование мономеров.

Оценены основные пути повышения эффективности методов контролируемого синтеза полимеров в условиях радикального инициирования для получения высокотехнологичных полимерных материалов и наноразмерных макромолекулярных структур.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №25-13-00029).

Список литературы:

1. Grishin, D. *Rus. Chem. Bull.* **2023**, 72, 1285.
2. Grishin, D.; Grishin, I. *Rus. Chem. Rev.* **2025**, 94, RCR5164.

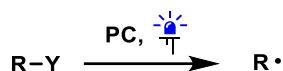
ГЕНЕРИРОВАНИЕ РАДИКАЛОВ В УСЛОВИЯХ ФОТОКАТАЛИЗА

А.Д. Дильман

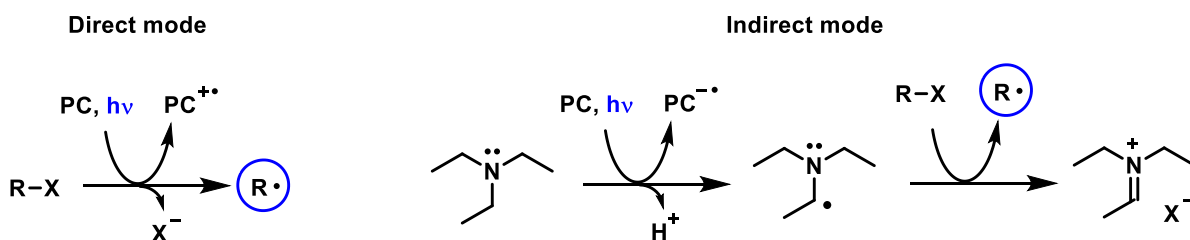
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Органические радикалы принимают участие в широком спектре реакций, в которых происходит образование углерод-углеродной связи. Удобным методом для генерирования радикалов является фотокатализ при облучении видимым светом.



Фотокатализатор может непосредственно воздействовать на субстрат или за счет активации дополнительного реагента. Примером первого варианта (direct mode) является восстановление органического галогенида под воздействием фотовозбужденного катализатора. Примером второго варианта (indirect mode) является окисление третичного амина до α -аминоалкильного радикала, который отрывает атом галогена от субстрата (halogen atom transfer). В докладе будут рассмотрены эти и другие подходы для генерирования радикалов [1].



Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-13-00130).

Список литературы:

1. Gladkov, A. A.; Levin, V. V.; Cheboksarov, D. Y.; Dilman, A. D., *Chem. Sci.* **2025**, *16*, 5623.
2. Supranovich, V. I.; Dilman, A. D., *J. Fluorine Chem.* **2025**, 283-284, 110422.
3. Rubanov, Z. M.; Levin, V. V.; Dilman, A. D., *Chem. Rec.* **2025**, *25*, e202400194.
4. Kostromitin, V. S.; Supranovich, V. I.; Dilman, A. D., *Org. Lett.* **2025**, *27*, 7106.
5. Lunkov, S. S.; Malakhova, E. V.; Levin, V. V.; Dilman, A. D., *Org. Lett.* **2025**, *27*, 9506.
6. Lozhkin, G. A.; Trifonov, A. L.; Dilman, A. D., *J. Org. Chem.* **2025**, *90*, 10148.
7. Lipilin, D. L.; Zubkov, M. O.; Kosobokov, M. D.; Dilman, A. D., *Org. Chem. Front.* **2025**, *12*, 1918.

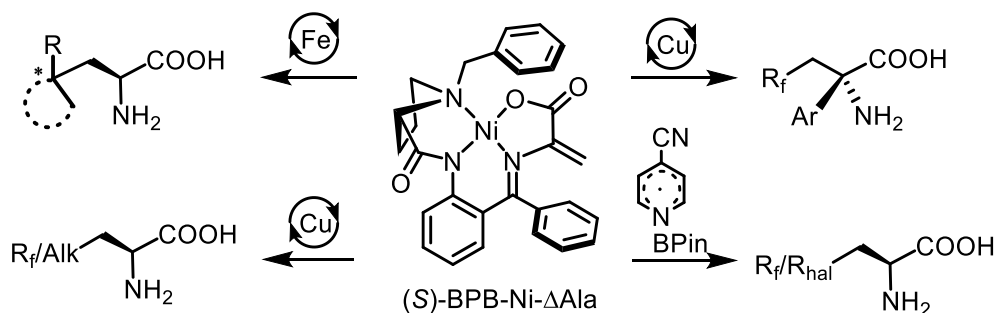
АСИММЕТРИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НЕБЕЛКОВЫХ α -АМИНОКИСЛОТ ЧЕРЕЗ РАДИКАЛЬНЫЕ ИНТЕРМЕДИАТЫ

В. А. Ларионов, Н. В. Столетова, В. И. Малеев

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

119334 Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1. E-mail: larionov@ineos.ac.ru

На сегодняшний день синтетические небелковые аминокислоты (АК) сложного строения представляют значительный интерес для биохимии и фармацевтической промышленности. Они интенсивно используются при разработке новых лекарственных препаратов и модифицированных пептидов. В большинстве случаев такие молекулы могут быть получены только с использованием реакций радикального присоединения, т. к. образование радикалов происходит в мягких условиях, что обеспечивает устойчивость функциональных групп [1].



Мы разработали практически важные методы асимметричного синтеза труднодоступных АК с использованием радикальных реакций [2-5]. Используя хиральный дегидроаланиновый комплекс Ni(II), нам удалось синтезировать энантиомерно чистые небелковые α -АК с γ -третичными и четвертичными углеродными центрами, алкильными и перфторалкилированными группами, а также β -перфторалкил- α -арил- α -АК.

Список литературы:

1. Larionov, V.A.; Stoletova, N.V.; Maleev, V.I. *Adv. Synth. Catal.* **2020**, 362, 4325.
2. Larionov, V.A.; Stoletova, N.V.; Kovalev, V.I.; Smol'yakov, A.F.; Savel'yeva, T.F.; Maleev, V.I. *Org. Chem. Front.* **2019**, 6, 1094.
3. Stoletova, N.V.; Moshchenkov, A.D.; Smol'yakov, A.F.; Gugkaeva, Z.T.; Maleev, V.I.; Katayev, D.; Larionov, V.A. *Helv. Chim. Acta* **2021**, 104, e2000193.
4. Gugkaeva, Z.T.; Smol'yakov, A.F.; Maleev, V.I.; Larionov, V.A. *Org. Biomol. Chem.* **2021**, 19, 5327.
5. Stoletova, N.V.; Smol'yakov, A.F.; Tyutyunov, A.A.; Maleev, V.I.; Larionov, V.A. *Tetrahedron Chem* **2025**, 13, 100118.

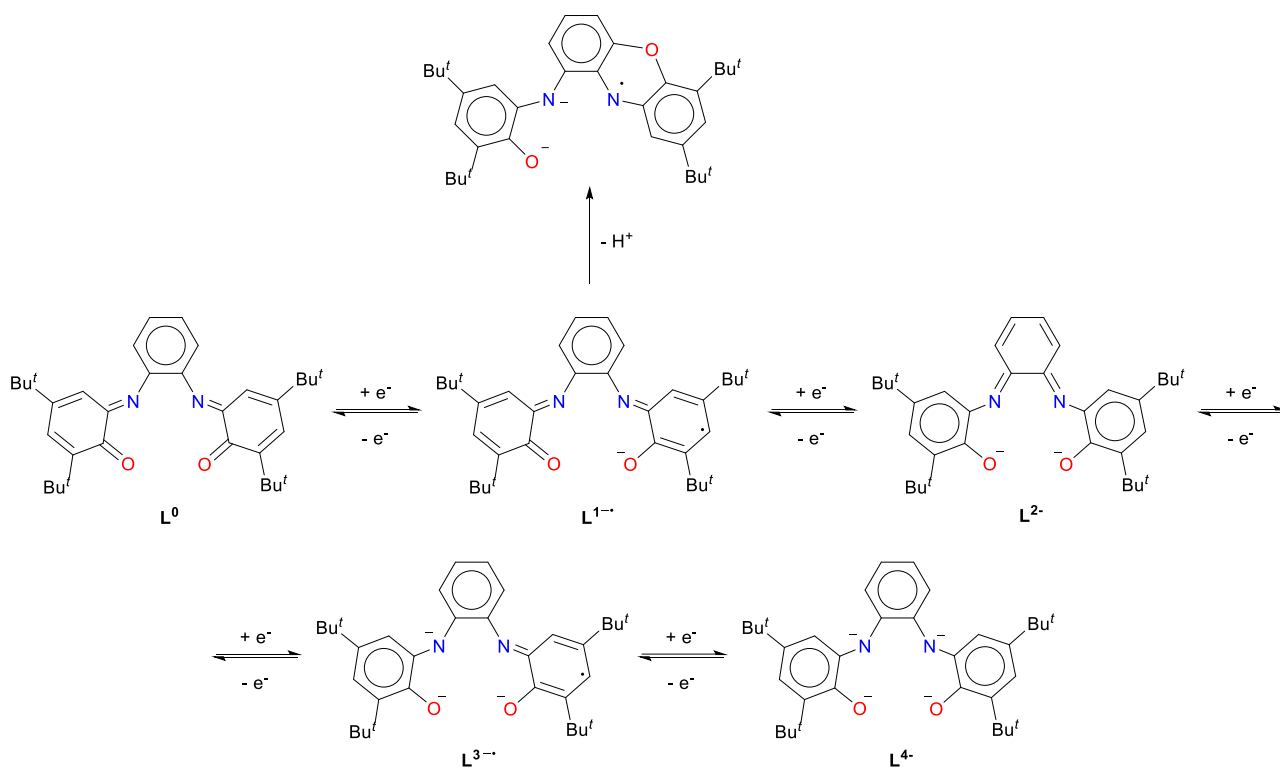
РЕДОКС-АМФОТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ТЕТРАДЕНТАТНЫХ БИС-О-ИМИНОХИНОНОВЫХ ЛИГАНДОВ

А. В. Пискунов, И. Н. Мещерякова, С. В. Барышникова

Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН

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

Тетрадентатный лиганд - N,N'-бис(3,5-ди-*трет*-бутил-2-гидроксифенил)-1,2-фенилендиамин способен к ступенчатым редокс превращениям в координационной сфере переходных и непереходных металлов, создавая тем самым богатое разнообразие как парамагнитных, так и диамагнитных соединений, легко переходящих друг в друга в ходе окислительно-восстановительных реакций.



Zn, Cu, Fe, Sn, Ti, Zr, Hf, Ni, V, Te, W, Mo, Co, U, P, As, Sb, Bi

В обзорном докладе сообщается о методах направленного синтеза комплексов металлов с различными редокс-формами N,N'-бис(3,5-ди-*трет*-бутил-2-гидроксифенил)-1,2-фенилендиамина, а также его ближайших структурных аналогов. Обсуждаются вопросы молекулярного и электронного строения, возможности существования бистабильных производных металлов и их окислительно-восстановительные превращения, позволяющие формировать стабильные радикальные субстраты.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 24-23-00268.

МОДЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ: ФУНДАМЕНТАЛЬНАЯ ОСНОВА ИЗУЧЕНИЯ МЕХАНИЗМОВ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

П.С. Постников,^{1,2} А. Горбунова,¹ Д.Е. Воткина,¹ О.А. Гусельникова¹

¹Томский политехнический университет, 634050, Томск, Ленина 30

²Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, 630090,
Россия, Новосибирск, ул. Лаврентьева, 9 E-mail: postnikov@tpu.ru

Модельные реакции являются одним из краеугольных камней в изучении механизмов новых превращений, в том числе с использованием новых методов инициирования. Однако, зачастую, правильный выбор модельных превращений является критическим для решений вопросов о механизмах трансформации органических веществ. Так, выбор «неудачного» модельного превращения может направить исследования по ложному пути и существенно исказить экспериментальные результаты.

Химия плазмона является одной из наиболее активной развивающихся отраслей науки, открытой лишь около 15 лет назад [1]. Однако, основные выводы о кинетике плазмон-инициируемых трансформаций были сделаны с использованием реакции димеризации 4-нитробензолтиолов, отслеживаемой с использованием спектроскопии гигантского комбинационного рассеивания [2].

В данном докладе будет представлена критика данной модели и предложены новые модельные превращения для тщательного изучения механизмов плазмонного инициирования органических реакций [3-5].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 23-73-00117.

Список литературы:

1. Zhao, J.; Wang, J.; Brock, A. J.; Zhu, H. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2022**, 52, 100539.
2. Kazuma, E.; Kim, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 4800.
3. Votkina, D.; Petunin, P.; Miliutina, E.; Trelin, A.; Lyutakov, O.; Svorcik, V.; Audran, G.; Havot, J.; Valiev, R.; Valiulina, L.I.; Joly, J-P.; Yamauchi, Y.; Mekkath, J.H.; Henzie, J.; Guselnikova, O.; Marque, SRA.; Postnikov, P. *ACS Catal.* **2023**, 13 (5), 2822.
4. Gorbunova, A.; Votkina, D.; Semyonov, O.; Kogolev, D.; Joly, J-P.; Marque, SRA.; Mekkath, J.H.; Gahlawat, S.; Valtiner, M.; Chevalier, O.; Postnikov, P.; Guselnikova, O. *ACS Catal.* **2025**, 15 (13), 11163.
5. Guselnikova, O.; Audran, G.; Joly, J-P.; Trelin, A.; Tretyakov, E.V.; Svorcik, V.; Lyutakov, O.; Marque, SRA.; Postnikov, P. *Chem. Sci.*, **2021**, 12, 4154.

ПЕРОКСИЛЬНЫЕ, N-ОКСИЛЬНЫЕ, АЛКИЛЬНЫЕ И СУЛЬФОНИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО СОЧЕТАНИЯ

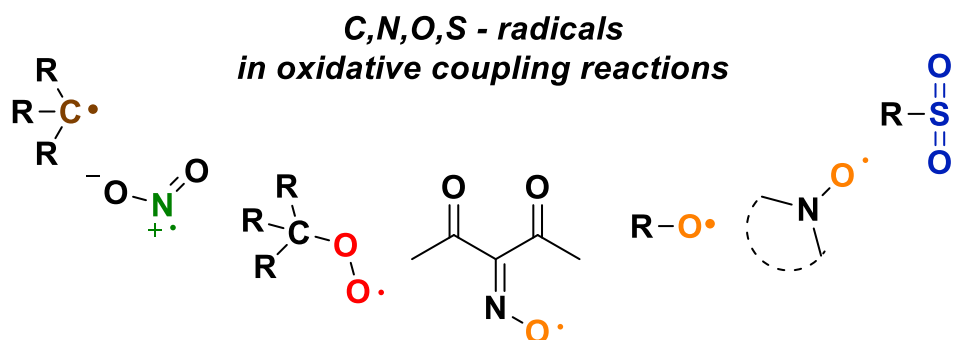
А. О. Терентьев, И.Б. Крылов, В.А. Виль, С.А. Павельев, А.С. Будников

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Разработка методов окислительной функционализации и окислительного сочетания является одним из основных направлений развития современного органического синтеза. Эти процессы позволяют вводить целевую функциональную группу или органический фрагмент вместо атома водорода в одну стадию. Это исключает необходимость введения специальных функциональных групп, используемых в традиционных методах сочетания (Hal, OTf, BR₂, SnR₃, MgHal, ZnHal, SiR₃), и минимизирует количество стадий и отходов синтеза.

Одним из новых направлений в окислительной функционализации является использование свободных радикалов, которые до недавнего времени считались малоселективными интермедиатами. Благодаря принципиальному различию в механизмах ионных и радикальных реакций, свободные радикалы открывают новые возможности в органическом синтезе [1–5].



Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 24-13-00310).

Список литературы:

1. Bityukov O. V.; Skokova K. V.; Vil' V. A.; Nikishin G. I.; Terent'ev A. O. *Org. Lett.* **2024**, 26, 1, 166–171.
2. Budnikov A. S.; Lopat'eva E. R.; Krylov I. B.; Segida O. O.; Lastovko A. V.; Ilovaisky A. I.; Nikishin G. I.; Glinushkin A. P.; Terent'ev A. O. *J. Agric. Food Chem.*, **2022**, 70, 15, 4572–4581.
3. Vil' V. A.; Barsegyan Y. A.; Chabuka B. K.; Ilovaisky A. I.; Alabugin I. V.; Terent'ev A. O. *ACS Catalysis* **2025**, 15, 3636–3646.
4. Mulina O. M.; Bokova E. D.; Doronin M. M.; Terent'ev A. O. *ACS Agric. Sci. Technol.* **2023**, 3, 9, 720–724.
5. Lopat'eva E. R.; Krylov I. B.; Terent'ev A. O. *Chem. Eur. J.*, **2025**, e202404687.

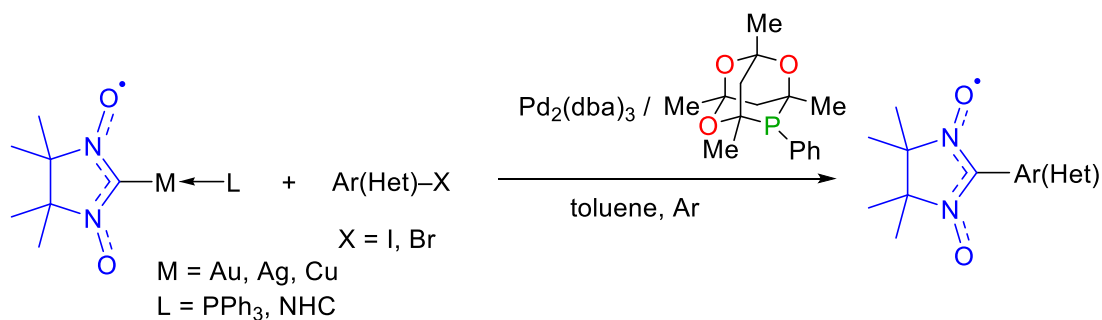
КРОСС-СОЧЕТАНИЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ НИТРОНИЛНИТРОКСИЛОВ С АРИЛГАЛОГЕНИДАМИ

Е. В. Третьяков, И. А. Заякин

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: zavnsk3@gmail.ru

Реакция кросс-сочетания металлоорганических производных нитронилнитроксилов (NN–ML, M = Au, Ag, Cu) с арилгалогенидами при катализе комплексами палладия, представляет удобный метод синтеза функционализированных парамагнетиков [1]. Нами получены соединения NN–AuL (L – объемный фосфиновый лиганд), обладающие высокой термической устойчивостью, что дает возможность проводить реакции кросс-сочетания с арилбромидами при 80–100 °С. Разработана Pd(0)-каталитическая система Pd₂(dba)₃·CHCl₃/^{Me}CgPPh (1:4), позволяющая реализовывать кросс-сочетание NN–AuPPh₃ с арилиодидами при комнатной температуре [2,3]. Впервые получены производные серебра и меди NN–AgL, NN–CuL (L – карбеновый лиганд), вступающие в Pd(0)-катализируемую реакцию кросс-сочетания с арилиодидами [4]. С применением разработанных методов синтезирован широкий ряд многоспиновых органических систем, в том числе первые высокоспиновые вердазил- и триазилилзамещенные нитронилнитроксильные тетрарадикалы [5,6].



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№ 25-73-20009).

Список литературы:

1. Zayakin, I. A.; Zimina, A. M.; Tretyakov, E. V. *Russ. J. Org. Chem.* **2025**, 61, 1011–1033.
2. Zayakin, I. A.; Romanenko, G. V.; Korlyukov, A. A. et al. *Organometallics* **2025**, 44 (7), 892.
3. Zayakin, I.; Tretyakov, E.; Akyeva, A. et al. *Chem. Eur. J.* **2023**, 29, e202203118.
4. Zayakin, I.; Romanenko, G.; Bagryanskaya, I. et al. *Molecules* **2023**, 28, 7661.
5. Tretyakov, E. V.; Zayakin, I. A.; Dmitriev, A. A. et al. *Chem. Eur. J.* **2023**, e202303456.
6. Zayakin, I. A.; Petunin, P. V.; Postnikov, P. S. et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, 146, 13666–13675.

РАДИКАЛЫ В МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСАХ: НОВЫЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

М.В. Федин, Я.Н. Альбрехт, А.А. Язикова, А.С. Порываев

*Международный томографический центр СО РАН, Институтская 3а, Новосибирск,
Россия. E-mail: mfedin@tomo.nsc.ru*

Металл-органические каркасы (МОК, англ.: MOF), известные также как металл-органические координационные полимеры (МОКП), находят широкое применение в современной химии и науках о материалах, в т.ч. для решения различных задач сорбции, разделения смесей, катализа, фотокатализа и др. Введение стабильных радикалов в данные микро/мезопористые материалы открывает широкие возможности как для функционализации самих МОК, так и для их изучения методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). В недавнем цикле наших работ был развит ряд новых подходов ЭПР к изучению микро/нанопористых сред с использованием стабильных радикалов [1]. В частности, были показаны широкие возможности метода инкапсулированного в поры МОК спинового зонда (стабильного нитроксильного радикала) для ряда приложений [2-4]. Кроме того, были исследованы процессы сорбции парамагнитных газов (NO, NO₂) в поры МОК [5,6] и показан потенциал использования нанесенных и сорбированных в поры парамагнитных молекул в задачах квантовых вычислений [6]. Наконец, с использованием инкапсулированного в МОК спинового зонда изучена стабильность серии пористых жидкостей с участием каркаса ZIF-8 [7]. В докладе будут представлены ключевые результаты последних лет по исследованию МОК, функционализированных стабильными радикалами, и обсуждены потенциальные приложения таких материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 24-13-00119.

Список литературы:

1. Федин, М. В. *Известия Академии наук. Серия химическая* **2023**, 72, 312.
2. Polyukhov, D. M. et.al. *Nano Lett.* **2019**, 19, 6506.
3. Poryvaev, A. S. et.al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2023**, 25, 13846.
4. Poryvaev, A. S. et.al. *Chem. Sci.* **2024**, 15, 5268.
5. Albrecht, Y. N. et.al. *Small* **2025**, 21, 2503196.
6. Yazikova, A. A. et.al. *J. Phys. Chem. C* **2025**, 129, 8455.
7. Gulyaev, S. A. et.al. *J. Mol. Liq.* **2025**.

ЭЛЕКТРООРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ РЕДКИХ АЗОТНЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

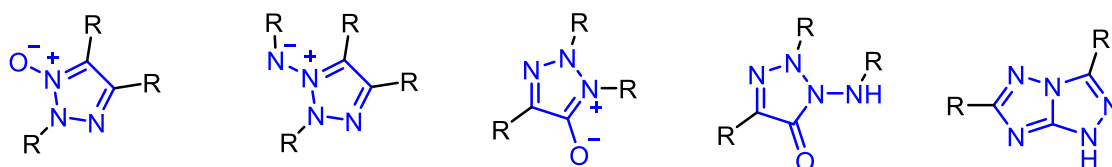
Л. Л. Ферштат

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

В последние годы органическая электрохимия переживает ренессанс. Благодаря активным исследованиям различных научных групп по всему миру создаются новые электрохимические методы синтеза органических соединений различных классов. Такой бурный рост органической электрохимии объясняется удобством использования электрического тока как медиатора различных химических трансформаций, что позволяет увеличить селективность процессов и снизить экологическую нагрузку.

Несмотря на значительные успехи в развитии органической электрохимии, методы образования внутримолекулярной N-N связи для электроорганического синтеза различных полиазотных гетероциклов практически не развиты. Поэтому усилия нашей научной группы в последние годы направлены в том числе на восполнение этого пробела и создание новых универсальных электрохимических методов сборки редких полиазотных гетероциклов из ациклических предшественников. Нам удалось реализовать ряд подходов к электроорганическому синтезу производных 1,2,3-триазола (в т.ч., мезоионных), бициклических структур на основе [1,2,4]триазоло[4,3-*b*][1,2,4]триазола и бензо[1,2,4]триазины.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 24-73-10151).

Список литературы:

1. Titenkova, K.; Shuvaev, A. D.; Teslenko, F. E.; Zhilin, E. S.; Fershtat, L. L. *Green Chem.*, **2023**, 25, 6686.
2. Shuvaev, A. D.; Feoktistov, M. A.; Teslenko, F. E.; Fershtat, L. L. *Adv. Synth. Catal.* **2024**, 366, 5050.
3. Titenkova, K.; Chaplygin, D. A.; Fershtat, L. L. *ChemElectroChem*, **2024**, 11, e202400395.
4. Titenkova, K.; Turpakov, E. A.; Chaplygin, D. A.; Fershtat, L. L. *Org. Lett.*, **2025**, 27, 4434.
5. Titenkova, K.; Chaplygin, D. A.; Fershtat, L. L. *Org. Biomol. Chem.*, **2025**, 23, 4971.

КЛЮЧЕВЫЕ ДОКЛАДЫ

ЭПР ИССЛЕДОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ РАДИКАЛОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ТЯЖЕЛЫМИ ИОНАМИ ТОНКИХ ПЛЕНОК ПВДФ.

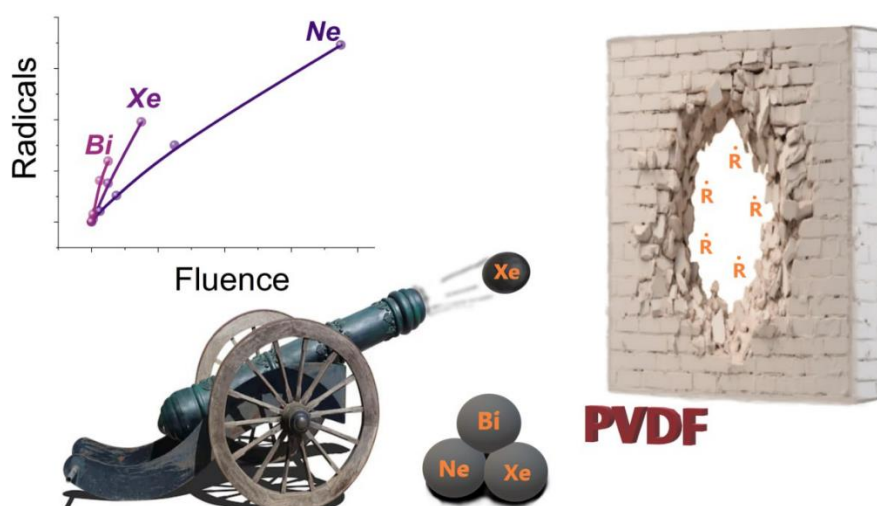
А. В. АКИМОВ¹, А. С. Шмаков^{1,2}, С. Р. Аллаяров¹

¹ ФИЦ Проблем Химической Физики и Медицинской Химии РАН, Черноголовка, Россия

² МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: shura@icp.ac.ru

В работе методом ЭПР-спектроскопии исследованы стабилизированные радикалы, образующиеся в результате облучения тонких пленок поливинилиденфторида высокоэнергетическими ускоренными ионами Ne, Xe и Bi. В спектрах ЭПР идентифицированы сигналы алкильных, пероксидных и полиенильных радикалов, а также предложены механизмы их образования.



Для количественной оценки скорости исчезновения радикалов и мониторинга деградации сформированных треков проводилось предварительное замораживание облученных пленок до температуры сухого льда с последующим исследованием их эволюции при комнатной температуре. Показано, что метод ЭПР-спектроскопии для контроля количества и типа стабилизированных радикалов, а также деградации треков может быть использован для оптимизации процессов создания мембран на основе ПВДФ для различных применений, в частности, для технологии топливных элементов.

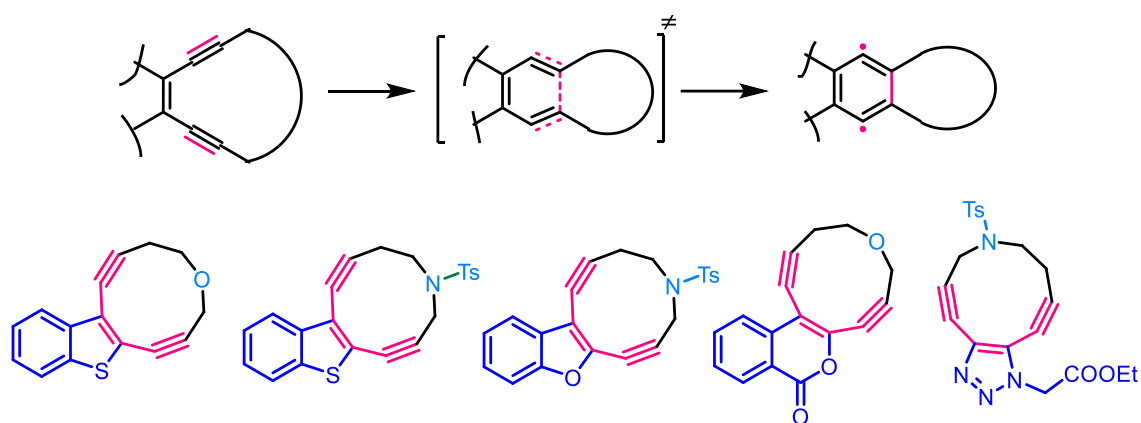
Работа выполнена в рамках тематической карты Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН 124013100858-3.

ЦИКЛИЗАЦИЯ БЕРГМАНА В РЯДУ ГЕТЕРОЕНДИИНОВ

И.А. Балова

Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета,
198594 Санкт-Петербург, Университетский пр. 26. E-mail: i.balova@spbu.ru

Соединения, содержащие (Z)-гекса-3-ен-1,5-дииновый фрагмент, способны претерпевать циклоароматизацию, образуя 1,4-фенилендирадикалы (реакция Масамунэ-Бергмана). Данная реакция представляет уникальный способ генерирования сразу двух радикальных центров без использования радикальных инициаторов в результате « $2\pi \rightarrow 1\sigma$ » потери связи. Циклизация Бергмана лежит в основе механизма действия природных 10-членных эндиinov и определяет их мощный цитотоксический эффект и высокую противоопухолевую активность [1].



Нами предложен синтетический подход к эндиновым системам, конденсированным с гетероциклами, с целью получения доступных аналогов эндиновых антибиотиков для последующего создания новых противоопухолевых препаратов [2-4]. Влияние структурных параметров гетероэндинов на их активность в циклизации Бергмана будет обсуждаться в докладе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 25-73-20075).

Список литературы:

1. Mohamed R. K.; Peterson P. W.; V. Alabugin I. V. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7089.
2. Danilkina N. A.; D'yachenko A.; Govdi, A. I. et al. *JOC*, **2020**, *85*, 9001.
3. Danilkina N.A.; Khmelevskaya E.A.; Lyapunova A.G. et al. *Molecules*, **2022**, *27*, 6071.
4. Danilkina N. A.; Khmelevskaya E. A.; Shtyrov A. A. et al. *Eur. J. Org. Chem.* **2024**, *27*, e202401127.

МАГНЕТОХИМИЯ ПИРИДИЛ- И АЗОЛИЛ-ЗАМЕЩЕННЫХ НИТРОНИЛНИТРОКСИЛОВ

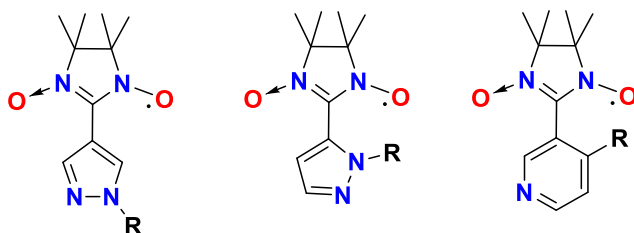
А. С. Богомяков¹, С. Е. Толстиков¹, И. В. Голомолзина¹, К. Ю. Марюнина¹, П. А. Чернавин¹,
К.А. Смирнова¹, Г.А. Летягин¹, Е.В. Третьяков², Г.В. Романенко¹

¹Институт "Международный томографический центр" СО РАН
630090 Новосибирск, ул. Институтская 3а. E-mail: bus@tomo.nsc.ru

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

Органические радикалы играют важную роль в дизайне молекулярных магнетиков, выступая в качестве ключевых строительных блоков при построении магнитноактивных систем [1]. Благодаря этому широкое развитие получил функционально-ориентированный подход к синтезу органических радикалов, учитывающий как геометрические характеристики целевых парамагнитных соединений, так и особенности их электронного строения [2]. Делокализация спиновой плотности способствует не только увеличению стабильности органических радикалов, но и определяет особенности магнитного поведения обменно-связанных систем на их основе.

В докладе будет рассмотрена взаимосвязь между особенностями электронного строения пиразолил-замещенных нитронилнитроксилов и магнитными свойствами гетероспиновых систем на их основе [3]. На примере пиридил-замещенных нитронилнитроксилов будет продемонстрирован подход, позволяющий выявлять структурные трансформации в системах без явных аномалий на температурных зависимостях магнитной восприимчивости [4].



Исследование проводилось в рамках темы "Функциональные молекулярные магнетики" (номер темы FWZS-2021-0003)

Список литературы:

1. Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds; Hicks, R. G., Ed.; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2010; ISBN 9780470666975.
2. Третьяков, Е. В.; Овчаренко В. И. и др. *Успехи химии* **2022**, 91, RCR5025.
3. Letyagin, G. A.; Chernavin P. A. et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2025**, 27, 12274.
4. Chernavin P.; Letyagin G. et al. *Chem. – A Eur. J.*, **2024**, e202400873

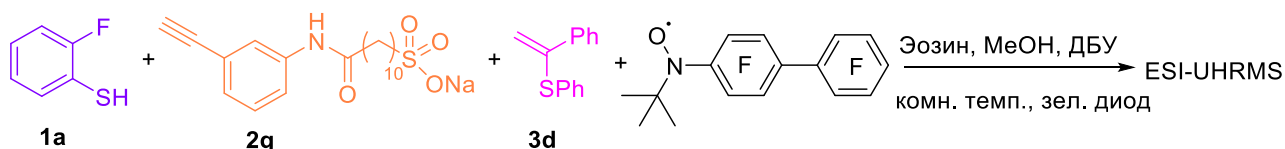
ПРИМЕНЕНИЕ РАДИКАЛЬНЫХ ЛОВУШЕК В ИССЛЕДОВАНИИ ФОТОРЕДОКС-КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ С ПОМОЩЬЮ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

Ю.В. Бурыкина, А.Д. Кобелев, Н.С. Шлапаков, В.П. Анаников

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Развитие современной химии невозможно без открытия новых реакций, соединений и материалов. Исследование механизмов органических превращений помогает лучше понять все возможные пути протекания реакций, что в свою очередь позволяет контролировать их селективность. Применение различных физико-химических методов анализа позволяет регистрировать ключевые интермедиаты изучаемых процессов и исследовать их механизмы. Однако, в случае металло-, фото- и электрокаталитических или других каталитических процессов, основанных на образовании высокореакционноспособных частиц в растворе, обнаружение промежуточных соединений может быть сложной задачей. Применение различных подходов масс-спектрометрии для анализа таких систем является одним из приоритетных направлений современной химии. [1]



В нашей недавней работе был исследован механизм трехкомпонентной реакции тиол-ин-ен сочетания с использованием масс-спектрометрии ультравысокого разрешения и ловушки радикалов. Чтобы зафиксировать интермедиаты данного процесса, провели модельную реакцию внутри прозрачного капилляра в непосредственной близости от ионизационной камеры масс-спектрометра. Использование ловушки на основе перфторбифенила позволило зарегистрировать сигналы, относящиеся к ключевому интермедиату радикальной природы [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №24-13-00099.

Список литературы:

1. J. V. Burykina, V. P. Ananikov, *ChemPhotoChem* **2023**, 7, e202200175.
2. J. V. Burykina, A. D. Kobelev, N. S. Shlapakov, A. Y. Kostyukovich, A. N. Fakhrutdinov, B. König, V. P. Ananikov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e202116888.

СТРАТЕГИЯ РАДИКАЛЬНОЙ И НУКЛЕОФИЛЬНОЙ C(sp²)-H ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ АЗАГЕТЕРОЦИКЛОВ В РАЗВИТИИ МЕДИЦИНСКОЙ ХИМИИ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

М.В. Вараксин^{1,2}, А.А. Акулов¹, Т.А. Идрисов¹, И.А. Лавринченко¹, Т.Д. Мосеев¹,
А.А. Нелюбина¹, Е.А. Никифоров¹, А.А. Першин¹, В.Н. Чарушин^{1,2}, О.Н. Чупахин^{1,2}

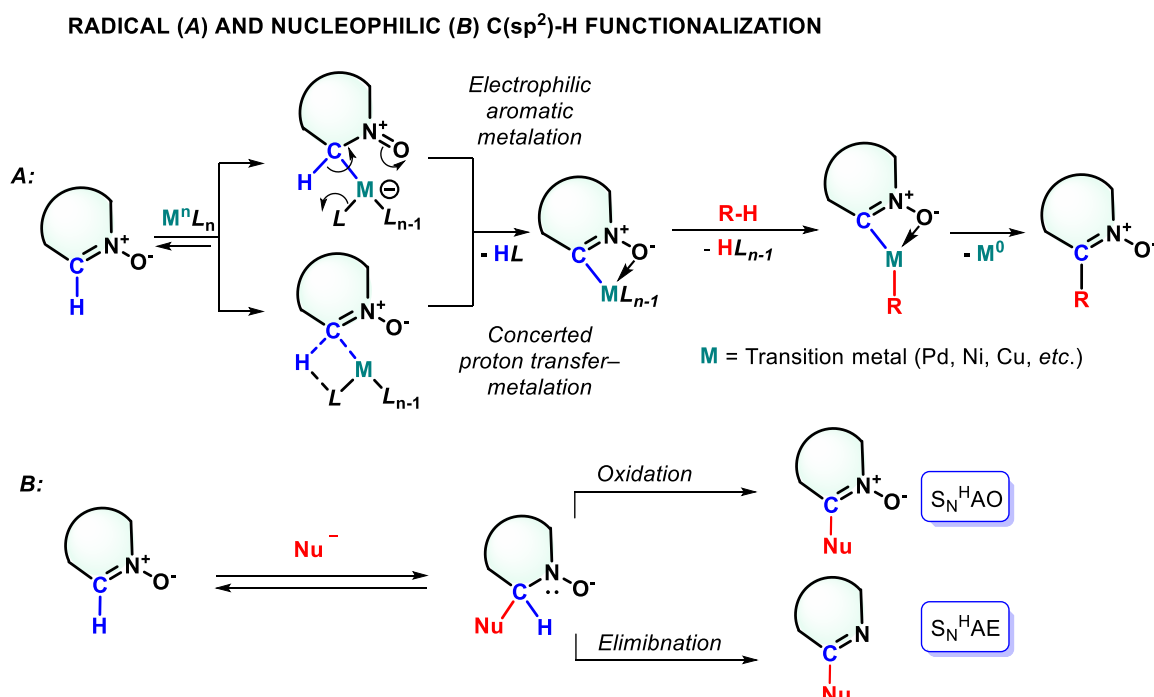
1 Уральский федеральный университет, 6200062, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19,

2 Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, 620066, г.

Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

E-mail: m.v.varaksin@urfu.ru

Разработка перспективных методов синтеза функционально замещенных азагетероциклических систем для развития медицинской химии и молекулярной электроники представляет актуальную на сегодня междисциплинарную задачу. В работе рассматриваются разработанные синтетические подходы в рамках стратегии прямой C(sp²)-H функционализации азагетероциклов ароматической и неароматической природы с участием радикальных и/или нуклеофильных частиц.



Обсуждаются результаты проведенных исследований и перспективы практического использования полученных функционализированных азагетероциклов для создания фармакологически активных молекул и функциональных материалов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда 23-63-10011, <https://rscf.ru/project/23-63-10011/>.

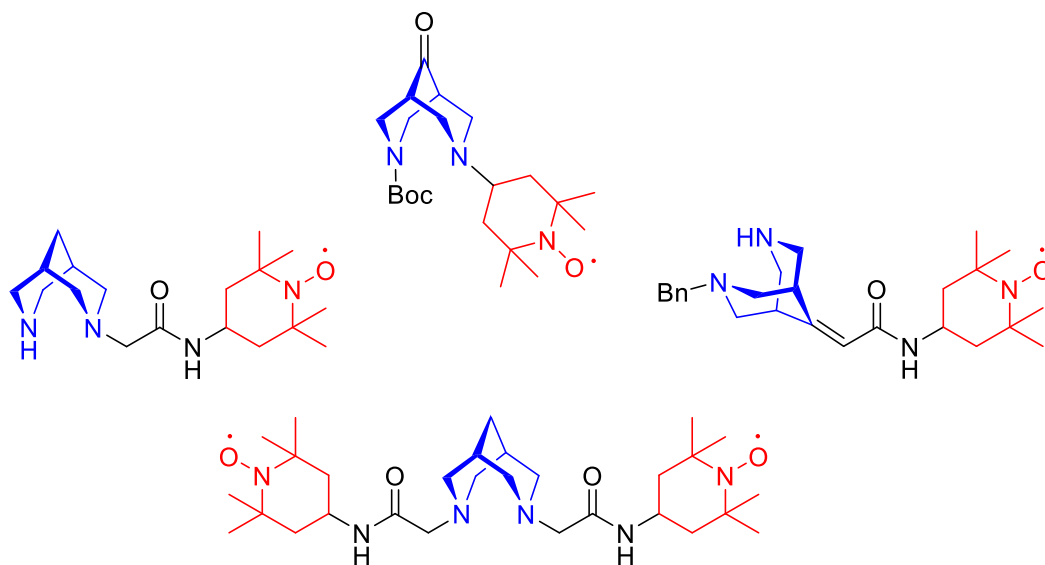
СПИН-МЕЧЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

А. М. Закиров, А. В. Медведько, Г. Д. Чистяков, Е. В. Третьяков, С. З. Вацадзе

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

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

В данном докладе суммируются текущие результаты применения спин-меченных катализаторов (*органокатализаторы с репортерными группами, ОРГ*) для изучения механизмов реакций Михаэля и Анри. Обсуждены синтетические и аналитические аспекты получения и строения новых радикалов и дирадикалов, включая данные ЭПР-спектроскопии и РСА [1-3], а также возможности их применения к проблемам реакционной способности органических соединений и механизмов органических реакций [4].



Показаны проблемы и перспективы развития *ОРГ* в изучении гомогенного катализа.

Работа поддержана грантом РНФ (№ 23-73-00122).

Список литературы:

1. Закиров А. М.; Медведько А. В. и др. *Изв. АН. Сер. хим.*, **2024**, 73, 1253.
2. Медведько А. В.; Ермаков М. О.; Вацадзе С. З. *Изв. АН. Сер. хим.*, **2024**, 73, 1460.
3. Медведько А. В.; Закиров А. М. и др. *ЖСХ*, **2025**, 66, 645.
4. Ермаков М. О.; Медведько А. В. и др. *Изв. АН. Сер. хим.*, **2025**, 74, 2026.

СТАНЦИЯ «ИК-ДИАГНОСТИКА» СИНХРОТРОННОГО ИСТОЧНИКА «СКИФ»: РАЗВИТИЕ ИНФРАСТРУКТУРЫ ДЛЯ ПЕРЕДОВЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ

С. Л. Вебер^{1,2}, А. Р. Мельников^{1,2}, Н. А. Ташкеев^{1,2,3}, А. Р. Матяш^{1,3}, И. А. Милёхин^{2,3,4},
К. В. Золотарев², Я. В. Зубавичус²

¹ 630090, Новосибирск, Институт «Международный томографический центр» СО РАН

² 630559, Кольцово, ЦКП "СКИФ" Института катализа им. Борескова СО РАН

³ 630090, Новосибирск, Новосибирский государственный университет

⁴ 630090, Новосибирск, Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН

E-mail: sergey.veber@tomo.nsc.ru

Центр коллективного пользования «Сибирский кольцевой источник фотонов» (ЦКП «СКИФ») [1], создаваемый в рамках национального проекта "Наука и университеты", обеспечит проведение в Российской Федерации на принципиально новом, высоком уровне передовых фундаментальных и прикладных научных исследований на пучках синхротронного излучения. Широко известно, что источники синхротронного излучения обеспечивают высокую яркость излучения в рентгеновском диапазоне. Однако, данное преимущество кольцевых источников фотонов сохраняется и в инфракрасном диапазоне. По этой причине, во многих синхротронных центрах наряду с рентгеновскими станциями создаются станции, работающие в ИК-диапазоне. Особенностью таких станций является специализированная генерирующая структура в периметре кольцевого накопителя, необходимая для эффективного сбора и транспортировки инфракрасного излучения, а также используемое конечное оборудование пользователей: Фурье-ИК спектрометры и микроскопы, установки нано-ИК.

В докладе представлен международный опыт создания и эксплуатации станций инфракрасного диапазона синхротронных источников 3-го и 4-го поколений, изложена концепция станции «ИК-диагностика» ЦКП «СКИФ». Отдельное внимание уделено проектированию генерирующей структуры ИК-излучения ЦКП «СКИФ». Описаны задачи фундаментального и прикладного характера, эффективное решение которых станет возможным на станции «ИК-диагностика» ЦКП «СКИФ».

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и инновационной политики Новосибирской области в рамках соглашения № 30-25-000858 от 18.04.2025, проект РНФ № 25-13-20039.

Список литературы:

1. Bukhtiyarov A.V. et.al. *Crystallography Reports* **2022**, 67, 690–711.

БЫТЬ ИЛИ НЕ БЫТЬ? РАДИКАЛЬНЫЙ ХАРАКТЕР МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ С ДИАЦИЛПЕРОКСИДАМИ

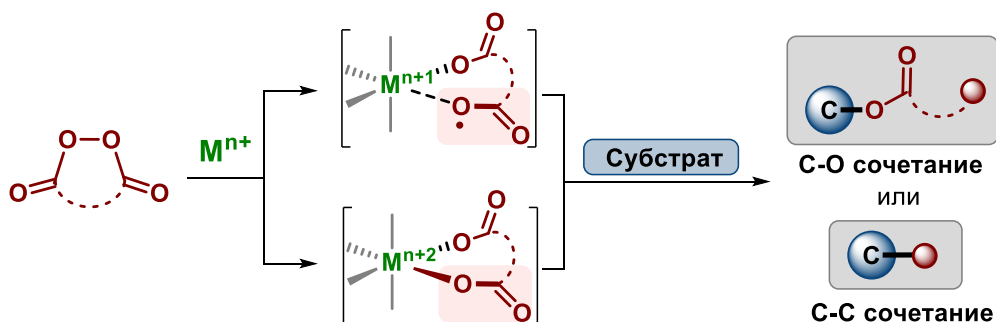
В. А. Виль¹, Я.А. Барсегян¹, Д.В. Шуингалиева¹, И. В. Алабугин², А. О. Терентьев¹

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

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

² Florida State University, USA

Металлокомплексный катализ все активнее применяется не только в классических реакциях кросс-сочетания, но и в процессах окислительной функционализации в комбинации с различными окислителями. Многообразие возможных интермедиатов реакции металла с окислителями делает эти процессы крайне привлекательными, но сложными для управления. Исследование посвящено разработке новых подходов к введению в органические соединения О- и С-фрагментов с участием систем металл / диацилпероксид, которые в зависимости от природы компонентов могут обладать радикальным характером.



Разработан метод ацилоксилирования $C(sp^3)-H$ субстратов диацилпероксидами с применением соединений никеля [1]. Обнаружен процесс C-O сочетания арилбороновых кислот с диацилпероксидами, катализируемый комплексами палладия [2]. Обнаружена неожиданная реакционная способность комплексов марганца с пероксидами. В отличие от ожидаемого окисления, $Mn(OAc)_2$ с диацилпероксидами обеспечивает C-H функционализацию имидазол-N-оксидов алкильным фрагментом посредством многостадийного процесса [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (FFZZ-2024-0001).

Список литературы:

1. Vil' V. A.; Barsegryan Y. A.; Kuhn L.; Terent'ev A. O.; Alabugin I. V. *Organometallics* **2023**, 42, 2598.
2. Vil' V.A.; Barsegryan Y.A.; Chabuka B.K.; Ilovaisky A.I.; Alabugin I.V.; Terent'ev A.O. *ACS Catal.* **2025**, 15, 3636.
3. Shuingalieva D.V.; Akulov A.A.; Gorlov E.S.; Varaksin M.V.; Charushin V.N.; Chupakhin O.N.; Vil' V.A.; Terent'ev A.O. *J. Org. Chem.* **2025**, 90, 31, 11074.

НИКЕЛЕВЫЕ НАНОПРОВОДА, ИНКАПСУЛИРОВАННЫЕ В ОУНТ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА ОКИСЛЕНИЯ МОЧЕВИНЫ

А. Р. Вильданова¹, А. Е. Гольдт¹, С. В. Порохин¹, А. Г. Квашнин¹, В. С. Байдышев¹,
И. В. Чепкасов¹, Ф. С. Федоров¹, К. А. Литвинцева¹, А. В. Лалов², А. Г. Насибулин¹

¹ Сколковский институт науки и технологий

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

121205 Москва, Нобеля 3. E-mail: aliya.vildanova@skoltech.ru

Однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ) обладают высокой проводимостью и химической стабильностью, что делает их перспективными подложками для каталитических наночастиц и шаблонами для роста нанопроводов за счёт высокой анизотропии [1]. Разработан метод инкапсуляции никелевых нанопроводов длиной до 1.2 мкм внутри ОУНТ с использованием азотной плазмы для создания дефектов, обеспечивающих проникновение металлического прекурсора и его последующее восстановление (рис. 1). Найдены оптимальные условия взаимодействия азотных ионов с ОУНТ, обуславливающие формирование дефектов размером 3.6–9.2 Å пиридинового типа, способствующих эффективной адсорбции мочевины.

Электрохимические тесты показали, что полученный электрод на основе никелевых нанопроводов внутри ОУНТ (Ni NWs@ N-SWCNTs) обладают высокой активностью в реакции окисления мочевины, $1500 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$ при потенциале 1.75 В относительно обратимого водородного электрода в щелочном растворе 2М мочевины, он показывает высокую стабильность в течение 1000 циклов, а также 16-ти часов непрерывной работы. Данное исследование демонстрирует потенциал ОУНТ как нанореактора для создания эффективных каталитических систем, где контролируемое формирование дефектов играет ключевую роль.

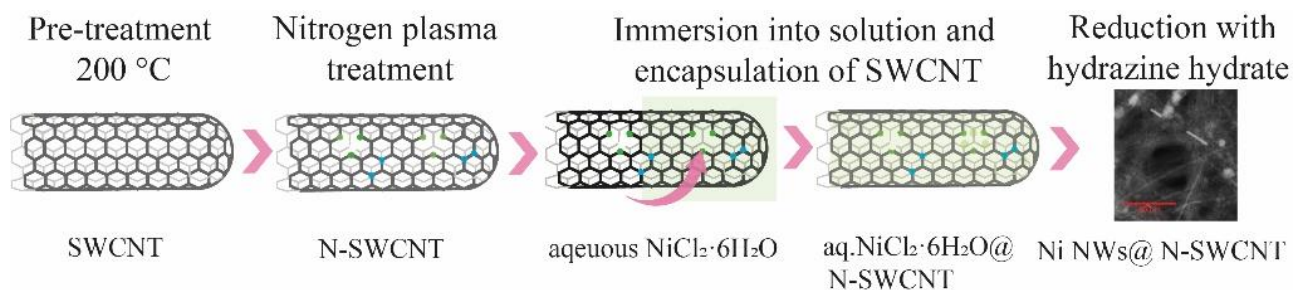


Рисунок 1. Схема процесса заполнения ОУНТ никелем

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №22-13-00436 (П)

Список литературы:

1. Huang, C.-J.; Zhan, Q.-N.; Xu, H.-M.; Zhu, H.-R.; Shuai, T.-Y.; Li, G.-R. *Inorg Chem.* **2024**, *63*, 8925.

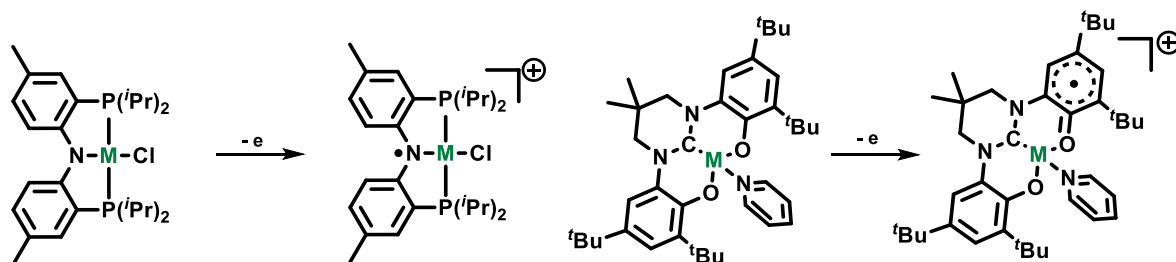
КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ НИКЕЛЯ С НЕИННОЦЕНТНЫМИ ПИНЦЕРНЫМИ ЛИГАНДАМИ ДЛЯ ЭФФЕКТИВНЫХ (ЭЛЕКТРО)КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

З. Н. Гафуров¹, Н. В. Белкова², Д. Г. Яхваров¹

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

² ИХЭОС РАН, ул. Вавилова, 28 стр. 1, 119334 Москва, Россия.

Химия комплексов переходных металлов с неинноцентными лигандами интенсивно развивается в последние десятилетия благодаря богатому разнообразию их практически полезных свойств [1]. Доклад будет посвящен исследованию электрохимических и структурных особенностей пинцерных комплексов металлов подгруппы никеля, содержащих редокс-активные лиганды. Представлены данные о синтезе новых пинцерных комплексов с общей формулой $[(PNP)MCl]$ и $[(OCO)M(Py)]$ ($M = Ni, Pd, Pt$).



Экспериментально показано, что полученные комплексы проявляют высокую активность в качестве медиаторов электрокаталитического окисления этаноламинов – стойких органических загрязнителей. Кроме того, обнаружено, что ионные комплексы с формулой $[M(PNP)(CH_3CN)][BF_4]$ являются высокоэффективными катализаторами процессов электровосстановления протонов с выделением водорода и электровосстановления CO_2 до метана [2, 3].

Работа поддержана грантом Министерства науки и высшего образования РФ на проведение крупных научных проектов по приоритетным направлениям научно-технологического развития (проект № 075-15-2024-646).

Список литературы:

1. Kagilev A. A.; Gafurov Z. N.; Yakhvarov D. G.; et al. *J. Electroanal. Chem.*, **2024**, 956, 118084.
2. Mikhailov I. K.; Gafurov Z. N.; Kagilev A. A.; Yakhvarov D. G.; et al. *Catalysts*, **2023**, 13, 1291.
3. Gafurov Z. N.; Kagilev A.A.; Yakhvarov D. G.; et al. *Inorg. Chim. Acta.*, **2025**, 578, 122522

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПРОСТРАНСТВЕННО ЗАТРУДНЕННЫХ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ ПИРРОЛИДИНОВОГО РЯДА

С.А. Добрынин^{1,2}, М.С. Усатов¹, М.М. Гульман^{1,2}, И.Ф. Журко¹, А.И. Таратайко¹,

Ю.В. Хорошунова¹, С.Ю. Трахина¹, Ю.И. Глазачев³, И.А. Кириллюк¹

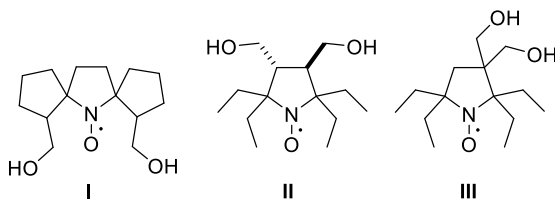
Новосибирский институт органической химии СО РАН

630090 Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева 9. E-mail: s.a.dobrynin@gmail.com

Новосибирский Государственный Университет 630090 Новосибирск, Пирогова 1.

Институт химической кинетики и горения СО РАН 630090 Новосибирск, Институтская 3.

Ранее в Новосибирском институте органической химии были разработаны оригинальные подходы к синтезу пространственно затрудненных нитроксильных радикалов (НР) пирролидинового ряда на основе реакций циклоприсоединения донорно-акцепторных циклопропанов, азометиновых илидов или нитронов. При этом различные типы НР демонстрируют уникальные физико-химические свойства, такие как длинные времена релаксации (НР типа I), высокая устойчивость к восстановлению (НР типа II) или экстремально большая константа СТВ на атоме водорода (НР типа III).



Разработанные методы обладают большим синтетическим потенциалом, что позволило получить широкий спектр пространственно затрудненных НР отличающихся объемом заместителей в положении 2 и/или 5 пирролидинового цикла, а также получить различные функциональные производные, включая водорастворимые спиновые метки и мономеры для создания дендримерных структур.

Широкое структурное разнообразие полученных нитроксильных радикалов позволило детальнее изучить связь структуры пространственно затрудненных НР с их физико-химическими характеристиками. Установлено, что величина констант СТВ на атомах водорода боковых алкильных групп определяется конформацией пирролидинового цикла и ориентацией алкильного заместителя относительно нитроксильного фрагмента, а устойчивость к восстановлению не всегда определяется стерическим экранированием. Это открывает возможности для направленного синтеза новых НР с заданными характеристиками.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 23-13-00178, <https://rscf.ru/project/23-13-00178/>.

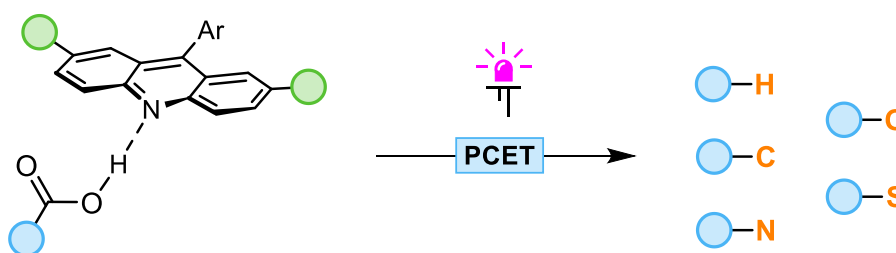
АКРИДИНОВЫЙ КАТАЛИЗ: НОВЫЙ ПОДХОД К ФОТОАКТИВАЦИИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

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

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Карбоновые кислоты являются одними из самых распространенных источников радикалов ввиду своей доступности. Однако часто для генерации радикалов требуется предварительная функционализация карбоновых кислот [1,2]. Акридиновый фотокатализ позволяет провести стадию генерации радикала напрямую из кислоты посредством протон-опосредованного переноса электрона (PCET). В докладе будут рассмотрены фундаментальные закономерности данного типа катализа, а также представлены последние достижения в данной области [3-9].



Список литературы:

1. Romero, N. A.; Nicewicz D. A. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10075–10166.
2. Parida, S. K.; Mandal, T.; Das, S.; Hota, S. K.; Sarkar, S. D.; Murarka, S. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 1640–1683.
3. Dmitriev, I. A.; Levin, V. V.; Dilman, A. D. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 8973–8977.
4. Zubkov, M. O.; Kosobokov, M. D.; Levin, V. V.; Dilman, A. D. *Org. Lett.* **2022**, *24*, 2354–2358.
5. Zhilyaev, K. A.; Lipilin, D. L.; Kosobokov, M. D.; Samigullina, A. I.; Dilman, A. D. *Adv. Synth. Catal.* **2022**, *18*, 3295–3301.
6. Lipilin, D. L.; Zubkov, M. O.; Kosobokov, M. D.; Dilman, A. D. *Chem. Sci.* **2024**, *15*, 644–650.
7. Rubanov, Z. M.; Levin, V. V.; Dilman, A. D. *Org. Lett.* **2024**, *26*, 3174–3178.
8. Lipilin, D. L.; Zubkov, M. O.; Kosobokov, M. D.; Dilman, A. D. *Org. Chem. Front.* **2025**, *12*, 1918–1926.
9. Kupriyanets, L. O.; Zubkov, M. O.; Kosobokov, M. D.; Dilman A. D. *ChemPhotoChem* **2025**, *9*, e202500138.

ДЕНДРИМЕРЫ, СОСТОЯЩИЕ ИЗ УСТОЙЧИВЫХ К ВОССТАНОВЛЕНИЮ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

И. А. Кирилук,¹ Ю. Ф. Полиенко,¹ И. Ф. Журко,¹ С. А. Добрынин,¹ Ю. В. Хорошунова,¹
Д. Н. Глущенко,¹ А. А. Чернонос,² Д. Е. Митин,² В. И. Краснов,¹ А. В. Шернюков,¹
А. В. Ластовка,¹ Е. Г. Багрянская¹

¹Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, 630090,

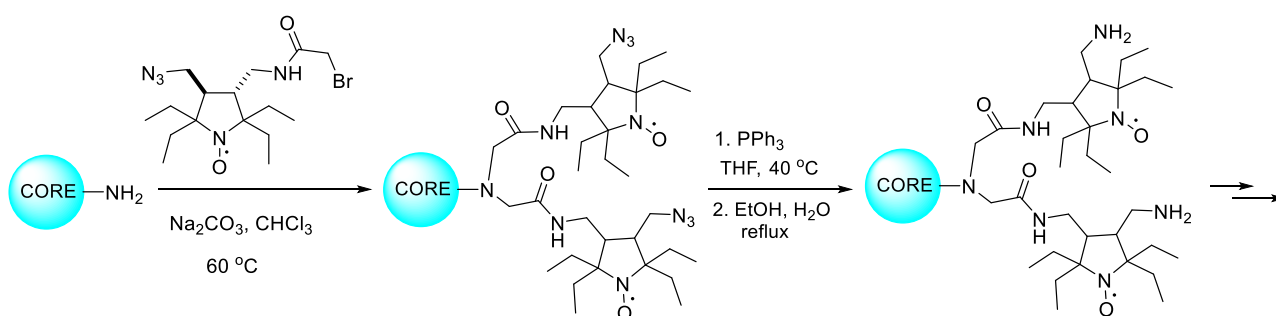
Российская Федерация, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д.9

²Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН, 630090,

Российская Федерация, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д.8

Дендримеры представляют собой широкий класс монодисперсных макромолекул, в которых регулярно разветвленные цепи выходят из одного ядра, заканчиваясь точным числом концевых групп. Одна из актуальных областей их применения – разработка полностью органических контраст-реагентов (ОКР) для МРТ на базе дендримеров и нитроксильных радикалов для замены токсичных хелатов гадолиния. Релаксивность нитроксильных радикалов примерно в 20 раз меньше, чем у Gd^{3+} , кроме того, они быстро восстанавливаются до диамагнитных гидроксиламинов *in vivo* и быстро выводятся из организма. Эти проблемы решают путём присоединения многочисленных радикалов к поверхности различных дендримеров (или полимеров, наночастиц). Чтобы улучшить свойства ОКР дополнительно стараются прятать радикалы между цепями гидрофильных полимеров (ПЭГ), повышающих время вращательной корреляции радикальных фрагментов и затрудняющих доступ к ним биогенных восстановителей. Вместо этого мы предлагаем собирать дендримеры целиком из нитроксильных радикалов.

Нами разработаны методы дивергентной сборки дендримерных структур на основе пространственно-затруднённого нитроксильного радикала пирролидинового ряда, отличающегося высокой устойчивостью к восстановлению, и содержащего бромацетамидную и азидную группы. Измерены релаксивности полученных полирадикалов.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 23-13-00178.

ФОТОКАТАЛИЗИРУЕМАЯ ДЕАРОМАТИЗАЦИЯ ИНДОЛОВ

А.Д. Кобелев¹, М. Ли², Н.С. Шлапаков¹, Ю.В. Бuryкина¹, Ш. Ю², В.П. Анаников¹

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

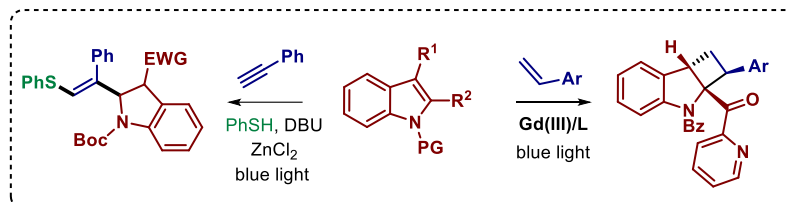
119991 Москва, Ленинский просп. 47.

²Шанхайский институт органической химии КАН

200032 Шанхай, ул. Линлин 345.

E-mail: akobelev@ioc.ac.ru

Индолиновое ядро широким образом представлено в ряде природных алкалоидов, использующихся в фармацевтике. Деароматизация индолов является перспективным методом синтеза таких соединений, однако, их относительно высокая стабильность вызывает сложности при разработке новых реакций даже при наличии акцепторных заместителей в структуре производного индола. Одним из способов обойти термодинамические ограничения деароматизации является использование энергии, выделяющейся за счет снижения кратности связи второго реагента – алкина или алкена. Радикальные реакции винилирования индолов, описанные в литературе, требуют дополнительной ковалентной сшивки с активатором или с алкином, что неотъемлемо приводит к образованию циклов при проведении реакции винилирования. Столь быстрое повышение молекулярной сложности в синтетической цепи не всегда является желательным, поэтому в нашей работе была разработана методика трехкомпонентного деароматизирующего винилирования индол-3-карбоксилатов. За основу была взята тиол-ин-еновая реакция, условия которой были адаптированы для производных индолов¹. С другой стороны, мы показали, что алкены можно использовать для решения противоположной проблемы – синтеза индолинов, аннелированных с четырехчленными циклами. В этой реакции активация производного индола происходит за счет фотовозбуждения его комплекса с гадолинием².



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 23-43-00086).

Список литературы:

1. Shlapakov N. S.; Koblelev A. D.; Burykina J. V.; Kostyukovich A. Yu.; König B.; Ananikov V. P. *Angewandte Chemie International Edition* **2024**, 63, e202314208.
2. Li M.; Koblelev A. D.; Wang Z.; Gao Y.-J.; Cheng Y.-Z.; Ananikov V. P.; You S.-L. *Angewandte Chemie International Edition* **2025**, e202513342.

РАДИКАЛЬНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ С АЛЛИЛЬНЫМ ФРАГМЕНТОМ И ИХ ГЕТЕРОАНАЛОГОВ

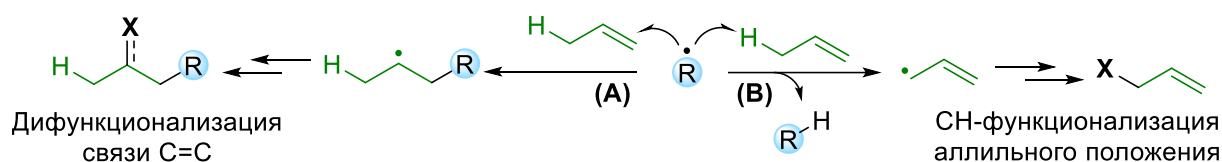
И. Б. Крылов, А. С. Будников, Е. Р. Лопатьева, М. И. Шевченко, А. О. Терентьев

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

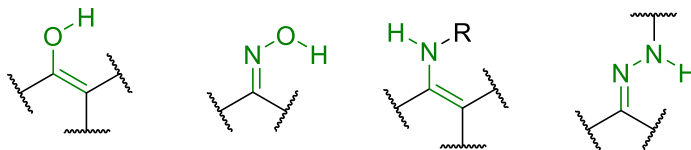
119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: kib@ioc.ac.ru; krylovgor@yandex.ru

Свободнорадикальная функционализация органических соединений является одной из наиболее интенсивно развивающихся областей методологии органического синтеза. Процессы этого рода позволяют в короткое число стадий получать труднодоступные иными путями структуры.

Соединения с аллильным фрагментом являются широко распространенным и доступным типом субстратов для радикальной функционализации. Одна из фундаментальных проблем реализации селективных радикальных превращений с их участием состоит в возможности протекания двух конкурирующих маршрутов реакции аллильного фрагмента с радикалом: его присоединения по π -связи C=C (A) и отщепления атома водорода радикалом из аллильного положения (B). Помимо субстратов с аллильным фрагментом существует огромное разнообразие гетероатом-содержащих структур, которые подобным образом могут реагировать со свободными радикалами по маршрутам присоединения или отщепления атома водорода:



Примеры гетероаналогов соединений с аллильным фрагментом:



В докладе рассмотрено, каким образом природа радикала и субстрата с (гетеро)аллильным фрагментом определяет основной маршрут их взаимодействия.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2024-531).

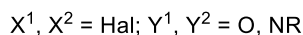
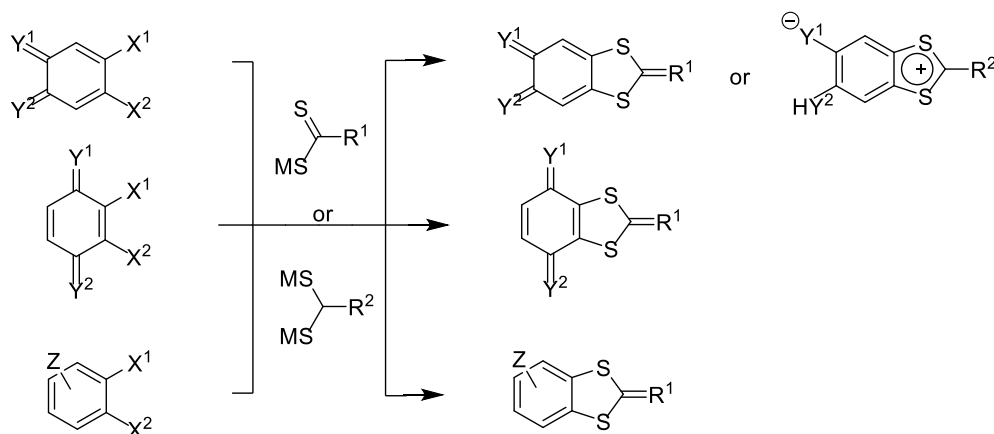
ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ХИНОНОВ. «КЛИК-ХИМИЯ» НА ДИТИОКАРБОКСИЛАТАХ И ГЕМ-ДИТИОЛАТАХ

В. А. Куропатов

Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН

603952, бокс-445, Нижний Новгород, ул. Тропинина. 49. e-mail: viach@iomc.ras.ru

Хиноны и гомологичные им хинонимины, а также бензодиимины известны своей способностью к обратимому одноэлектронному двухстадийному восстановлению. Восстановление протекает через образование стабильных парамагнитных систем. Структура о-хинонов и их производных способствует формированию хелатных циклов при комплексообразовании, что способствует устойчивости их комплексов в координационной сфере металлических ионов даже при изменении редокс-состояния лиганда.



В докладе будут представлены способы функционализации диоксоленовых и гомологичных им структур, происходящие при аннелировании 1,3-дитиольного цикла к шестичленному кольцу редокс-активного фрагмента. При этом получают жёсткие, сопряжённые бициклические структуры, в которых варьируются параметры редокс-активности в самых широких пределах, становится возможным зарядовое разделение по молекуле за счет образования мезоионных форм, а также сохраняется возможность образования хелатных комплексов с различными переходными и непереходными металлами.

НОВЫЕ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ СМЕШАННОВАЛЕНТНЫЕ ФЛУОРОФОРЫ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Т. В. Магдесиева, О. А. Левицкий, Д. А. Давыдов

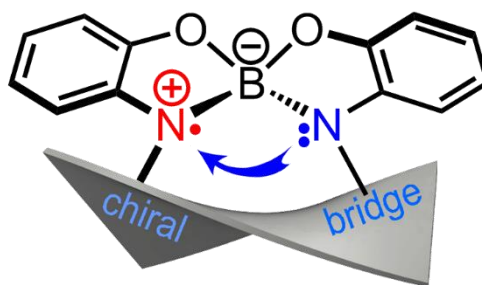
Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,

Химический факультет

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

Исследование хиральных органических радикалов представляет интерес с фундаментальной и с практической точки зрения, как путь к материалам с принципиально иной функциональностью, однако развитие этого направления лимитируется крайне ограниченным кругом доступных объектов. Органические радикалы вызывают интерес как новый класс молекулярных флуорофоров; хиральные высокоспиновые системы могут служить основой для создания уникальных спиновых фильтров; сочетание хироптических и магнитных свойств приводит к появлению магнетохироптического дихроизма, и.др.

Недавно нами был предложен принципиально новый тип устойчивых смешанновалентных нейтральных радикалов, содержащих два аминильных центра, спирочлененных через тетраэдрический атом бора и дополнительно связанных биарильным мостиком [1]. Радикалы обладают внутренней осевой хиральностью, т.е. имеется теоретическая возможность получения индивидуальных энантиомеров. Ранее не было известно примеров нейтральных смешанновалентных органических радикалов (не содержащих металл), которые были бы получены в оптически активной форме.



В докладе будут представлены синтетические пути и результаты квантово-химического, фотофизического и электрохимического исследования ранее не известных хиральных смешанновалентных радикалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 25-13-00135.

Список литературы:

1. Sentyurin, V; Levitskiy, O.; Magdesieva, T., *Chem.-A Eur. J.* **2023**, e202301250.

ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕ МАГНИТНОГО СУПЕРОБМЕНА В Cu(II)-НИТРОКСИЛЬНОМ КОМПЛЕКСЕ

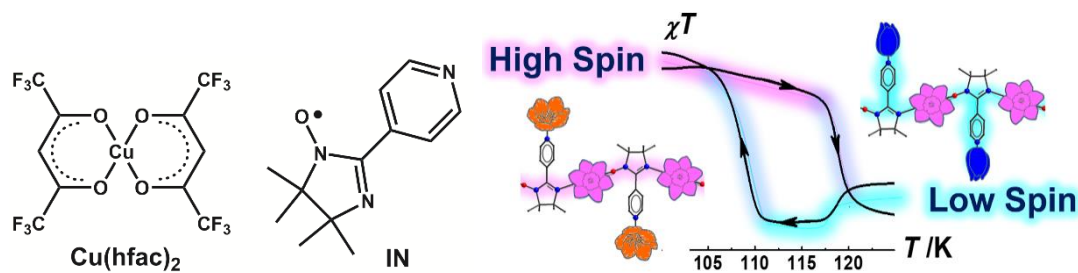
К. Ю. Марюнина^{1,2,3}, К. Yamaguchi³, К. Inoue³, А. А. Самсоненко^{1,2}, С. Л. Вебер^{1,2},
К. А. Смирнова^{1,2}, А. С. Богомяков^{1,2}, Г. А. Летягин^{1,2}, Г. В. Романенко¹, В. А. Морозов¹

¹ Институт "Международный томографический центр" СО РАН,
630090 Новосибирск, ул. Институтская 3а. E-mail: mks@tomo.nsc.ru

² Новосибирский Государственный Университет,
630090 Новосибирск, ул. Пирогова 1.

³ Department of Chemistry, Graduate School of Science,
Chirality Research Center (CResCent) and International Institute for Sustainability
with Knotted Chiral Meta Matter (WPI-SKCM2), Hiroshima University,
1-3-1, Kagamiyama, Higashi Hiroshima, Hiroshima, 739-8526, Japan.

В докладе рассматривается уникальный случай возникновения магнитной аномалии по механизму переключения суперобмена в комплексе $[\text{Cu}_2(\text{hfac})_4(\text{IN})]_n$ [1]. Изменение координационного окружения иона Cu^{2+} с тригонально-бипирамидального на квадратно-пирамидальное приводит к критическому ослаблению магнитных обменных взаимодействий $\{\text{Cu}^{2+} \dots \text{IN}\}$, проходящих через пиридиновый заместитель. В ранее исследованных комплексах Cu(II)-нитроксил магнитные переходы регистрировались только при наличии перестройки координационных узлов с прямой координацией нитроксильного фрагмента [2].



Исследование проводилось в рамках темы "Функциональные молекулярные магнетики" (номер темы FWZS-2021-0003; Рег. № НИОКТР АААА-А21-121012290037-2).

Список литературы:

1. Maryunina, K.; Yamaguchi, K.; Inoue, K.; Samsonenko, A.; Veber, S.; Smirnova, K.; Bogomyakov, A.; Letyagin, G.; Romanenko, G.; Morozov, V. *Dalton Trans.* **2025**, 10.1039/D5DT01274K.
2. Fedin, M. V.; Veber, S. L.; Bagryanskaya, E. G.; Ovcharenko, V. I. *Coord. Chem. Rev.*, 2015, 289–290, 341–356.

ПАРАМАГНИТНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ 3d- ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ЛАНТАНИДОВ

А. А. Павлов

*Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский просп. 31. E-mail: alex90pavlov@mail.ru*

Несмотря на то, что спектроскопия ЯМР диамагнитных соединений сильно развита и активно используется для исследования различных химических соединений и их реакций, спектроскопия ЯМР парамагнитных соединений к настоящему моменту все еще не нашла повсеместного применения в химических научных центрах как страны, так и мира. Это связано со сложностями регистрации и интерпретации данных, а также с отсутствием единой методологии. Тем не менее, спектроскопия ЯМР представляет собой информативный инструмент для исследования электронной структуры, магнитных свойств и взаимодействий, спинового состояния и параметров кристаллического поля лигандов парамагнитных координационных комплексов 3d-переходных металлов и лантанидов.

В настоящем докладе будут обсуждаться примеры исследования спинового равновесия в растворах фенилборатных гекса-н-бутилсульфидных клатрохелатов кобальта(II) [1,2], параметров лигандного поля комплексов лантанидов, магнитных свойств комплексов кобальта(II) в комбинации со смежными магнитными физико-химическими методами (магнитометрия и спектроскопия ЭПР) [3].

Список литературы:

1. Pavlov, A. A. с сотр. *Коорд. химия*, **2024**, 2, 85.
2. Pavlov, A. A. et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2022**, 24, 1167
3. Pavlov, A. A. et al. *Inorg. Chem.*, **2020**, 59, 10746.

НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ СТАБИЛЬНЫХ ВЕРДАЗИЛЬНЫХ И НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

П. В. Петунин.

Исследовательская школа химических и биомедицинских технологий, Томский

политехнический университет,

634050 Томск, пр. Ленина 30. E-mail: petuninpavel@tpu.ru

Наличие неспаренного электрона в молекулах стабильных радикалов обеспечивает уникальные свойства этих необычных классов органических веществ. Так, с одной стороны, стабильные радикалы могут преобразованы в диамагнитные производные при объединении активного (в большинстве случаев С-центрированного) и стабильного радикалов. При этом в новой молекуле вновь образованная связь будет иметь относительно низкую энергию и может быть разорвана посредством внешних воздействий. Нами изучаются так называемые алкилированные вердазилы – продукты присоединения алкильных радикалов к вердазильным – в которых есть слабая ковалентная связь С-N. Нами было показано, что такие молекулы можно применять как в терапии онкологических заболеваний, но также эти молекулы являются интересными объектами для изучения фотохимических превращений, в целом. И в докладе будут освещены последние результаты нашей научной группы в этой области [2].

С другой стороны, в нитроксильных радикалах группа N—O· является областью с отрицательным электростатическим потенциалом, то есть является акцептором невалентных взаимодействий. Задействование супрамолекулярных подходов к дизайну магнитных материалов открывает новые перспективы для развития области молекулярного магнетизма и новых магнитооптических материалов, о чем также будет представлено в докладе [2].

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-73-10026, <https://rscf.ru/project/24-73-10026/>.

Список литературы:

1. Kovalskaya, E. S.; Kurtsevich, A. E.; Votkina, D. E.; Valiev, R. R.; Postnikov, P. S.; Petunin, P. V. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2025**, 27 (30), 16057–16066.
2. Shurikov, M. K.; Kolesnikova, Y. A.; Votkina, D. E.; Abramov, P. A.; Sukhikh, T. S.; Romanenko, G. V.; Veber, S. L.; Gorbunov, D. E.; Gritsan, N. P.; Resnati, G.; Tretyakov, E. V.; Kukushkin, V. Y.; Postnikov, P. S.; Petunin, P. V. *Chinese J. Struct. Chem.* **2025**, DOI: 10.1016/j.cjsc.2025.100653.

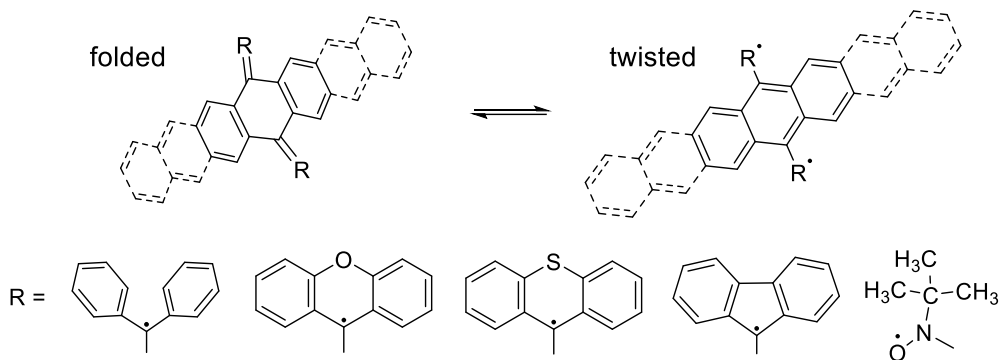
МЕХАНИЗМ СПИНОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В БИРАДИКАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АЦЕНОВ

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

НИИ физической и органической химии Южного федерального университета,

344090, Ростов-на-Дону, просп. Стачки, 194/2. E-mail: agstarikov@sfsedu.ru

При помощи метода теории функционала плотности проведено моделирование электронной структуры производных аценов (антрацена, пентацена, гептацена), содержащих бензгидрильные, ксантеновые, тиоксантеновые, флуоренильные и *трет*-бутилнитроксильные радикалы. Посредством варьирования размера аценового остова и типа радикальных заместителей выявлены соединения, проявляющие переключаемые магнитные свойства. Установлен механизм спиновых переходов, основанный на обратимом превращении диамагнитной сложенной (folded) формы в бирадикальную скрученную (twisted) структуру.



Показано, что для направленного проектирования производных данного класса полициклических ароматических углеводородов, способных к изменению спинового состояния, необходимо учитывать такие факторы, как место присоединения радикалов к полиеновой цепи, распределение спиновой плотности в заместителях, степень ароматичности шестичленных циклов и пространственную жесткость углеводородного каркаса [1]. Необычные магнитные свойства рассмотренных бирадикальных производных аценов делают их перспективными кандидатами для создания функциональных материалов в устройствах молекулярной электроники.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-23-00417, <https://rscf.ru/project/24-23-00417/>.

Список литературы:

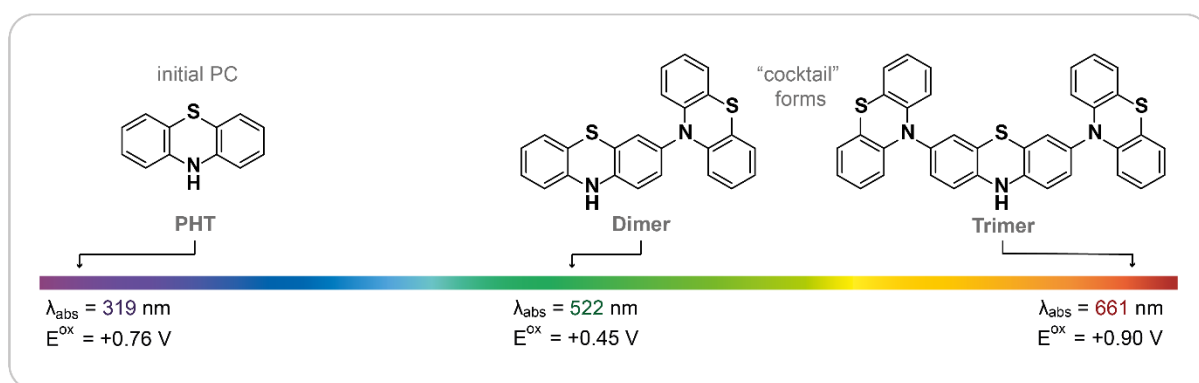
1. Starikova, A.A.; Chegerev, M.G.; Starikov, A.G.; Minkin, V.I. *Chemistry*. **2024**, 6, 816.

ДИНАМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СВЕТА

Я. И. Суржикова, Ю. В. Бурыкина, Р. Р. Шайдуллин, А. Д. Кобелев, А. Н. Фахрутдинов,
К. С. Козлов, В. П. Анаников

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

Фотокатализ зарекомендовал себя как эффективный инструмент синтетической химии, поскольку позволяет проводить сложные реакции в мягких условиях с использованием энергии света. В литературе закреплён тезис о том, что фотокатализаторы – это стабильные молекулы, и это свойство является одним из ключевых факторов для их дизайна. Однако в настоящей работе мы показали, что под действием облучения фотокатализатор претерпевает направленные трансформации, которые могут улучшить его каталитические свойства [1]. На примере фенотиазина (РНТ) было обнаружено образование сложных смесей – димеров, тримеров, олигомеров и их оксидов – обладающих новыми фотофизическими и редокс-характеристиками по сравнению с исходным РНТ. Олигомерные формы фенотиазина способны поглощать широкий диапазон спектра, включая красную область и демонстрируют высокую каталитическую активность (выходы до 99%) в реакциях окислительного сочетания аминов и окисления сульфидов. Особенно ценной с точки зрения практического применения является возможность *in situ* активации РНТ при облучении УФ светом для получения более эффективной каталитической системы. Полученные результаты дают новое представление о динамической природе фотокатализаторов и создают основу для их направленного дизайна.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 24-13-00099.

Список литературы:

1. Burykina, J. V.; Surzhikova I. I.; Shaydullin, R. R.; Koblelev, A. D.; Fakhrutdinov, A. N.; Kozlov, K. S.; Ananikov, V. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2025**, 147, 22796–22805.

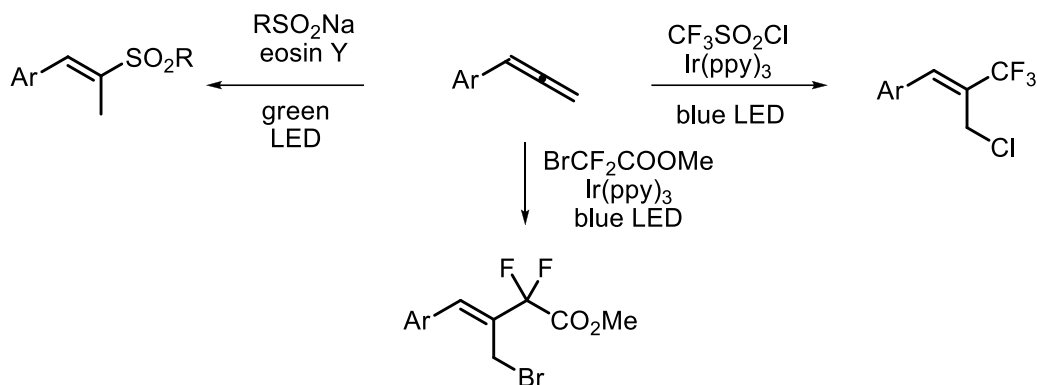
ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АРИЛАЛЛЕНОВ

А. А. Феста, О. А. Стороженко, Л. Г. Воскресенский

Российский университет дружбы народов

117198 Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6. E-mail: festa_aa@pfur.ru

Аллены – базовый класс углеводородов, как и алкины способны к большому числу трансформаций, однако изучены в значительно меньшей степени. В докладе будут изложены результаты изучения превращений ариалалленов под действием видимого света – реакции гидросульфонилирования [1], хлортрифторметилирования [2] и бромдифторацетилирования. Такие продукты реакций как аллилгалогениды интересны своими возможностями для использования в качестве фторированных строительных блоков и интермедиатов в синтезе.



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

Список литературы:

1. Storozhenko, O. A.; Festa, A. A.; Detistova, G. I.; Rybakov, V. B.; Varlamov, A. V.; Van der Eycken, E. V.; Voskressensky, L.G. *J. Org. Chem.*, **2020**, 85, 2250–2259
2. Storozhenko, O. A.; Festa, A. A.; Zolotareva, V. A.; Rybakov, V. B.; Varlamov, A. V.; Voskressensky, L. G. *Org. Lett.*, **2023**, 25, 438–442

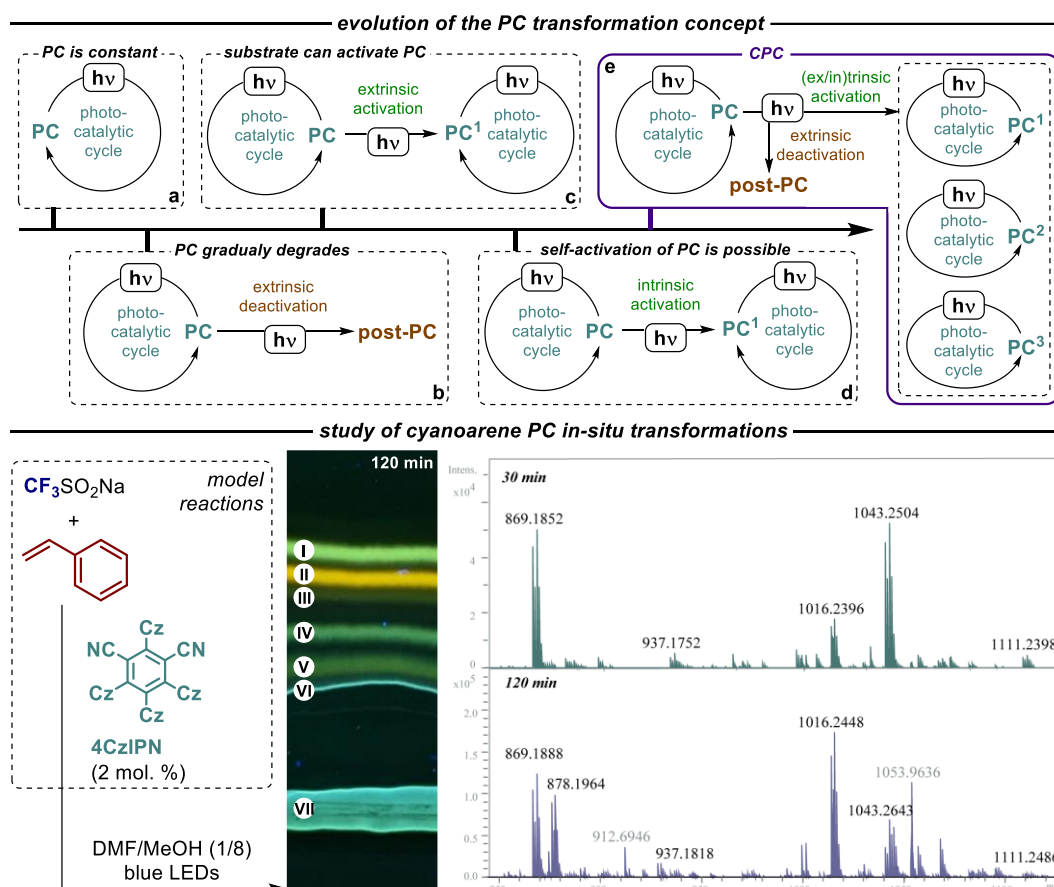
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ ЦИАНОАРЕНОВЫХ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИОННЫХ УСЛОВИЯХ

Н. С. Шлапаков, А. А. Чадин, А. Д. Кобелев, К. В. Путилин, Ю. В. Бuryкина, В. П. Анаников

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

В последние годы появляется все больше данных о том, что фотокатализаторы (PC) нельзя считать постоянными системами, и зачастую они превращаются в «коктейль» из каталитически активных частиц. Это вызывает острую необходимость в разработке подходящих подходов для изучения превращений фотокатализаторов в рабочих условиях. Среди доступных и быстрых методов методика TLC-HRMS скрининга [1]. Этот метод позволяет быстро оценить состав фотокаталитического коктейля, что способствует последующему углубленному исследованию выделенных и полностью охарактеризованных компонентов.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 24-13-00099.

Список литературы:

1. Shlapakov, N. S.; Burykina, J. V.; Koblelev, A. D.; Kostyukovich, A. Yu.; Minyaev, M. E.; Ananikov, V. P. *Chemistry Methods*, **2025**, e202400087.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

НИКЕЛЬ И ПАЛЛАДИЙ В СОЗДАНИИ С-О СВЯЗИ С УЧАСТИЕМ ДИАЦИЛПЕРОКСИДОВ

Я. А. Барсегян¹, В. А. Виль¹, А. И. Иловайский¹, И. В. Алабугин², А. О. Терентьев¹

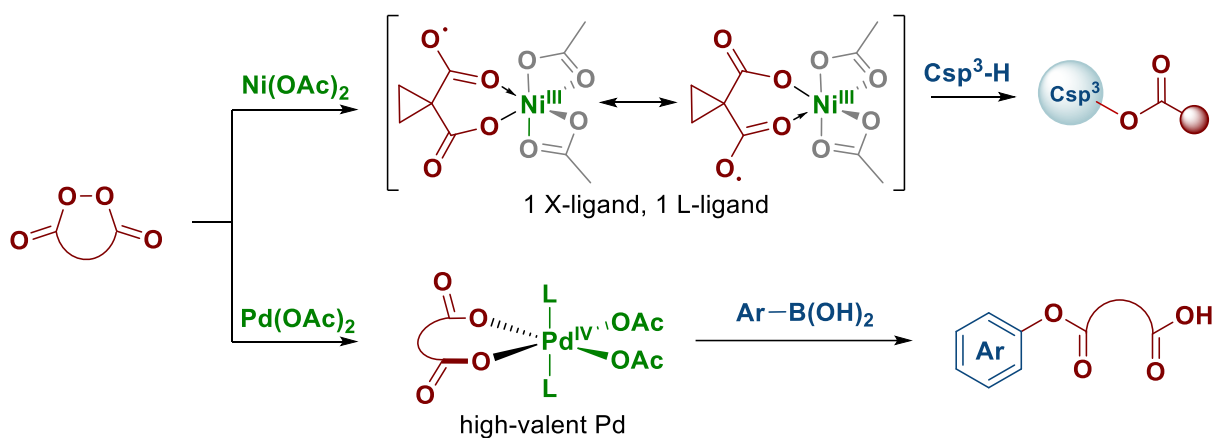
¹ Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

² Florida State University, USA

Применение металлокомплексного катализа в качестве стратегии создания новых связей углерод-углерод и углерод-гетероатом является одним из наиболее перспективных направлений современного органического синтеза. В данном исследовании развиваются подходы к функционализации органических соединений системой диацилпероксид / металл.

Ранее разработан Ni-катализируемый процесс ацилоксилирования C(sp³)-H субстратов диацилпероксидами с использованием соли никеля в качестве катализатора [1]. В новом исследовании обнаружена Pd-катализируемая реакция кросс-сочетания бороновых кислот с диацилпероксидами [2]. Процесс, по-видимому, протекает по каталитическому циклу Pd(II)/Pd(IV). Обнаружено, что строение и реакционная способность ключевых реакционных частиц зависит, главным образом, от природы металла.



Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по проекту (FFZZ-2024-0001).

Список литературы:

1. Vil' V. A.; Barsegyan Y. A.; Kuhn L.; Terent'ev A. O.; Alabugin I. V. *Organometallics*, **2023**, 42, 2598.
2. Vil' V. A.; Barsegyan Y. A.; Chabuka B. K.; Ilovaisky A. I.; Alabugin I. V.; Terent'ev A. O. *ACS Catalysis*, **2025**, 15, 3636.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ НЕЭКВИВАЛЕНТНО ЗАМЕЩЁННЫХ НИТРОНИЛНИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ ПИРИДИНОВОГО РЯДА

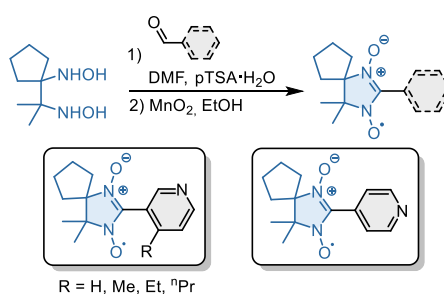
А. В. Бочанов, С. Е. Толстиков, П. А. Чернавин, Г. А. Лetyагин, К. А. Смирнова,
Г. В. Романенко, А. С. Богомяков

Международный томографический центр СО РАН

630090 Новосибирск, Институтская, 3А. E-mail: bochanov.a@tomo.nsc.ru

Нитронилнитроксильные радикалы пиридинового ряда представляют особый интерес для создания магнитоактивных материалов как в составе комплексов с переходными металлами (в первую очередь медью) [1], так и в виде гетерорадикальных солей с плоскими анион-радикалами [2]. Структура этих радикалов позволяет проводить настройку магнитных свойств путём вариации заместителей в различных положениях имидазольного цикла, при этом недостаточное внимание уделяется влиянию заместителей в положениях 4 и 5. Один из способов вариации заместителей в этих положениях подразумевает использование несимметричных бис-гидроксиаминовых производных на этапе сборки парамагнитного фрагмента исследуемых молекул.

В рамках данной работы развита методология синтеза несимметричных бис-гидроксиаминов, с их применением получены новые нитронилнитроксильные радикалы пиридинового ряда, содержащие различные заместители в положениях 4 и 5. В докладе также будут представлены данные о строении полученных соединений и магнитных свойствах новых радикалов.



Исследование проводилось в рамках темы "Функциональные молекулярные магнетики" (номер темы FWZS-2021-0003; Рег. № НИОКТР АААА-А21-121012290037-2).

Список литературы:

1. Tolstikov, S. E.; Kolesnikov, A. E.; Smirnova, K.; Letyagin, G. A.; Bogomyakov, A. S.; Romanenko, G. V.; Ovcharenko, V. I. *New J. Chem.* **2025**, 49, 7655-7660.
2. Fokin, S. V.; Tolstikov, S. E.; Morozov, V. A.; Smirnova, K. A.; Bogomyakov, A. S.; Romanenko, G. V. *Cryst. Growth Des.* **2024**, 24, 9682–9691.

ДИНИТРАМИД АММОНИЯ В КАЧЕСТВЕ СИНТОНА N-NO₂ ФРАГМЕНТА: ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НИТРО-*NNO*- АЗОКСИСОЕДИНЕНИЙ

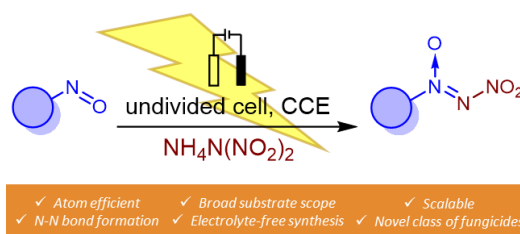
А. С. Будников, Н. Е. Леонов, М. С. Кленов, И. Б. Крылов, А. О. Терентьев

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

В настоящее время электрохимический синтез стал одним из ведущих направлений в современной органической химии. Электрохимическое образование связей N–N и N=N остается в значительной степени мало изученной областью по сравнению с существующими подходами к созданию связей C–C и C–Het. Несмотря на то, что в последние годы было разработано несколько элегантных подходов к электрохимическому образованию N–N связей, существующие методы в основном представлены реакциями внутримолекулярной радикальной циклизации, а не межмолекулярным N–N сочетанием.

В настоящей работе [1] было открыто электрохимическое сочетание нитрозосоединений с динитрамидом аммония с образованием нитро-*NNO*-азоксигруппы, которая представляет собой важный структурный фрагмент в дизайне высокоэнергетических соединений. По сравнению с известными методами синтеза нитро-*NNO*-азоксисоединений, включающими две последовательные стадии (образование азокси-фрагмента с уходящей группой, и последующее нитрование), разработанный электрохимический подход позволяет получать целевые структуры всего в одну стадию в неразделенной электрохимической ячейке при высоких плотностях тока. Соль динитрамида играет роль как электролита, так и реагента в обнаруженном превращении. Синтезированные в настоящей работе нитро-*NNO*-азоксисоединения представляют собой новый класс фунгицидов, активных против широкого спектра фитопатогенных грибов.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (грант № 24-13-00439).

Список литературы:

1. A. S. Budnikov, N. E. Leonov, M. S. Klenov, M. I. Shevchenko, T. Y. Dvinyaninova, I. B. Krylov, A. M. Churakov, I. V. Fedyanin, V. A. Tartakovsky, A. O. Terent'ev, *Molecules*, **2024**, 29, 5563.

МАГНИТНАЯ БИСТАБИЛЬНОСТЬ ФТОРИРОВАННЫХ РАДИКАЛОВ ВОЛЬМЕРСХОЙЗЕРА И КОМПЛЕКСОВ НА ИХ ОСНОВЕ

А. А. Буравлев,^{1,2} И. Ю. Багрянская,¹ А. С. Богомяков,^{2,3} Б. А. Захаров,^{2,4} А. В. Зибарев,¹ И. Г. Иртегова,¹ А. Ю. Макаров,¹ Г. В. Романенко,³ А. С. Сухих,^{2,5} Л. А. Шундрин,¹ И. К.

Шундрин.¹

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

630090 Новосибирск, пр. Лаврентьева 9. E-mail: a.buravlev@g.nsu.ru

²Национальный Исследовательский Новосибирский государственный университет,

630090 Новосибирск, ул. Пирогова 1.

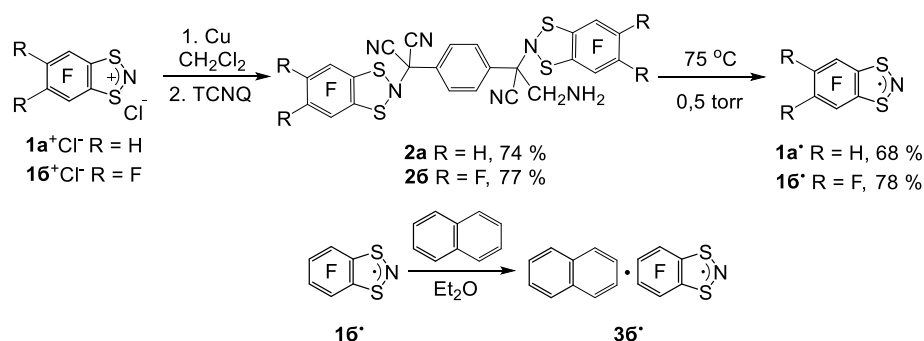
³Международный томографический центр СО РАН,

630090, Новосибирск, ул. Институтская 3.

⁴Институт катализа СО РАН, 630090, Новосибирск, пр. Лаврентьева 5.

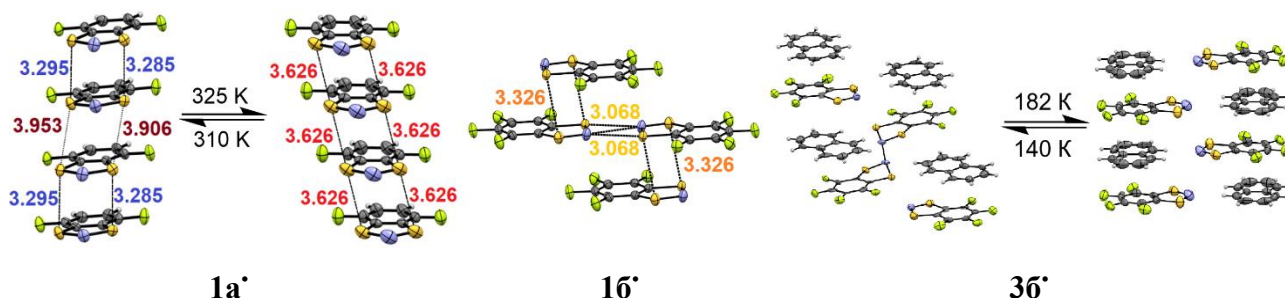
⁵Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск 630090, пр. Лаврентьева 3.

1,3,2-Бензодитиазолилы – радикалы Вольмерсхойзера – перспективны в органическом материаловедении в качестве магнитно-бистабильных материалов. В достижении этого свойства могут помочь фторирование и комплексообразование.



Восстановлением солей **1a,b⁺Cl⁻** с последующей сокристаллизацией с TCNQ получены ковалентные аддукты **2a,b**, их термоллиз в вакууме позволил генерировать радикалы **1a,b[•]** (**16[•]** недоступен иными методами). Реакцией радикала **16[•]** с нафталином получен комплекс **36[•]**.

Для радикала **1a[•]** и комплекса **36[•]** наблюдается магнитная бистабильность в диапазонах 310-325 К и 140-180 К, для радикала **16[•]** - необратимая аморфизация кристаллической фазы.



СИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОКСИДОВ ПОСРЕДСТВОМ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ СВЯЗИ C(sp³)-H

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

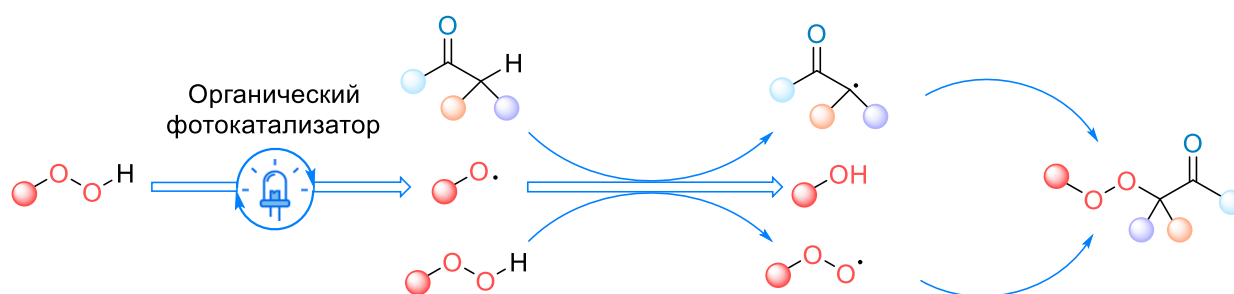
¹Институт органической химии Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

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

E-mail: VarfolomeevMatvey@yandex.ru

Органические пероксиды находят применение в современном органическом синтезе в качестве окислителей, и в химической промышленности как инициаторы полимеризации. Также представители этого класса проявляют различные виды биологической активности: противомаларийную, противоопухолевую, антигельминтную, противовирусную и противомикробную. Несмотря на широкую востребованность данного класса соединений, многие представители остаются труднодоступными. В связи с этим разработка новых эффективных и селективных методов синтеза пероксидов остается актуальной задачей.

Один из подходов к синтезу органических пероксидов основан на превращениях с участием пероксильных радикалов, таких как их рекомбинация с C-центрированными радикалами или присоединения по кратным связям. Генерация пероксильных радикалов чаще всего осуществляется под действием ультрафиолетового излучения, солей металлов переменной валентности или гипервалентного йода и его соединений. В качестве «зеленой» альтернативы, позволяющей снизить количество отходов, нами предложен прямой фотокаталитический подход, позволяющий генерировать пероксильные радикалы при помощи органических красителей под действием видимого света.



Был обнаружен подход к синтезу органических пероксидов, основанный на фотокаталитической активации связи C–H в соединениях, содержащих активный метиленовый фрагмент. В механизме реакции участвуют три типа радикалов: C-центрированные, образованные в результате C–H активации, а также алкоксильные и пероксильные, образованные из гидропероксида.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FFZZ-2024-0001).

РЕАКЦИИ АНИОН-РАДИКАЛОВ С ГИДРИДАМИ: КОНЦЕПЦИЯ, ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И МЕХАНИЗМ

В. А. Вильман,¹ П. Г. Шангин,¹ Б. К. Чабука,² А. В. Лалов,¹ Д. А. Величко,¹

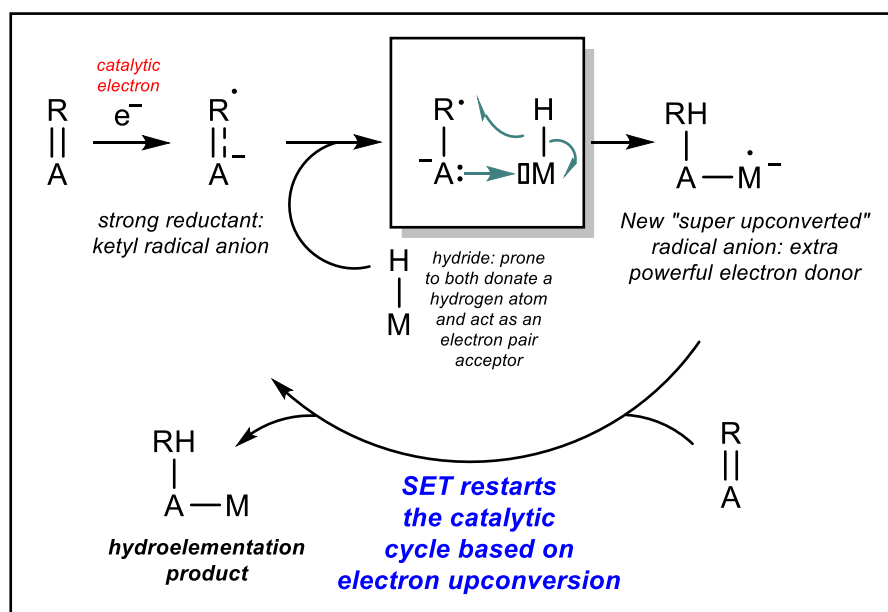
М. Е. Миняев,¹ М. П. Егоров,¹ М. А. Сыроешкин,¹ А. В. Алабугин²

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

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: group14@ioc.ac.ru

² Университет штата Флорида, Таллахасси, Соединенные Штаты Америки

Несмотря на огромное разнообразие реакций анион-радикалов (продуктов одноэлектронного восстановления нейтральных молекул) с донорами протонов, реакции анион-радикалов с гидридами до сих пор не изучались. В рамках данной работы нами были изучены реакции кетильных анион-радикалов с двумя типами гидридов главных подгрупп – производными В-Н и Si-H (пинаколбораном и дифенилсиланом). Показано, что данные анион-радикалы эффективно вступают в реакции гидроэлементации (т.е. присоединения E–H (E = В, Si) к ненасыщенному фрагменту) с образованием связей C–E и O–H.



При этом анион-радикал взаимодействует с гидридом как в качестве основания Льюиса, так и в качестве акцептора атома водорода из связи М-Н гидрида. Важно, что образующийся анион-радикал продукта гидроэлементации является значительно более сильным донором электронов, чем исходный анион-радикал субстрата. Это обеспечивает перенос электронов от анион-радикала продукта к нейтральным молекулам субстрата, развивая цепь одноэлектронного переноса и достигая эффективной величины ТОН превышающим 140.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 25-13-00467.

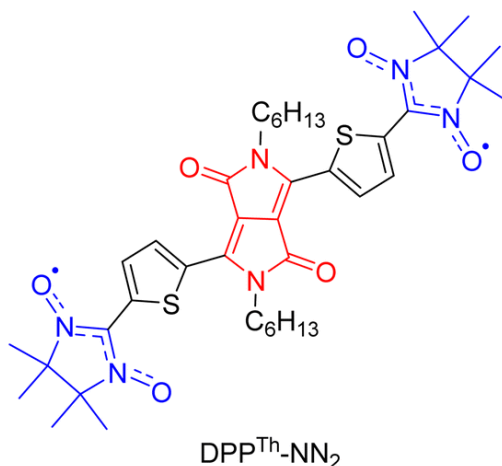
ПРИМЕНЕНИЯ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ К ОПИСАНИЮ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ОРГАНИЧЕСКИХ РАДИКАЛОВ И ПОЛИРАДИКАЛОВ

Д. Е. Горбунов, Н. П. Грицан, А. А. Дмитриев, Е. В. Третьяков

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Органические радикалы интересны как строительные блоки новых материалов, имеющих широкий спектр потенциальных применений в спинтронике, молекулярном магнетизме, квантовых вычислениях и т. д. Однако для направленного изменения свойств радикальных и полирадикальных систем, таких как мультиплетность основного состояния и обменные параметры (как меж-, так и внутримолекулярные), необходимо детальное понимание микроскопических квантовых свойств, которое может предложить современная квантовая химия.



Для радикала **DPPTh-NN₂**, методами SA-CASSCF(14,12) и NEVPT2 рассчитаны внутримолекулярные обменные взаимодействия как для пары низколежащих спиновых состояний, так и для фотовозбуждённых состояний. Для триплетных состояний радикала также были рассчитаны в рамках подхода QDPT параметры расщепления в нулевом поле, необходимые для интерпретации времяразрешённых спектров ЭПР.

В докладе также будут рассмотрены применения квантовой химии к объяснению молекулярной упаковки и магнитных свойств кристаллов радикалов Блаттера и к определению внутримолекулярных обменных взаимодействий в новых органических полирадикалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект #22-13-00077).

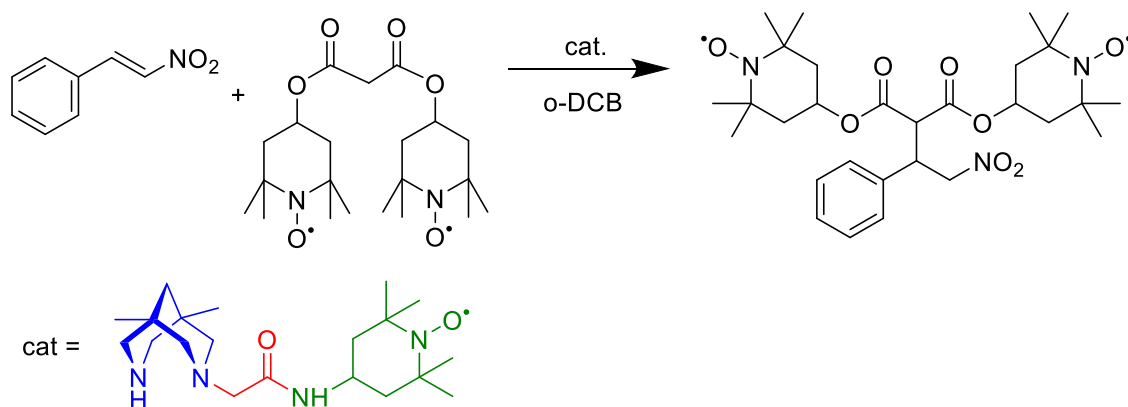
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СПИН-МЕЧЕННЫХ РЕАГЕНТОВ И КАТАЛИЗАТОРОВ

А. М. Закиров, Г. Д. Чистяков, А. В. Медведько, Е. В. Третьяков, С. З. Вацадзе

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Биспидин (3,7-диазацикло[3.3.1]нонан) и его производные проявляют каталитическую активность как в органокатализе, так и в металлокомплексном катализе [1-3]. Поскольку механизм каталитических реакций с участием биспидинов зачастую неизвестен, интерес представляет установление деталей механизмов реакций, катализируемых производными биспидина. Для этого предлагается внедрение спиновой метки как в компоненты исследуемых реакций, так и непосредственно в катализатор с дальнейшим проведением ЭПР-мониторинга соответствующих каталитических процессов.



В докладе рассмотрены синтез и установление строения спин-меченых моно- и бирадикалов и вопросы использования спиновых меток для исследования механизмов реакции присоединения по Михаэлю и реакции Анри.

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

Список литературы:

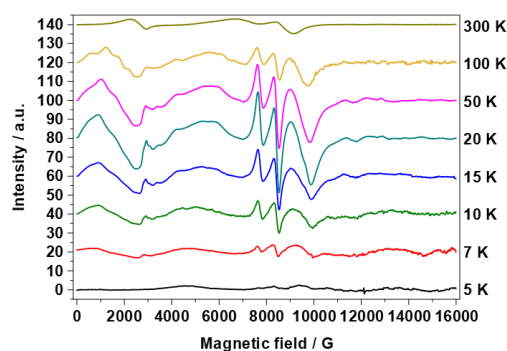
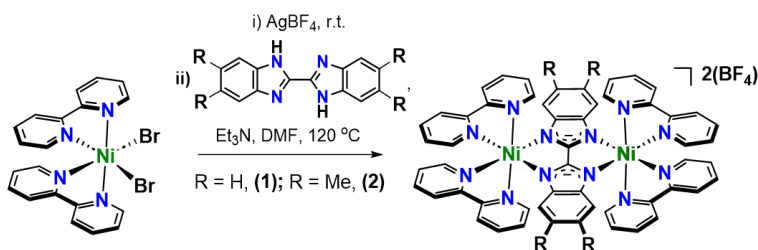
1. Можайцев, Е. С.; Пономарев, К. Ю.; Патрушева, О. С.; Медведько, А. В.; Далингер, А. И.; Рогачев, А. Д.; Комарова, Н. И.; Корчагина, Д.В.; Суслов, Е.В.; Волчо, К.П.; Салахутдинов, Н.Ф.; Вацадзе, С.З. *Журн. орган. химии*. **2020**, 56, 1768.
2. Dalinger, A.I.; Mamedova, S.F.; Burykina, J.V.; Pentsak, E.O.; Vatsadze, S.Z. *Chemistry*, **2024**, 6, 387.
3. Ермаков, М.О.; Медведько, А.В.; Закиров, А.М.; Третьяков, Е.В.; Вацадзе, С.З. *Изв. АН. Сер. хим.*, **2025**, 74, 2026.

2,2'-БИБЕНЗИМИДАЗОЛЫ И БИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НИКЕЛЯ (II) НА ИХ ОСНОВЕ: СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

А. А. Кагилев, З. Н. Гафуров, В. И. Морозов, Д. Г. Яхваров

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

Свойства 2,2'-бибензимидазола и его производных изучены в научной литературе относительно мало, несмотря на их большой потенциал применения в различных областях медицины, биологии и гомогенного катализа. Исследования электрохимических свойств 2,2'-бибензимидазола (bbim) и его производных показали, что их электровосстановление приводит к образованию стабильных 2,2'-бибензимидазолилиденовым анион-радикальным соединений, что делает интересными данный тип лигандов с точки зрения координационной химии [1]. В данной работе представлены новые биядерные комплексы никеля (II) с 2,2'-бипиридином (bpy) на основе 2,2'-бибензимидазолиевых мостиковых фрагментов $[\text{Ni}_2(\mu\text{-bbim})(\text{bpy})_4][(\text{BF}_4)_2]$ (**1**) и $[\text{Ni}_2(\mu\text{-Me}_4\text{-bbim})(\text{bpy})_4][(\text{BF}_4)_2]$ (**2**), где $\text{Me}_4\text{-bbim}$ – 5,5',6,6'-тетраметил-2,2'-бибензимидазол, которые были охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа, а электрохимические свойства были изучены методами циклической вольтамперометрии и ЭПР-спектроскопии. Методом ЭПР-спектроскопии при разной температуре обнаружено наличие обменного взаимодействия между двумя металлическими центрами, а дополнительные данные по магнитометрии свидетельствуют об антиферромагнитном характере этих взаимодействий [2].



Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

Список литературы:

1. Kagilev, A.A.; Morozov, V.I.; Zueva, E.M.; Gafurov, Z.N.; Mikhailov I.K.; Kantyukov, A.O.; Sakhapov, I.F.; Zhukova, N.A.; Kadyrova M.S.; Mamedov, V.A.; Yakhvarov, D.G. *J. Electroanal. Chem.* **2022**, 921, 116669.
2. Kagilev, A.A.; Gafurov, Z.N.; Evdokimov, A.S.; Sakhapov, I.F.; Dobrynin, A.B.; Morozov, V.I.; Zaripov, R.B.; Zueva, E.M.; Bogomyakov, A.S.; Kantyukov, A.O.; Zhukova, N.A.; Sinyashin, O.G.; Mamedov, V.A.; Yakhvarov, D.G. *Inorg. Chim. Acta.* **2025**, 579, 122555.

ГЕНЕРАЦИЯ РАДИКАЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СВЕТА: МЕХАНИЗМ И ОСОБЕННОСТИ ФОТОЛИЗА АЛКИЛВЕРДАЗИЛОВ

Е. С. Ковальская¹, А. Е. Курцевич², Д. Е. Воткина¹, Р. Р. Валиев¹,

П. С. Постников¹, П. В. Петунин¹

¹*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30. E-mail: esk42@tpu.ru*

²*Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36.*

Алкилвердазиловы – соединения, способные к фотоинициируемому гомолизу с образованием N- и C-центрированных радикалов. Благодаря способности к контролируемому высвобождению цитотоксичных радикалов в отсутствие кислорода они демонстрируют значительный потенциал как агенты для кислородонезависимой фотодинамической терапии [1]. Вместе с тем, рациональный дизайн эффективных фотосенсибилизаторов на их основе требует детального понимания механизма гомолиза.

Нами были синтезированы и исследованы две серии алкилвердазилов, различающихся положением хромофора и природой заместителей. Посредством квантово-химических расчетов было показано, что гомолиз протекает через формирование состояния с разделенными зарядами: один электрон располагается в вердазильном фрагменте, другой – в алкильном, формируя синглетный бирадикал, который далее образует два независимых радикала. Также была установлена корреляция между измеренной константой скорости гомолиза и силой осциллятора первого электронного перехода. Это позволяет прогнозировать фотохимическую активность алкилвердазилов уже на стадии расчётов, до синтеза сложных молекул.

Кроме того, выявлено влияние природы и положения функциональных групп на выход радикалов, а также зависимость селективности реакции от мощности облучения. Эти данные позволили определить ключевые факторы, определяющие фотолиз алкилвердазилов. Полученные знания станут надёжной основой для оптимизации их структуры с целью применения в фотодинамической терапии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 24-73-10026, <https://rscf.ru/project/24-73-10026/>.

Список литературы:

1. Votkina D. E. et al. *ChemMedChem*. **2023**. 18. 11. e202300026.

ЛИНЕЙНЫЙ ДИХРОИЗМ В КРИСТАЛЛАХ НИТРОНИЛ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

Ю.А. Колесникова¹, М.К. Шуриков¹, Т.С. Сухих², Д.Е. Горбунов³, Н.П. Грицан³,

П.А. Абрамов^{1,2}, Е.В. Третьяков⁴, В.Ю. Кукушкин⁵, П.В. Петунин¹, П.С. Постников¹

¹Томский Политехнический Университет, 634050 Томск, пр. Ленина 30, e-mail: yak35@tpu.ru

²Институт неорганической химии имени А. В. Николаева СО РАН, 630090, Новосибирск,

Пр. Академика Лаврентьева 3

³Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН, 630090,

г. Новосибирск, ул. Институтская 3

⁴Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, 119991 Москва, Ленинский пр. 47

⁵Санкт-Петербургский государственный университет 199034, Санкт-Петербург,

Университетская наб., д. 7–9

Органические фотофункциональные материалы выходят на передовую в области фотоники и фотоэлектроники. Область применения фотоэффектов в органических кристаллах расширяется благодаря их многогранным межмолекулярным взаимодействиям и способам упаковки. Линейный дихроизм – один из оптических эффектов – анизотропное поглощение линейно поляризованного света, приводящее к окрашиванию в зависимости от ориентации решетки. Исследования дихроизма в основном ограничивались молекулярными системами с закрытой оболочкой, для которых сочетание оптических и магнитных свойств оставалось практически не изученным [1]. При переходе к парамагнитным молекулам, таким как стабильные органические радикалы, возникают особенно интригующие эффекты, в результате совмещения оптических свойств с магнитными характеристиками материи.

Мы представляем первое комплексное исследование природы линейного дихроизма в кристаллах нитронил нитроксильных радикалов, которые демонстрируют значительные перспективы для оптических применений благодаря своей высокой стабильности и кристаллизационным свойствам. Сочетание их магнитных и окислительно-восстановительных свойств с сильным поглощением в видимой области спектра открывает беспрецедентные возможности для сочетания внешних стимулов с оптическими, электрическими и магнитными свойствами, открывая новые горизонты в науке и технике.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 24-73-10026
<https://rscf.ru/en/project/24-73-10026/>.

Список литературы:

1. G. Campillo-Alvarado, R.J. Liu, D.W. Davies, Y. Diao *Cryst. Growth Des.* **2021**, *21*, 3143–3147

СИНТЕЗ N-АРИЛФЕНОТИАЗИНОВ В УСЛОВИЯХ (ФОТО)ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИНДУЦИРОВАНИЯ

А. И. Кононов, С. О. Стрекалова, М. А. Хворова, Р. Р. Мингазов,

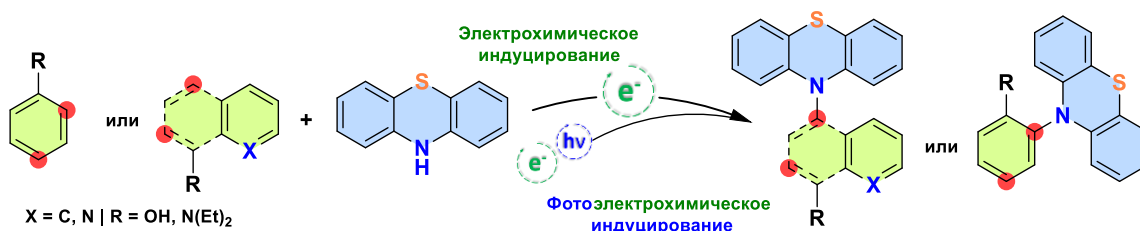
В. И. Морозов, Ю. Г. Будникова

ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН

420088 Казань, ул. Академика Арбузова. E-mail: kononovsnz97@gmail.com

Ароматические и гетероароматические соединения, содержащие фенотиазиновые фрагменты, находят применение в синтезе фотокатализаторов, органических полупроводниковых полимеров и красителей [1]. С другой стороны, производные фенотиазина (PTZ) по-прежнему представляют значительный интерес в медицинской химии благодаря своим фармакологическим свойствам и терапевтическим применениям. Таким образом, поиск новых экологически безопасных и «зелёных» способов введения фенотиазинового фрагмента в органические молекулы, а также синтез новых *N*-арил фенотиазиновых структур и изучение их практических свойств остаются востребованными.

В рамках данной работы разработан эффективный метод электрохимического и фотоэлектрохимического C–H/N–H кросс-сочетания (гетеро)ароматических соединений с фенотиазинами, обеспечивающий синтез широкого ряда *N*-арил фенотиазинов с выходами до 100%. Реакции протекают в мягких условиях без использования внешних окислителей, металлокатализаторов и других добавок.



Тандемное применение фотохимического и электрохимического подхода позволило повысить эффективность реакции и увеличить выход целевых продуктов на 5-15%, что было продемонстрировано на ряде субстратов: парацетамол, сезамол, эвгенол, 6-бром-2-нафтол и 8-гидроксихиолин. Предположительно, синергетический эффект обусловлен образованием высокореакционного интермедиата $PTZ^{\bullet+*}$ с $E_{1/2}^{ox} = 2.27$ В (отн. Ag/Ag^+).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 25-73-00405.

Список литературы:

1. Kononov A.I.; Strekalova S.O.; Budnikova Yu.H. *Eur. J. Org. Chem.* **2025**, 28(21), e202401472.

ФОТОХИМИЧЕСКАЯ АЭРОБНАЯ C-H АКТИВАЦИЯ АЛЬДЕГИДОВ

С. М. Коробков, К. П. Бирин, А. Ю. Цивадзе

Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук

119071, г. Москва, Ленинский просп., д. 31., корп. 4 E-mail: skor42@inbox.ru

Разработка новых методов синтеза амидной связи, а также C-H активация органических молекул относятся к актуальным направлениям развития современной химии [1]. Известно, что ароматические альдегиды могут окисляться до карбоновых кислот, при этом предполагается, что данный процесс протекает через образование ацильного радикала [2]. В этом исследовании предпринята попытка перехватить образующийся радикал для получения новых синтетически ценных продуктов. (Схема 1).

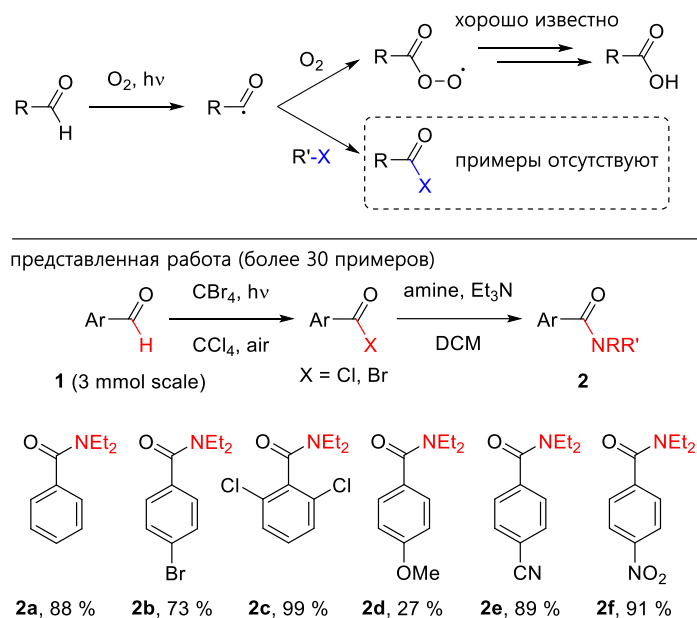


Схема 1. Основные результаты работы; выходы указаны после хроматографической очистки.

В результате работы были подобраны условия реакции превращения ароматических альдегидов в амиды. Универсальность метода была продемонстрирована на серии производных бензальдегида с использованием аминов различной природы. Все полученные вещества были охарактеризованы с использованием спектроскопии ЯМР.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Список литературы:

1. *Green Chem.* **2018**, 20, 5082.
2. *Nat. Commun.* **2014**, 5, 3332.

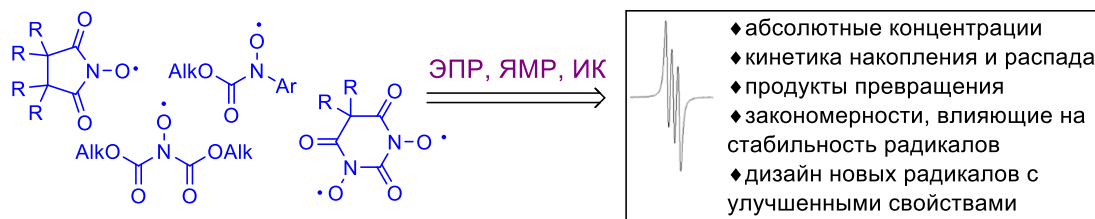
ПОГРУЖЕНИЕ В МИР N-ОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ С ЯМР, ЭПР И ИК МОНИТОРИНГОМ

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.lopateva@ioc.ac.ru

N-оксильные радикалы, сгенерированные из N-гидроксиамидов и N-гидроксиминов, занимают особое место по соотношению стабильности и реакционной способности. С одной стороны, они достаточно стабильны, чтобы их было возможно наблюдать в растворе напрямую методом ЭПР. С другой стороны, они являются выдающимися акцепторами атома водорода от $C(sp^3)$ -H связей, а также способны присоединяться к кратным связям $C=C$ и $C=$ гетероатом. Такое сочетание свойств делает их место в радикальной химии совершенно особенным. В связи с этим большой интерес сейчас привлекает направленный синтез N-гидроксисоединений с заданными свойствами, для чего важны данные о стабильности и реакционной способности N-оксильных радикалов, анализируемые в том числе при помощи искусственного интеллекта и машинного обучения. [1].



Целью нашей работы является изучение амид-N-оксильных и имид-N-оксильных радикалов в реальных, максимально приближенных к применяемых в органическом синтезе условиях [2,3]. С использованием количественного ЭПР, ЯМР и ИК мониторинга определены закономерности накопления и превращений ряда N-оксильных радикалов. Показано, что фталимид-N-оксильный радикал в высоких концентрациях, особенно в присутствии оснований, превращается в бис(фталимидил)фталат, в то время как для имид-N-оксильных радикалов, содержащих объемные заместители, такой путь распада нехарактерен.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 24-13-00439

Список литературы:

1. Yang, C., Wild, T., Rakova, Y., et.al. *ACS Cent. Sci.* **2025**, *11*, 592.
2. Subbotina, I. R., Lopat'eva, E. R., Krylov, I. B., Terent'ev, A. O. *New J. Chem.*, **2024**, *48*, 18392.
3. Lopat'eva, E. R., Krylov, I. B., Subbotina, I. R., et.al. *ChemCatChem*. **2024**, *20*, e202400793.

СТРУКТУРА–СВОЙСТВА: НЕКОВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАГНЕТИКАХ

Г. В. Романенко

Институт "Международный томографический центр" СО РАН

630090, Новосибирск, ул. Институтская, 3а.

В дизайне молекулярных магнетиков для получения соединений, обладающих кооперативными магнитными свойствами, традиционно используются подходы органической и координационной химии. В таких соединениях парамагнитные металлоцентры связаны лигандами (диа- или парамагнитными) посредством ковалентных/координационных связей. Интерпретация их магнитных свойств базируется преимущественно на анализе обменных каналов с сильными обменными взаимодействиями. В большинстве случаев ковалентно связанные молекулярные структурные фрагменты (координационные полимеры, одноцепочечные магниты и т. д.) демонстрируют хорошо изученное магнитное поведение.

Использование нековалентных взаимодействий в качестве структурообразующей "силы" является одной из основных проблем [1-3]. Несмотря на то, что в литературе часто отмечается наличие в кристаллических структурах каких-то коротких "межмолекулярных" контактов, но их влияние на характер магнитного поведения образца обычно не учитывается.

В докладе рассмотрены примеры отражения нековалентных взаимодействий в структурах магнитноактивных соединений на проявляемые ими свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№ 23-13-00014).

Список литературы:

1. Atzori M., Serpe A., Deplano P., Schlueter J. A., Mercuri M. L. / Tailoring magnetic properties of molecular materials through non-covalent interactions / *Inorg. Chem. Front.*, **2015**, 2, 108-115 / DOI: 10.1039/C4QI00179F.
2. Mayo R.A., Morgan I.S., Soldatov D.V., Clérac R., Preus K.E. / Heisenberg Spin Chains via Chalcogen Bonding: Noncovalent S $\cdots$ O Contacts Enable Long-Range Magnetic Order / *Inorg. Chem.* **2021**, 60, 11338–11346 / <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c01287>.
3. Kudryavtseva E.N., Nizamov R.R., Tretyakov E.V., Gomila R.M., Frontera A., Dmitriev A.A., Gritsan N.P., Nasyrova D.I., Efimov N.N., Petunin P.V., Postnikov P.S., Romanenko G.V., Kukushkin V.Yu. / Halogen Bonding Promotes Ferromagnetic Exchange in Nitronyl Nitroxide Radicals: Quantitative Analysis / *Mater. Chem. Phys.*, **2025**, 332, 130252 / <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.130252>.

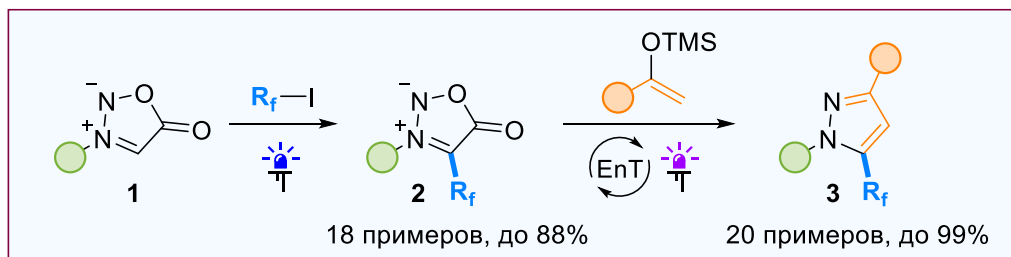
РАДИКАЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ К СИДНОНАМ КАК КЛЮЧ К СИНТЕЗУ СЛОЖНЫХ ПЕРФТОРАЛКИЛЗАМЕЩЁННЫХ ПИРАЗОЛОВ

З. М. Рубанов, Д.С. Колтун, В. В. Левин, А.Д. Дильман.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: zakharruban0v@gmail.com

Известно, что нитроны и азометинимины, помимо реакций циклоприсоединения также являются активными акцепторами радикалов. Однако в ходе реакций с радикалами они утрачивают свою дипольную структуру, что приводит к невозможности провести последовательно реакции радикальной функционализации и циклоприсоединения. В рамках нашей последней работы [1] удалось провести присоединение перфторалкильных радикалов к сиднонам **1** с сохранением их дипольной структуры. Также был разработан мягкий способ активации полученных продуктов **2** для проведения реакций циклоприсоединения с различными дипольофилами под действием видимого света. Представленная последовательность превращений позволяет получать 5-перфторалкил замещенные пиразолы **3** с высокими выходами и полным региоконтролем.



На стадии фторалкилирования радикал генерируется из перфторалкилйодидов под действием синего света без использования фотокатализатора, путем гомолиза комплекса с галогеновой связью. Циклоприсоединение же происходит благодаря переносу энергии от возбужденного фиолетовым светом тиоксанта к сиднону **2**. Обе стадии хорошо масштабируются, а также могут быть проведены в *one-pot* варианте.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2024-531).

Список литературы:

1. Rubanov, Z.M.; Koltun, D. S.; Levin V.V., Dilman A.D. *Org. Lett.* **2025**, Article ASAP DOI: 10.1021/acs.orglett.5c03398.

ПАРАМАГНИТНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ФУРАЗАНО[3,4-*b*]ПИРАЗИНА И СОЛИ НА ИХ ОСНОВЕ

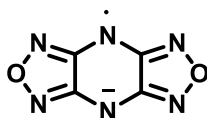
С. Е. Толстикова, Д. Е. Ефанов, В. Е. Ермаков, Г. А. Летягин, К. А. Смирнова, П. А. Чернавин,
Г. В. Романенко, А. С. Богомяков

¹Институт "Международный томографический центр" СО РАН

630090, Новосибирск, ул. Институтская, 3а.

E-mail: tse@tomo.nsc.ru

Стабильные органические радикалы представляют собой уникальный класс соединений и вызывают повышенный интерес исследователей в силу широкого спектра применения. Особое место занимают магнитно-активные соединения, претерпевающие фазовый переход в ферромагнитное состояние. Недавно [1] были представлены первые примеры такого рода соединений на основе бис(фуразано)пиразина в анион-радикальной форме с $T_k = \sim 4$ К, что указало на перспективность использования плоских гетероциклических поликонденсированных систем в качестве ферромагнетиков. Развитие данного направления требует выполнения комплекса задач, включающих синтез функционализированных конденсированных спин-меченых производных фуразано[3,4-*b*]пиразина и построение обменно-связанных систем с ними. В докладе будут представлены синтез, строение и свойства перспективных производных фуразано[3,4-*b*]пиразина и 6-арилтриазоло[4,5-*e*]фуразано[3,4-*b*]пиразина, а также гетерорадикальных солей на их основе.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 25-23-00298.

Список литературы:

1. Ovcharenko, V. I. et al., Mend. Comm, **2021**, 31, 784.

ФЕРРОЦЕНСОДЕРЖАЩИЕ ОСНОВАНИЯ ШИФФА И ИХ ОЛОВО (IV) КОМПЛЕКСЫ С ДВУМЯ НЕСОПРЯЖЕННЫМИ РЕДОКС-АКТИВНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ

В. Ю. Прошутинская,¹ И. В. Крылова,¹ П. Г. Шангин,¹ В. А. Вильман,¹

М. Е. Миняев,¹ Д. Е. Горбунов,² Н. П. Грицан,² Е. Н. Николаевская,¹

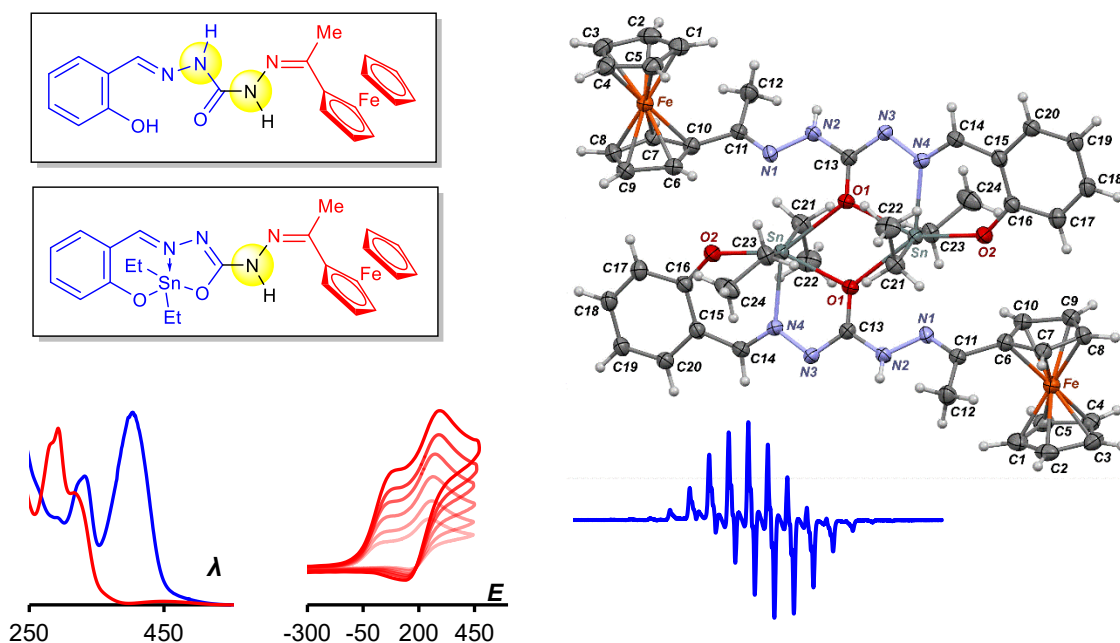
М. П. Егоров,¹ Е. В. Третьяков,¹ М. А. Сыроешкин¹

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

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: lasselanta13@gmail.com

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

В настоящее время продолжает активно развиваться направление исследований в металлоорганической химии связанное с использованием редокс-активных лигандов. Это обусловлено разнообразными практически полезными свойствами таких соединений и материалов на их основе.



В данной работе нами была развита концепция использования в одной молекулярной структуре двух несопряженных редокс-активных фрагментов - ферроцена и основания Шиффа, позволяющего получать комплексы с элементами главной группы, в частности Sn(IV). Будут представлены результаты исследования физико-химических свойств полученных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 25-13-00467.

НИКЕЛЬОРГАНИЧЕСКИЕ СИГМА-КОМПЛЕКСЫ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ.

И. Ф. Сахапов¹, Е. Е. Левина¹, З. Н. Гафуров¹, А. В. Журенок², Е. А. Козлова², Д. Г. Яхваров¹

¹ Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский

научный центр РАН, ул. Академика Арбузова, 8, 420088 Казань, Россия

² Федеральный исследовательский центр, Институт катализа имени Г. К. Борескова

СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 5, 630090, Новосибирск, Россия

E-mail: sakhapovilyas@mail.ru

Одним из ключевых направлений современной химии является разработка новых каталитических систем, отвечающих требованиям устойчивого развития и принципам «зелёной химии». Особое внимание уделяется методам, позволяющим синтезировать функционально значимые соединения — от промышленных химикатов до биологически активных веществ — с минимальным воздействием на окружающую среду, при умеренных условиях и с высокой атомной эффективностью. В этом контексте перспективным представляется использование высокорекреационноспособных никельорганических σ -комплексов для одностадийного синтеза фосфорсодержащих гетероциклов при комнатной температуре. Такой подход открывает доступ к структурам, недоступным традиционными методами, и позволяет эффективно проводить реакции гомо- и кросс-сочетания органических галогенидов с хлорфосфинами и элементарным (белым) фосфором в присутствии переходных металлов, стабилизированных иминными или фосфиновыми лигандами [1].

Параллельно развивается направление, связанное с применением никельсодержащих систем в энергетике. В частности, в настоящей работе предложен инновационный метод создания фотокатализаторов на основе графитоподобного нитрида углерода ($g-C_3N_4$), модифицированного никелем *in situ* с использованием комплекса $[NiBr(Mes)(bpy)]$ ($Mes = 2,4,6$ -триметилфенил, $bpy = 2,2'$ -бипиридин). Такой подход обеспечивает равномерное распределение активных центров и способствует формированию каталитически активной поверхности. Полученный материал демонстрирует высокую эффективность в фотокаталитическом выделении водорода под действием видимого света ($\lambda = 410$ нм), превосходя по активности традиционно синтезированный $Ni/g-C_3N_4$ более чем в 5 раз. Результаты подтверждают, что разработанный фотокатализатор может стать экономически выгодной и экологически безопасной альтернативой платиносодержащим системам в технологиях производства «зелёного» водорода — одного из ключевых векторов энергетического перехода будущего. [2]

Работа поддержана грантом Министерства науки и высшего образования РФ на проведение крупных научных проектов по приоритетным направлениям научно-технологического развития (проект № 075-15-2024-646).

Список литературы:

1. Sakhapov, I.F.; Zagidullin, A.A.; Gafurov, Z.N.; et al. New Journal of Chemistry, **2024**, 48(4), 1559-1566.
2. Sakhapov I.F., Zhurenok A.V., Gafurov Z.N., Kozlova E.A., Yakhvarov D.G., et al. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2025**, 152, 150125.

СЕЛЕКТИВНАЯ С-Н ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ УГЛЕВОДОВ

Е. В. Степанова¹, И. А. Дорошенко¹, А. И. Шацкий², М. Д. Кэркэс³

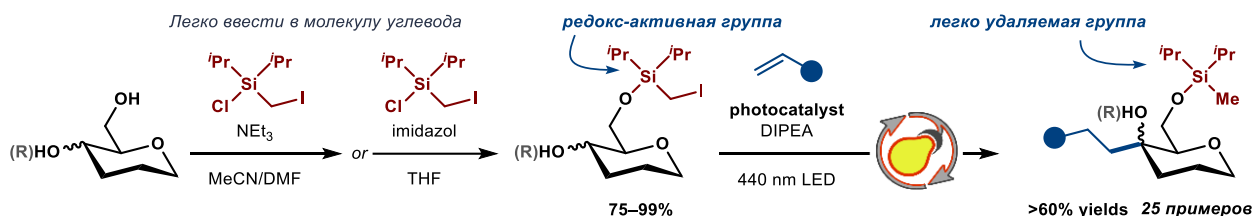
¹Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, проспект Ленина, дом 30.

²Линчёпингский университет, Швеция, SE-581 83, г. Линчёпинг

³Королевский технологический университет (КТН), Швеция, SE-100 44 г. Стокгольм,

Техникринген, дом 30. E-mail: eline@tpu.ru

Редкие С-алкилированные углеводы — распространённые бактериальные метаболиты, труднодоступны для синтеза: ранее их получали исключительно многостадийными методами. Современные фоторедокс-методы могут упростить доступ к таким производным, однако не обеспечивают достаточного контроля регио- и стереоселективности С-функционализации.[1] В работе предложен подход с использованием «бесследовой» редокс-активной удалённой группы, при помощи которой можно проводить полностью региоселективную С4-функционализацию незащищённых пиранозидов посредством внутримолекулярного переноса атома водорода, при этом стереоселективность формирования связи С–С определяется аномерной конфигурацией субстрата. Силильная редокс-активная группа легко присоединяется к первичной ОН-группе субстрата и активируется в мягких фоторедокс-каталитических условиях, а в ходе реакции трансформируется в триалкилсилильную защитную группу, легко удаляемую в мягких условиях.



Благодарности

Грант Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 075-03-2025-439/2.

Список литературы:

1. Shatskiy, A., Stepanova, E.V., Kärkäs, M.D. *Nat. Rev. Chem.* **2022**, 6(11), 782-805.
2. Stepanova E.V., Shatskiy, A., Doroshenko, I., Dinér, P., Kärkäs, M.D. *Angew. Chem.* **2025** 137(19): e202424455.

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

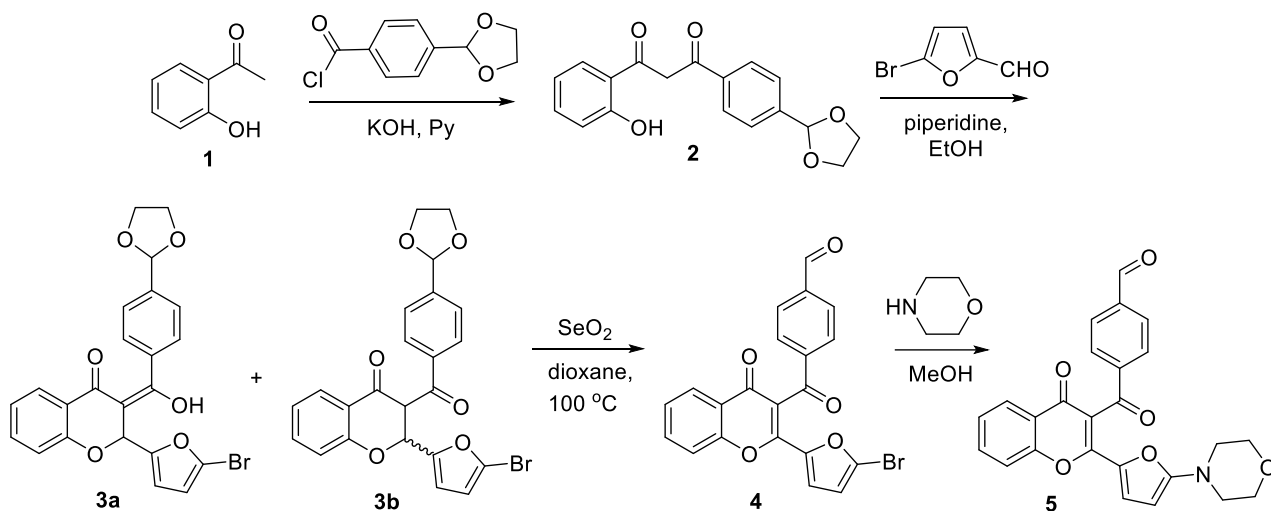
СИНТЕЗ 3-АЦИЛ-2-ФУРАНИЛХРОМОНОВ, СОДЕРЖАЩИХ НЕСОПРЯЖЕННЫЕ НИТРОКСИЛЫ В АЦИЛЬНОЙ ЧАСТИ МОЛЕКУЛЫ

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

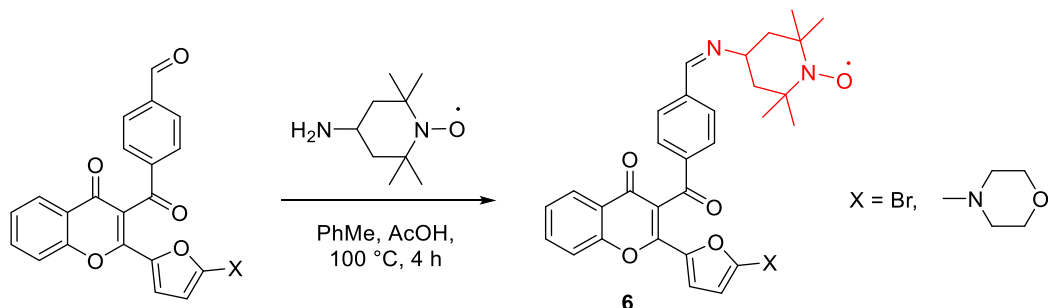
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Одним из перспективных направлений интенсивно развивающейся химии радикалов является дизайн систем, в состав которых входит парамагнитная группа и флуорофорный фрагмент. Известно, что 3-ацил-2-фуранилхромоны способны фотоперегруппировываться под действием УФ облучения в флуоресцирующие продукты. Нами проведён синтез формильных производных **4** и **5** с различными заместителями в фурановом цикле.



Взаимодействием формильных производных **4** и **5** с 4-амино-ТЕМПО получены спин-меченные хромоны **6**, содержащие несопряженные нитроксильные радикалы в ацильной части молекулы, изучено их строение и физико-химические свойства [1].



Список литературы:

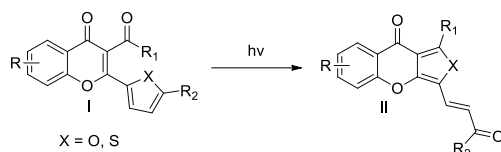
1. Agliulin, K. V.; Stepanov, A. V.; Yarovenko, V. N.; Krayushkin, M. M. et al. *Mendeleev Commun.* **2024**, 34, 828.

ФОТОИЗОМЕРИЗАЦИЯ ГИБРИДНЫХ 3-АЦИЛ-2-ФУРАНИЛХРОМОНОВ, СОДЕРЖАЩИХ СОПРЯЖЕННЫЕ И НЕСОПРЯЖЕННЫЕ НИТРОНИЛНИТРОКСИДНЫЕ РАДИКАЛЫ В АЦИЛЬНОЙ ЧАСТИ МОЛЕКУЛЫ

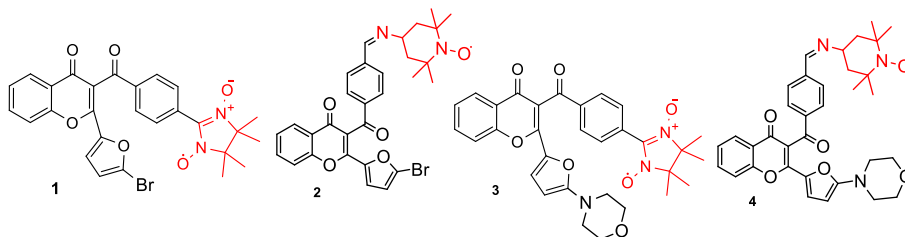
А. О. Айт, К. В. Аглиулин, А. В. Степанов, В. Н. Яровенко, М. М. Краюшкин, Е. В. Третьяков

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

Ранее мы синтезировали 3-ацил-2-фуранилхромоны **I**, которые под действием УФ облучения необратимо перегруппировываются во флуоресцирующие продукты **II**.



Эти соединения были использованы нами [1] для разработки архивной оптической памяти. С целью создания гибридных продуктов, способных реагировать как на УФ-облучение, так и на магнитное воздействие, нами синтезирована серия хромонов **1-4**.



Установлено, что все полученные хромоны под действием УФ-света подвергаются фотоизомеризации с образованием люминесцирующих фотоизомеров. Интенсивность флуоресценции последних зависит как от заместителей в фурановом цикле, так и от типа нитроксидов и характера их присоединения к ароматическому ядру. Флуоресценция фотоизомеров хромонов **1** и **2** с атомами брома выше, чем у таковых для хромонов **3** и **4** с морфолиновыми заместителями. В то же время сдвиг Стокса больше у морфолиновых производных бензопирана **3** и **4**, чем у веществ **1** и **2**. Особенности флуоресценции указанных фотоизомеров связаны с их пространственной структурой, анализ которой методами молекулярного моделирования позволит проводить направленный синтез хромонов с требуемыми спектральными характеристиками.

Список литературы:

1. V. A. Barachevsky, O. I. Kobeleva, A. O. Ayt, A. M. Gorelik, T. M. Valova, M. M. Krayushkin, V. N. Yarovenko, K. S. Levchenko, V. V. Kiyko, G. T. Vasilyuk, *Opt. Mater.*, 2013, **35**, 1805; DOI: 10.1016/j.optmat.2013.03.005.

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ СТРАТЕГИЯ СИНТЕЗА ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОТИОФЕНА

Д. М. Андреев^{1,2}, Н. С. Шлапаков², В. П. Анаников²

¹ Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова, 119991, Москва, ул.

Ленинские горы, 1, стр. 3

² Институт Органической Химии им. Н. Д. Зелинского, 119991, Москва, Ленинский

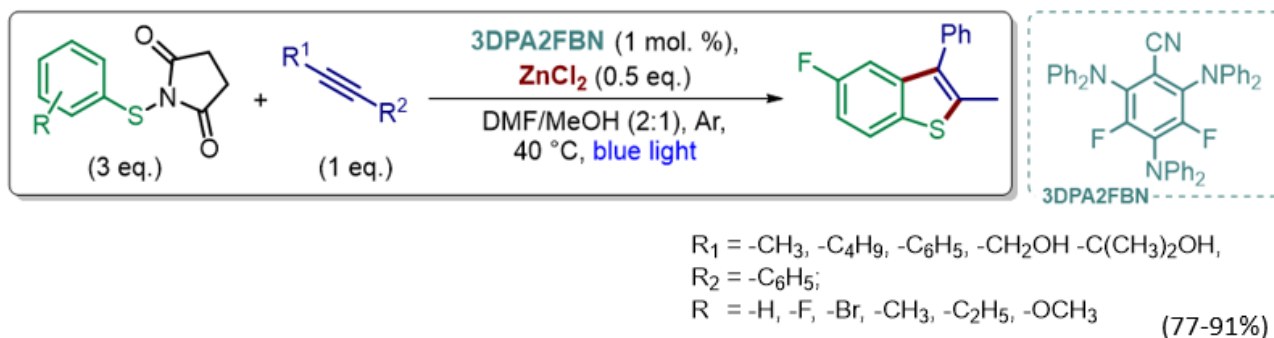
проспект, 47

E-mail: dm.andreev@ioc.ac.ru

В настоящее время производные бензотиофена пользуются высоким спросом в качестве лекарственных препаратов, полупроводников, пигментов и красителей [1]. Однако большинство известных методик синтеза бензотиофена и его производных осложнены множеством проблем: низкие выходы продуктов реакций, необходимые дорогостоящие металл-содержащие катализаторы для осуществления превращений, жесткие условия проведения синтезов и пр. [2].

Нами разрабатывается новый способ получения производных бензотиофена из соответствующих тиофенолсукцинимидов и алкинов при помощи фотокатализа (схема 1). Преимущество данной работы в том, что, помимо устранения вышеперечисленных трудностей, удастся решить проблему синтеза 2,3-дизамещенных производных бензотиофена, содержащих электронодонорные группы.

Схема 1. Реакция получения производных бензотиофена



Список литературы:

1. Z. Qin, I. Kastrati, R. E. P. Chandrasena, H. Liu, P. Yao, P. A. Petukhov, J. L. Bolton and G. R. J. Thatcher, *Med. Chem.*, **2007**, 50, 2682.
2. M. Kuhn, F. C. Falk, J. Paradies, *Org. Lett.*, **2011**, 13, 4100-4103.

СИНТЕЗ ω -ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ИЗ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИКЛОАЛКАНОНОВ

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

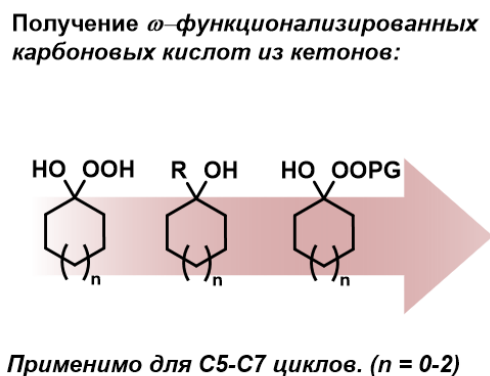
¹Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

²Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
ВХК РАН, Москва, Россия. E-mail: aretinskayakarina@bk.ru

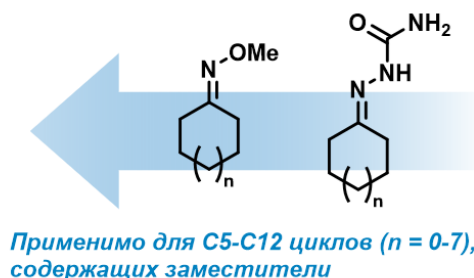
Удаленно-функционализированные соединения широко используются в качестве прекурсоров в синтезе биологически- и поверхностно-активных веществ, что актуализирует разработку селективных методов их синтеза из доступного сырья. Перспективными предшественниками удаленно-функционализированных соединений являются алкоксильные радикалы, способные претерпевать β -фрагментацию с образованием C-центрированных радикалов.

В качестве исходных соединений для генерации алкоксильных радикалов зачастую используются алкил нитриты, спирты или органические пероксиды различного строения. К существенным недостаткам известных подходов можно отнести образование побочных радикалов, необходимость использования сильных окислителей, а также труднодоступность большинства самих исходных соединений.

Получение ω -функционализированных карбоновых кислот из кетонов:



Получение ω -функционализированных сложных эфиров из семикарбазонов, эфиров оксимов:



В настоящей работе представлена двухстадийная стратегия получения востребованных ω -функционализированных сложных эфиров, основанная на синтезе алкоксигидропероксидов и их превращениях под действием солей металлов переменной валентности. В отличие от ранее описанных методов, представленный подход позволяет синтезировать удаленно-функционализированные продукты из простых производных карбонильных соединений, избегая выделения труднодоступных гидропероксидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 24-43-00111).

ГИДРОПЕРОКСИДЫ В СИНТЕЗЕ ω -ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

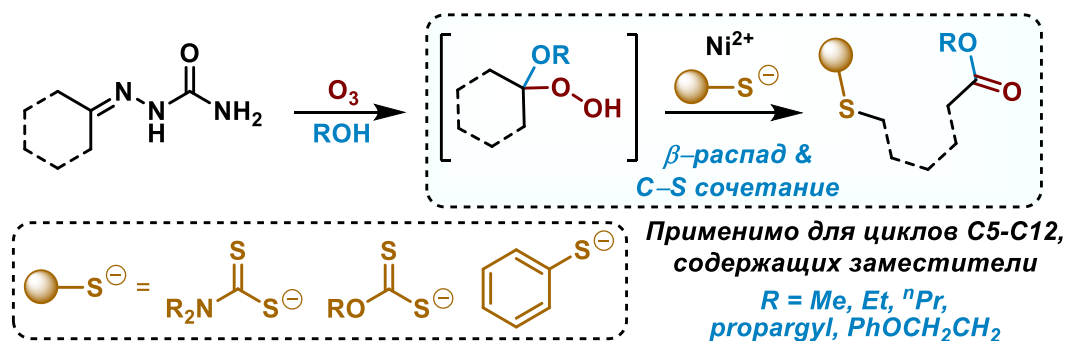
Р. А. Будехин, Д. И. Фоменков, И. А. Ярёмченко, А. О. Терентьев

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Катализируемое переходными металлами (Fe, Cu) расщепление O–O связи в органических пероксидах служит эффективным инструментом для генерации углерод-центрированных радикалов [1]. Способность генерируемых радикальных частиц вступать в реакции с широким спектром реагентов определяет универсальность метода для направленного синтеза функционализированных соединений.

В настоящем исследовании представлена открытая нами реакция органических пероксидов с серосодержащими комплексами никеля, приводящая к формированию связи C–S [2]. Установлено, что алициклические алкоксигидропероксиды (полученные путем озонлиза семикарбазонов) в присутствии дитиокарбаматов или ксантогенатов никеля претерпевают расщепление C–C связи с образованием углерод-центрированных радикалов, что в конечном итоге приводит к получению ω -тиофункционализированных соединений.



Комбинация озонлиза семикарбазонов и обнаруженной реакции C–S-сочетания предоставляет прямой доступ к разнообразным ω -дитиокарбамидовым и ω -ксантиловым эфирам, позволяя варьировать в них длину углеродной цепи (C_5 – C_{12}), алкоксильные и серосодержащие фрагменты за один синтетический шаг.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 24-43-00111).

Список литературы:

1. Dworkin J. H.; Dehnert B. W.; Kwon O. *Trends Chem.* **2023**. 5. 174.
2. Fomenkov D. I.; Budekhin R. A.; Mulina O. M.; Komarova O. A.; Doronin M. M., Belyakova Y. Y.; He L.-N.; Yaremenko I. A.; Terent'ev A. O. *Eur. J. Org. Chem.* **2025**. 28. e202401198.

АЗОБЕНЗОЛ-ЗАМЕЩЕННЫЙ НИТРОНИЛНИТРОКСИЛ, ПРОЯВЛЯЮЩИЙ ОБРАТИМУЮ ФОТОИЗОМЕРИЗАЦИЮ

Д. Бурдина^{1,2}, К. Марюнина^{1,2}, Г. Романенко¹, Г. Летягин^{1,2},

К. Смирнова^{1,2}, А. Богомяков^{1,2}, Ю. Центалович¹

¹Институт "Международный томографический центр" СО РАН,

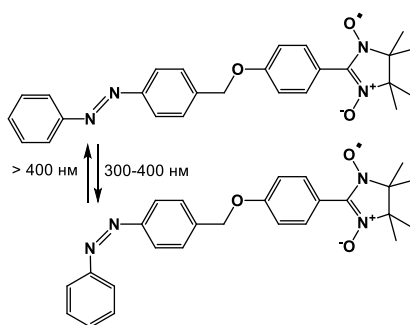
630090, Новосибирск, ул. Институтская, 3а. E-mail: daria.n@tomo.nsc.ru

²Новосибирский государственный университет,

630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 1.

2-Имидазолиновые нитроксильные радикалы широко применяются в дизайне различных магнитно-активных соединений [1]. Введение в молекулярную структуру нитроксильных специфических заместителей создает возможности для расширения спектра их функциональных свойств (электрохимической активности [2], разнообразных откликов при облучении [3, 4]). Фотоиндуцированная *цис-транс* изомеризация азобензольного фрагмента сопровождается существенными изменениями молекулярного строения и кристаллической упаковки нитроксильных радикалов и, соответственно, спектральных и магнитных характеристик [4].

Нами был разработан синтез 2-(4-(4-(фенилазо)бензил)фенокси)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила, исследованы его структура и магнитные свойства. Было установлено, что данный нитронилнитроксил проявляет обратимую *цис-транс* фотоизомеризацию в растворе.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект №23-13-00014).

Список литературы:

1. Tretyakov, E. V.; Ovcharenko, V. I.; Terent'ev, A. O.; Krylov, I. B.; Magdesieva, T. V.; Mazhukin, D. G. and Gritsan N. P. *Russ. Chem. Rev.* **2022**, *91*, RCR5025.
2. Jürgens, O.; Vidal-Gancedo, J.; Rovira, C.; Wurst, K.; Sporer, C.; Bildstein, B.; Schottenberger, H.; Jaitner, P. and Veciana, J. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4547–4558.
3. Tretyakov, E.V.; Plyusnin, V.F.; Suvorova, A.O.; Larionov, S.V.; Popov, S.A.; Antonova, O.V.; Zueva, E.M.; Stass, D.V.; Bogomyakov, A.S.; Romanenko, G.V.; Ovcharenko, V.I. *J. Lumin.* **2014**, *148*, 33–38.
4. Hamachi, K.; Matsuda, K.; Itoh, T.; Iwamura, H. *Bull. Chem. Soc Jpn.* **1998**, *71*, 2937-2943.

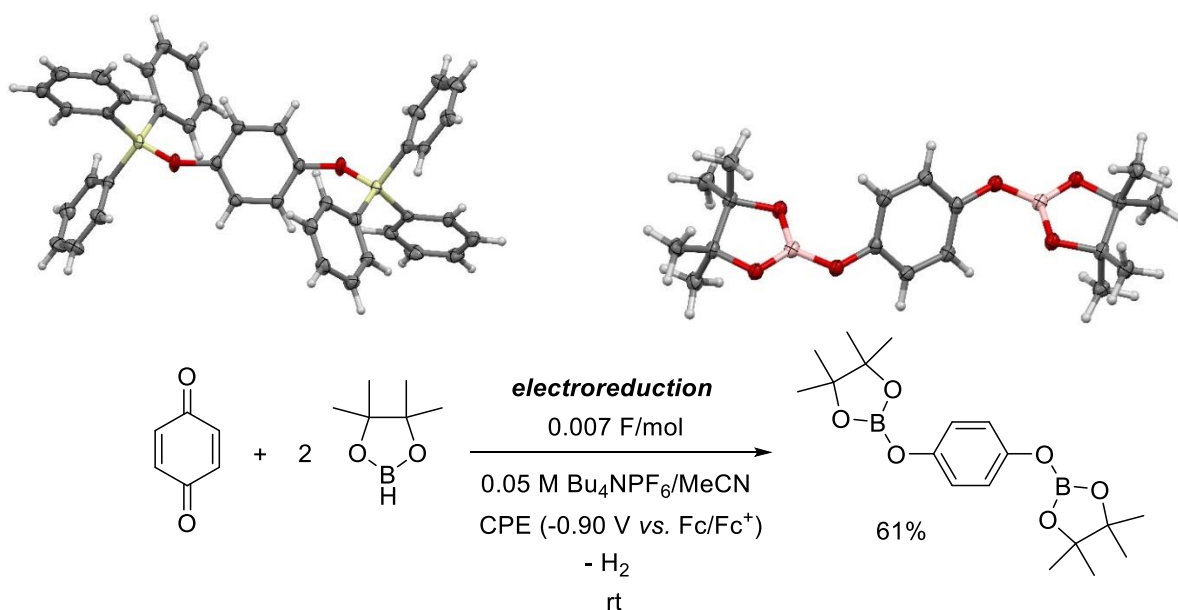
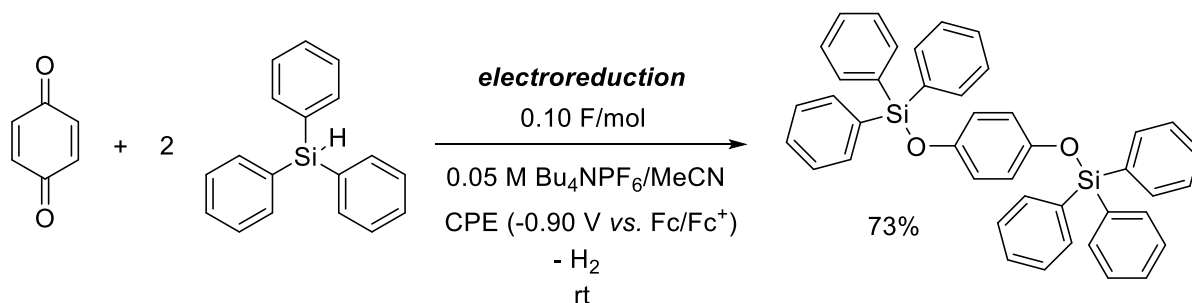
ЭЛЕКТРОИНИЦИИРУЕМОЕ БОРИЛИРОВАНИЕ 1,4-БЕНЗОХИНОНА БОРАНАМИ И СИЛАНАМИ

Д. А. Величко, В. А. Вильман, П. Г. Шангин, М. П. Егоров, М.А. Сыроешкин

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Функционализация карбонильных соединений путем их борилирования и силилирования является актуальной и интенсивно развивающейся областью современной химической науки. Однако известные исследования посвящены преимущественно процессам требующим использования переходных металлов в качестве катализаторов. Кроме того, в качестве субстратов практически не исследованы хиноны.



Нами было обнаружено, что в апротонных условиях при потенциале восстановления 1,4-бензохинона возможно протекание электрокаталитических реакций его борилирования и силилирования под действием боранов и силанов. Продукты были выделены и охарактеризованы основными аналитическими методами, включая РСА.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 25-13-00467.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЕ C–N СОЧЕТАНИЕ ГИДРАЗОНОВ α,β -НЕНАСЫЩЕННЫХ КЕТОНОВ

А. С. Воропаева^{1,2}, О. О. Сегида², С. А. Павельев², А. О. Терентьев²

¹МГУ им. М. В. Ломоносова, Химический ф-т, 19991 Москва, Ленинские горы 1-3,

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

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

Первые электрохимические реакции были проведены ещё на рубеже XVIII и XIX веков и стали толчком для дальнейшего развития этой отрасли. Органический электросинтез уникален высокой вариативностью параметров реакции (плотность тока, потенциал, материал электродов, растворитель, электролит и тип электрохимической ячейки), что позволяет открывать новые пути для получения широкого круга соединений.

Высокий интерес вызывает синтез гетероциклических соединений, представляющих собой ценные вещества для органического синтеза, медицины и сельского хозяйства. Использование электрического тока в качестве окислителя для синтеза гетероциклических соединений позволяет минимизировать количество токсичных реагентов, повысить эффективность и селективность [1].

В данной работе была обнаружена реакция циклизации гидразонов α,β -ненасыщенных кетонов (схема 1). Целью настоящей работы является поиск оптимальных условий и проведение синтеза замещенных пиразолов. Новизна данной работы состоит в протекании данного процесса без участия электрохимического медиатора.

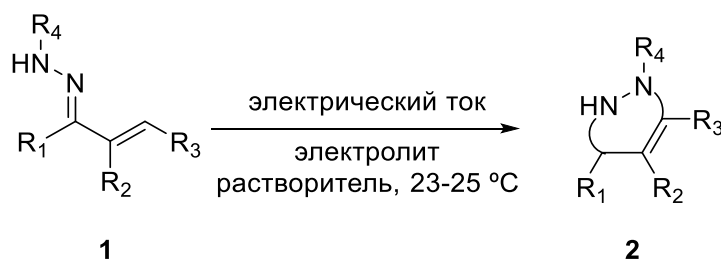


Схема 1. Электрохимическая реакция

1. Garg, S., Sohal, H. S., Malhi, D. S., Kaur, M., Singh, ценнК., Sharma, A., Mutreja, V., Thakur, D., & Kaur, L. (2022). Electrochemical Method: A Green Approach for the Synthesis of Organic Compounds. *Current Organic Chemistry*, 26(10), 899–919.

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ СУЛЬФИДОВ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА С ПРИМЕНЕНИЕМ 9,10-ДИБРОМАНТРАЦЕНА

В. И. Гладылина^{1,2}, В. Г. Меркулов¹, М. Н. Жарков¹

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

119991 Москва, Ленинский просп. 47

²Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

141700, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский переулок, 9

E-mail: mayvera@mail.ru

Окисление органических сульфидов – один из наиболее простых и востребованных подходов к синтезу сульфоксидов и сульфонов в фармацевтике. Таким образом синтезируют омепразол – препарат для лечения язвы желудка, сулиндак – НПВП и другие ценные продукты тонкого органического синтеза. Данное исследование предлагает альтернативный подход к окислению сульфидов: применение 9,10-дибромантрацена (DBA) как фотокатализатора, сверхкритического CO₂ как реакционной среды и молекулярного кислорода как окислителя позволяет эффективно и безопасно осуществлять процесс. В результате работы были определены оптимальные условия процесса, при которых достигаются максимальные конверсии сульфидов с сохранением высокой селективности образования соответствующих сульфоксидов, предложен механизм протекания процесса, а также впервые продемонстрирована высокая эффективность DBA как фотокатализатора для окисления сульфидов в среде ск-CO₂ (Схема).

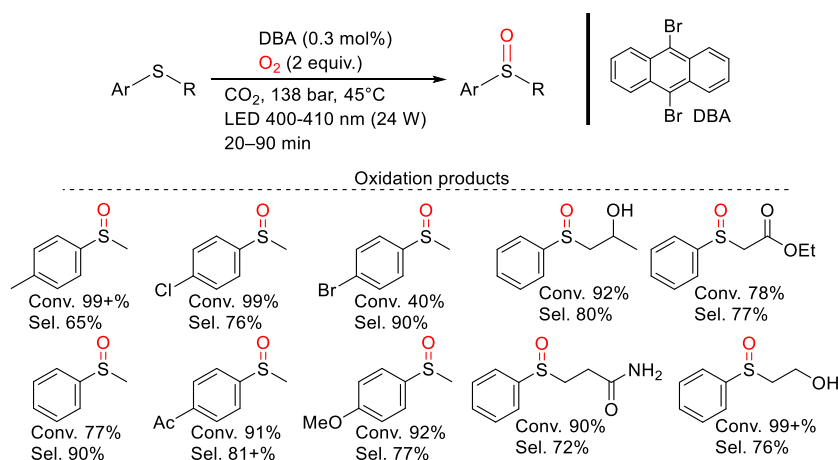


Схема. Фотокаталитическое окисление сульфидов в среде ск-CO₂

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (Проект № 23–73–00071).

СИНТЕЗ CN-ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИСТЕМЫ NH₄SCN/ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ТОК.

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

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

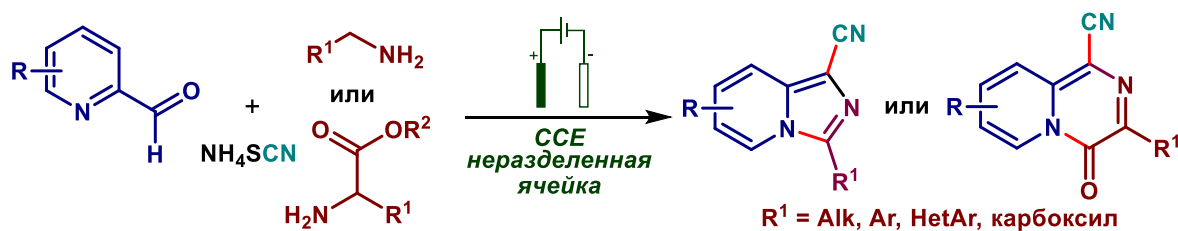
119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: greench007@mail.ru

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

125047 Москва, Россия, Миусская пл. 9.

Нитрильная группа является одним из универсальных синтонов в органической химии. На сегодняшний день разработано огромное количество методов цианирования, в которых, как правило, в качестве цианирующих агентов применяют высокотоксичную синильную кислоту или её соли. Были разработаны методы цианирования с использованием органических (TsCN), а также комбинированных (NH₄HCO₃ – ДМСО) источников [CN].

В настоящем исследовании было установлено, что электрический ток может использоваться для *in situ* генерирования цианид-аниона путем окисления неорганических тиоцианатов и синтеза CN – функционализированных соединений с C(sp³)-H реагентами. Разработанная концепция была применена для сборки COOR- и CN- функционализированных имидазо[1,5-*a*]пиридинов, 4-оксо-4*H*-пиридо[1,2-*a*]пирaziнов и 3-алкил- или 3-арилимидазо[1,5-*a*]пиридинов из пиридин-2-карбоксальдегидов ароматических/гетероароматических аминов или α-аминоэфиров и тиоцианата аммония в качестве источника цианид-анионов [1,2].



Ключевой особенностью обнаруженного процесса является то, что анодное окисление приводит как к генерированию цианирующего агента из неорганического тиоцианата, так и к сборке гетероциклического каркаса в результате каскадного процесса окисления/циклизации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2024-531).

Список литературы:

1. Grishin S. S., Mulina O. M., Vil' V. A., Terent'ev A. O. *Org. Chem. Front.* **2024**, *11*, 327-335.
2. Grishin S. S., Ustyuzhanin A. O., Vil' V. A., Terent'ev A. O. *Chem. Eur. J.* **2025**, *31*, e202404051.

N-O СОЧЕТАНИЕ С N-ГИДРОКСИИМИДАМИ – НОВАЯ СТРАНИЦА В ХИМИИ БЕНЗИЛАЗИДОВ

А. А. Дворецкий, С. А. Павельев, О. О. Сегида, И. Б. Крылов, А. О. Терентьев

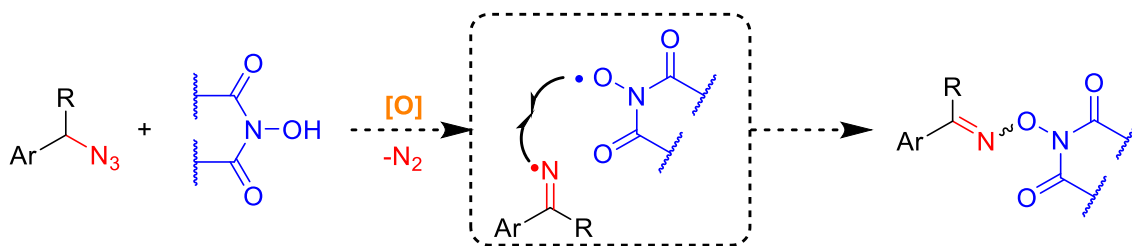
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: 19dv.and.99@gmail.com

Органические азиды – это доступные и реакционноспособные субстраты, которые могут выступать предшественниками многих классов органических соединений. Значительная часть известных радикальных реакций азидов протекает через образование иминоподобного радикала, который, в зависимости от условий, может приводить к большому числу различных продуктов, таких как азины, амины, гетероциклические и карбонильные соединения и т.д. [1].

В настоящее время препаративная органическая электрохимия является одной из наиболее быстроразвивающихся областей современной органической химии [2]. Электрохимические процессы, как правило, позволяют отказаться от использования эквивалентных количеств окислителей или восстановителей.

В настоящей работе было обнаружено, что различные N-окисльные радикалы, генерируемые из соответствующих N-гидроксисоединений, селективно взаимодействуют с органическими азидами с образованием O-замещённых оксимов с фрагментом N-O-N. Главной особенностью данной работы является образование иминоподобного радикала при действии N-окисльных радикалов на бензилазиды. При этом иминоподобные радикалы эффективно перехватываются N-окисльными радикалами с образованием необычных продуктов, содержащих ациклический N-O-N фрагмент.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№ 24-13-00439).

Список литературы:

1. Minozzi M., Nanni D., Spagnolo P. *Chemistry – A European Journal*. **2009**, 15, 7830-7840.
2. Frontana-Uribe B. A., Little R. D., Ibanez J. G., Palma A., Vasquez-Medrano R. *Green Chemistry*. **2010**, 12, 2099-2119.

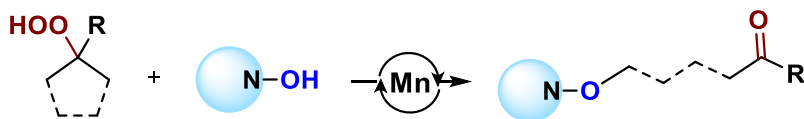
РАДИКАЛЬНАЯ ω -ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ И КЕТОНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ ГИДРОПЕРОКСИДОВ

А. А. Демина, Д. И. Фоменков, В. И. Полянская, И. А. Яременко, А. О. Терентьев.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

ω -функционализированные соединения находят широкое применение в синтезе сложных биологически активных соединений и крупномасштабно производимых полимеров. Одним из перспективных предшественников ω -функционализированных соединений выступают органические алициклические пероксиды благодаря своей способности генерировать алкоксильные радикалы. Последним свойственно претерпевать β -распад с раскрытием цикла, образованием карбонильной группы и C -центрированных радикалов. Селективный перехват данных радикалов позволяет формировать разнообразные связи, такие как C-C, C-N, C-Hal другие [1]. Несмотря на кажущуюся простоту подхода, из-за большого количества возможных побочных процессов в радикальных реакциях и сложности подбора их оптимальных условий удаленное функционализирование по-прежнему остается процессом, требующим тонкой настройки. Одним из редко реализуемых процессов в данной области является создание связей C-O в ω -положении.



В настоящей работе обнаружена реакция между соединениями, содержащими NOH фрагмент, и C -центрированными радикалами, генерирующимися под действием соединений марганца из алициклических гидропероксидов. Предложенный метод C-O сочетания позволяет синтезировать ранее труднодоступные ω -функционализированные сложные эфиры и кетоны, содержащие N-оксильный фрагмент, которые представляют большой интерес с синтетической точки зрения.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2024-531).

Список литературы:

1. Dworkin J. H., Dehnert B. W., Kwon O. // *Trends Chem.* – **2023**. – Т. 5. – №. 3. – С. 174-200.

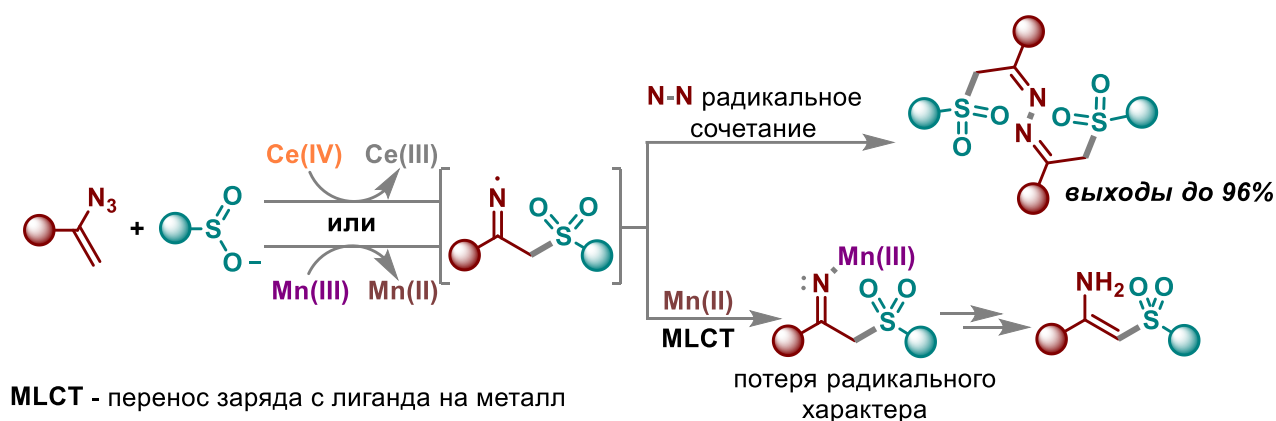
РАДИКАЛЬНЫЙ КАСКАД С ОБРАЗОВАНИЕМ СВЯЗЕЙ C-S/N-N. КОНТРОЛЬ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ИМИНИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

М. М. Доронин, О. М. Мулина, А. С. Кликушин, М. Г. Медведев, А. О. Терентьев

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского, Москва, Россия

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

В последние годы свободно-радикальные реакции привлекают все больший интерес для создания различных связей C-C и C-Het. Так, применение радикалов позволяет обойти ряд ограничений, свойственных ионным процессам, тем самым расширяя арсенал синтетических подходов. Радикалы могут быть сгенерированы в ходе одноэлектронного окисления или восстановления источников радикалов. Зачастую в таких процессах в качестве одноэлектронных окислителей или восстановителей используют соли металлов переменной валентности, что может существенно сказываться на реакционной способности радикалов.



Нами были обнаружен довольно редкий пример N-N радикального сочетания иминильных радикалов, который протекает в отсутствие типичных для них процессов восстановления, внутримолекулярной циклизации и 1,n-HAT.[1] Было показано, что селективное радикальное N-N сочетание вызвано инертностью ионов Ce(III) к координации иминильных радикалов. Напротив, ионы Mn(II) способствуют восстановлению иминильных радикалов, в ходе переноса заряда с металла на лиганд, что приводит к другим продуктам реакции – енаминосульфонам.

Работа выполнена при поддержке РНФ грант № 24-43-00111.

Список литературы:

1. Doronin, M.M., Klikushin, A.S., Mulina, O.M., Medvedev, M.G., Vil, V.A., He, L.N. and Terent'ev, A.O. *Organic Chemistry Frontiers*. **2023**, 123(8), 4237-4352.

СИНТЕЗ КОМПОЗИТА ОКСИДА ГРАФЕНА/ПОЛИМЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО И ЕГО ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

Н. С. Захаров, П. В. Оськин

Тульский государственный университет, Лаборатория экологической и медицинской биотехнологии НИЦ «БиоХимТех», 300012 г. Тула, ул. Ф. Энгельса, 157 E-mail: zakharofnikita@gmail.com

Ограничивающим фактором использования топливных элементов в промышленности является применение дорогостоящих металлов, таких как Pt, в качестве катализатора электрохимических и электрокаталитических процессов. Перспективным решением данной проблемы может стать применение углеродных материалов, например, углеродных нанотрубок или оксида графена. Для усиления их электрохимических свойств в реакции восстановления кислорода (РВК) можно добиться путем внесения в систему в качестве модификатора производных фенотиазина, в частности красителя метиленового голубого (МГ) при электрохимической эксфолиации графита. Такой подход не требует использования дорогостоящих реактивов и является экологически чистым. Целью данной работы является получение эффективного электрокатализатора на основе композита оксида графена (ОГ) и полиметиленового голубого (пМГ) для использования катализа РВК.

ОГ получали методом электрохимической эксфолиации графита в двухэлектродной ячейке при потенциале 7.5 В на протяжении 1 часа в 0.5 М растворе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в присутствии 0.1 мМ раствора метиленового синего. Для определения электрохимических свойств ОГ использовалась стандартная трехэлектродная ячейка. Поверхность стеклоуглеродного рабочего электрода ($d = 2$ мм) модифицировали путем нанесения на нее 12 мкл суспензии ОГ (0.4 мг/см^3) с последующим высушиванием на воздухе. Первичную оценку РВК проводили путем анализа каталитических токов циклических вольтамперограмм в диапазоне от 5 – 25 мВ/с и расчету наблюдаемой константы скорости по уравнению 1:

$$\log[k_{\text{obs}}\Gamma_0/D^{1/2}C_0(vF/RT)^{1/2}] \quad (1)$$

Рассчитанное значение k_{obs} для композита ОГ/пМГ составляет (7,0 см/с), значительно превышающая большинство значений, приведенных в литературе для других каталитических систем. Близкая каталитическая активность наблюдается у порфириновых и фталлоцианиновых комплексов железа ($k_{\text{obs}} = 5,4 \text{ см/с}$), однако синтез таких катализаторов требует больших денежных затрат и не отвечает требованиям зеленой химии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания № FEWG-2024-0003.

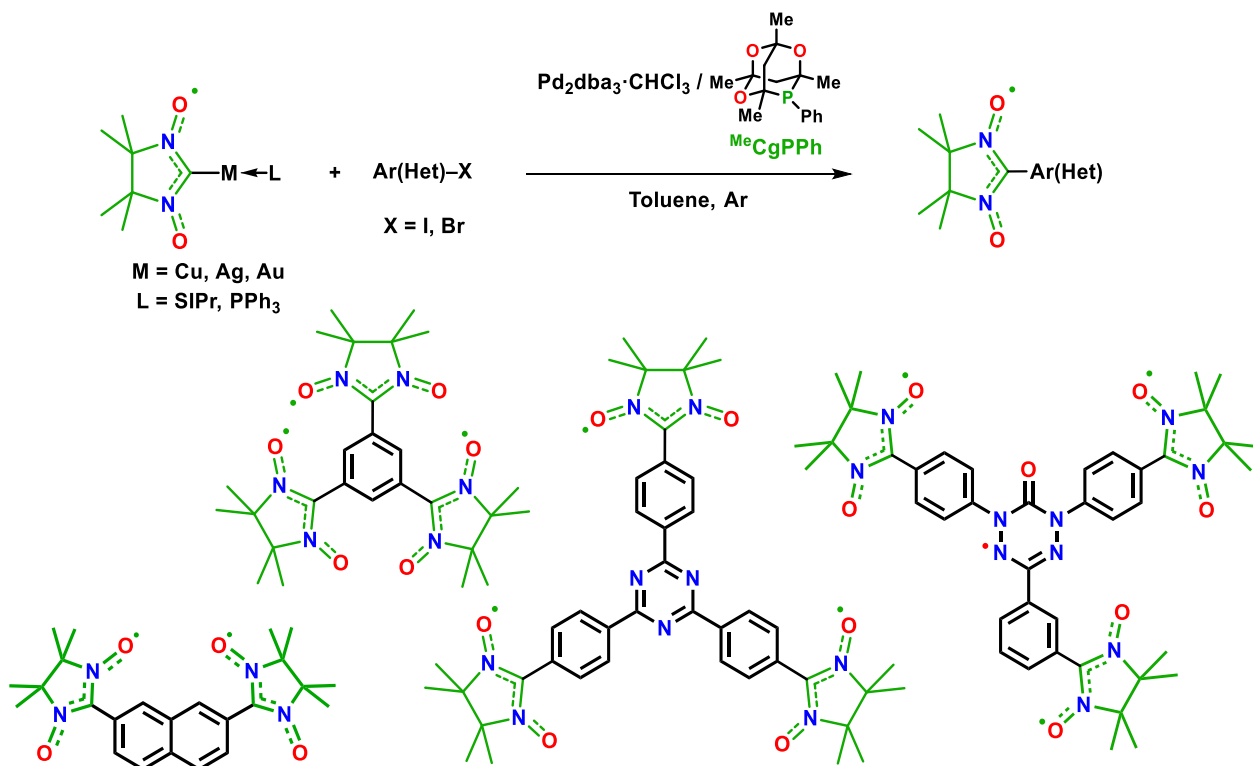
МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТОВ 11 ГРУППЫ В МОЛЕКУЛЯРНОМ ДИЗАЙНЕ МАГНЕТИКОВ

И. А. Заякин, Е. В. Третьяков

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: zavnsc3@gmail.ru

Строительными блоками в молекулярном дизайне магнетиков служат нитронилнитроксильные радикалы 2-имидазолинового ряда (NN). Будучи стабильными носителями делокализованной спиновой плотности NN выполняют функции проводника между неспаренными электронами в соединениях разнообразной структуры [1]. Метод Pd-катализируемого кросс-сочетания металлоорганических производных нитронилнитроксила (NN–ML, M = Cu, Ag, Au) позволяет напрямую вводить радикальную функцию в молекулу субстрата. В докладе будут рассмотрены разработанные нами протоколы построения различных органических систем с применением реакций кросс-сочетания NN–ML [2].



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ (№ 25-73-20009).

Список литературы:

1. Zayakin, I. A.; Zimina, A. M.; Tretyakov, E. V. *Russ. J. Org. Chem.* **2025**, 61 (6), 1011–1033.
2. Zayakin, I. A.; Romanenko, G. V.; Korlyukov, A. A.; Tretyakov, E. V. *Organometallics* **2025**, 44 (7), 892–898.

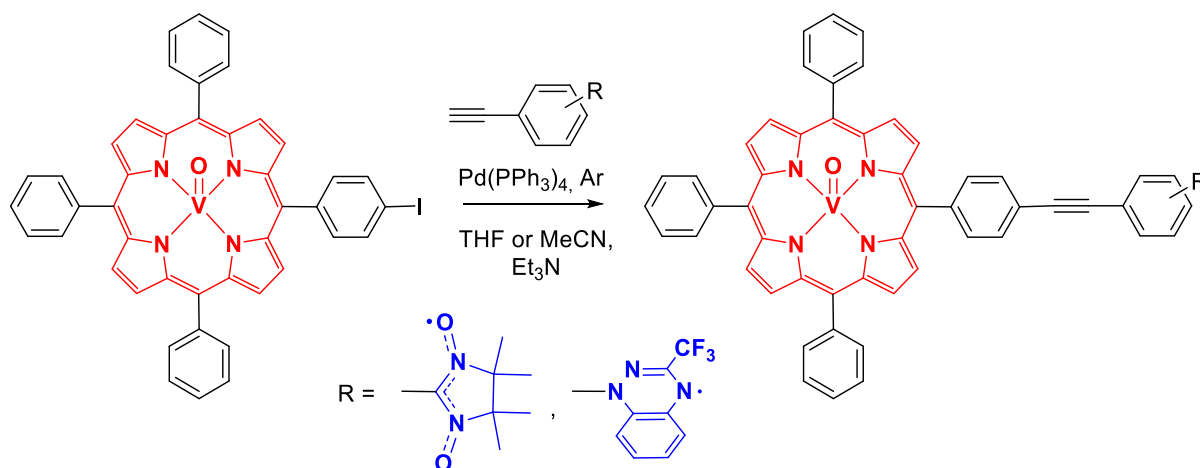
ОБМЕННО-СВЯЗАННЫЕ СИСТЕМЫ, СОСТОЯЩИЕ ИЗ ВАНАДИЛЬНОГО КОМПЛЕКСА ПОРФИРИНА И СТАБИЛЬНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО РАДИКАЛА

А. М. Зими́на, Е. В. Третьяков

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: zavnsc3@gmail.ru

Создание высокоспиновых систем на основе стабильных органических радикалов является актуальной задачей современной органической химии, молекулярного магнетизма и спинтроники [1]. В данной работе с использованием Pd(0)-катализируемой реакции кросс-сочетания ацетиленовых производных нитронилнитроксидов и радикалов Блаттера с иод-замещенным ванадилным комплексом порфирина получены двухспиновые системы: ванадил – органический радикал. Молекулярная и кристаллическая структура парамагнетиков установлена методом РСА. Показано, что в зависимости от структуры мостикового фрагмента в двухспиновых системах реализуется ферро- или антиферромагнитное обменное взаимодействие между парамагнитными центрами.



Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ
(соглашение № 075-15-2024-531).

Список литературы:

1. E. V. Tretyakov, Preparation and characterization of magnetic and magnetophotonic materials based on organic free radicals. In *Organic Radicals*; C. Wang, A. Labidi, E. Lichtfouse, Eds.; Elsevier, 2024; pp 61–181. <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-13346-6.00005-1>.

ФОТОИНДУЦИРУЕМАЯ C-H ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ С ОБРАЗОВАНИЕМ СВЯЗИ C-SE

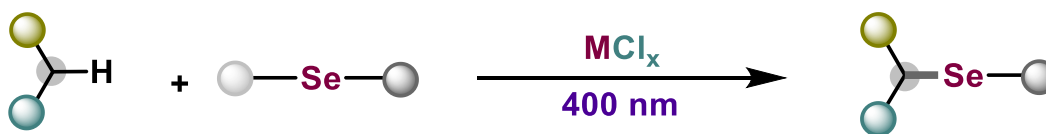
Ю. А. Иванов, М. М. Доронин, И. Б. Крылов, В. А. Виль, О. М. Мулина, А. О. Тереньтев

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

В последние десятилетия фоторедокс катализ все активнее внедряется в органический синтез, поскольку позволяет генерировать радикалы в мягких условиях под действием видимого света. [1] В этой связи весьма привлекательной является стратегия фотоиндуцируемого переноса заряда с лиганда на металл (LMCT – ligand-to-metal charge transfer), так как она не зависит от времени жизни возбужденного состояния и протекает по внутримолекулярному механизму. [2] Благодаря этому удастся эффективно генерировать радикальные интермедиаты в процессах C-H функционализации, присоединения по кратным связям, удаленной функционализации и т. д., используя при этом доступные соединения переходных металлов ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}(\text{acac})_3$, CuCl_2).

Разработка новых методов C-H функционализации является одной из актуальных задач современной органической химии [1]. Применение стратегии фотоиндуцированного LMCT с использованием солей металлов переменной валентности позволяет задействовать хлориды распространенных металлов MCl_x (FeCl_3 , CuCl_2 , CeCl_3) в качестве источников радикалов хлора. Так, под действием света протекает разрыв связи металл-лиганд с образованием хлорного радикала, который далее выступает в качестве НАТ-реагента по отношению к C-H субстратам, приводя к C-центрированным радикалам. Образующиеся C-центрированные радикалы могут быть перехвачены акцепторами радикалов для введения различных заместителей.



Так, нами был обнаружен процесс фотоиндуцируемой функционализации C-H связей с образованием связей C-Se. В качестве фотокатализатора в данном процессе выступают доступные соли Fe(III), которые используются в каталитических количествах.

Список литературы:

1. Bellotti, P., Huang, H. M., Faber, T., & Glorius, F. *Chemical Reviews*. **2023**, 123(8), 4237-4352.
2. Juliá, F. *ChemCatChem*. **2022**, 14(19), e202200916.

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ОКРУЖЕНИЯ НА СТРУКТУРУ CdS В ПЛЕНКАХ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИ-*n* - КСИЛИЛЕН - СУЛЬФИД КАДМИЯ

О. П. Иванова, А. В. Кривандин

*Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН
119334 Москва, ул. Косыгина, 4. E-mail: olga@deom.chph.ras.ru*

В современных исследованиях большой интерес вызывают композитные материалы с полупроводниковыми наночастицами, иммобилизованными в различных полимерных матрицах. Особого внимания заслуживают нанокompозиты на основе полимерных матриц из полипараксилилена (ППК) и наполнителя сульфида кадмия (CdS), что определяется возможностями их практического применения в оптоэлектронике, фотонике и катализе.

Предметом исследований настоящей работы послужили пленки ППК-CdS толщиной ~ 0.2, 0.5, 1 и 1.5 мкм, полученные в вакууме методом низкотемпературной газофазной полимерзации на поверхности (ГПП-метод), с содержанием наполнителя CdS ~ 0-100 об.%. При последующем контакте пленок с воздухом возможно частичное окисление частиц наполнителя и полимерных цепей, приводящее к появлению в составе пленок кислородосодержащих групп (COOH, COO⁻, OH и др.), которые влияют на образование конечной структуры наночастиц CdS и на физико-химические свойства пленок.

Рентгенодифракционные исследования показали, что в таких пленках могут формироваться наночастицы CdS с различной структурой: ориентированной кристаллической (вюрцит, СПУ), и рентгеноаморфной. Полимерная матрица пленок была либо рентгеноаморфной, либо, при превышении некоторого содержания CdS, дифракционная картина для нее не регистрировалась.

Методом ИК-спектроскопии было обнаружено присутствие в пленках толщиной ~0.5 и ~1 мкм карбоксильных групп (COOH), а в пленках толщиной ~0.2 и ~1.5 мкм эти группы выявлены не были. Известно, что карбоксильные группы способны подавлять процесс агломерации частиц CdS в растворе. Можно предположить, что присутствие карбоксильных групп в исследованных нами пленках ППК-CdS также препятствует росту частиц CdS и формированию их кристаллической структуры. Определенное влияние на формирование структуры частиц CdS в таких пленках также оказывает толщина пленок, содержание в них CdS и строение полимерной матрицы.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИБХФ РАН (№ 125020401357-4).

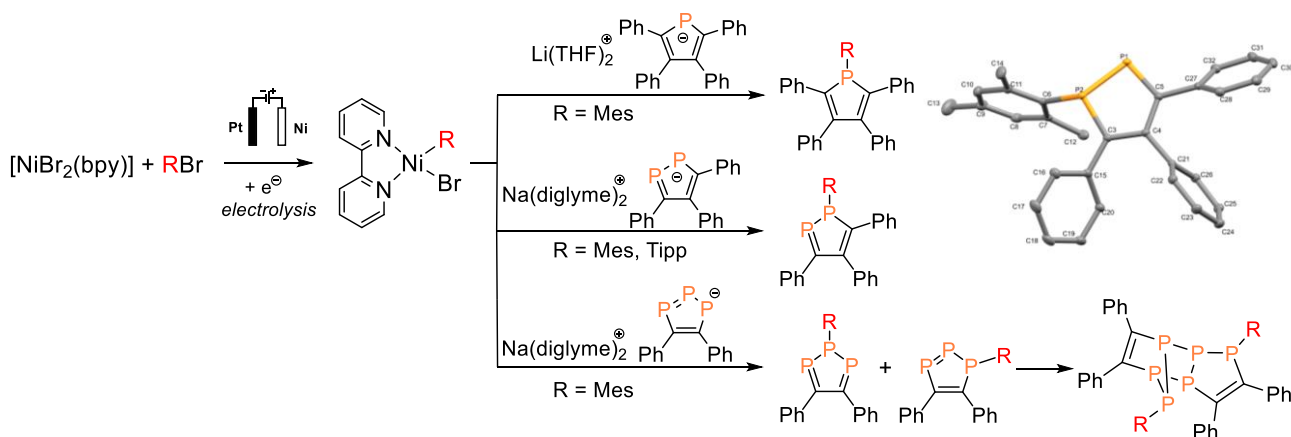
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НИКЕЛЬОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ И ИХ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ В РЕАКЦИЯХ АРИЛИРОВАНИЯ МОНО-, ДИ- И ТРИФОСФОЛИД АНИОНОВ

А. О. Кантюков^{1,2}, З. Н. Гафуров¹, И. Ф. Сахапов¹, Д. Г. Яхваров^{1,2}

¹ Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, 420088 Казань, Академика Арбузова 8

² Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский федеральный университет, 420008 Казань, Кремлевская 18. E-mail: a.kantyukov@iopc.ru

Фосфорорганические π -сопряжённые гетероциклы — фосфолы, обладающие уникальной электронной структурой и низкоароматичным характером цикла с пониженным уровнем НСМО, сегодня рассматриваются как перспективные строительные блоки для молекулярной электроники, фармацевтики и катализа. Их практическая ценность во многом определяется возможностью направленной функционализации, для чего особый интерес представляют никельорганические σ -комплексы типа $[\text{NiBr}(\text{Aryl})(\text{bpy})]$ (bpy = 2,2'-бипиридил), проявившие себя как высокоэффективные трансметаллирующие реагенты в фосфорорганической химии [1]. В данной работе показан простой и эффективный электрохимический подход к синтезу комплексов $[\text{NiBr}(\text{Aryl})(\text{bpy})]$ путем окислительного присоединения электрохимически генерируемых *in situ* комплексов никеля(0) с bpy к органическим бромидам [2], а также их реакционная способность в реакциях арилирования моно-, ди- и трифосфолид-анионов.



Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

Список литературы:

1. Gafurov, Z.N.; Kagilev, A.A.; Kantyukov, A.O.; Sinyashin, O.G.; Yakhvarov, D.G. *Coord. Chem. Rev.* **2021**, 438, 213889.
2. Sakhapov, I.F.; Zagidullin, A.A.; Gafurov, Z.N.; Khismatova, D.K.; Zaripov, R.B.; Kagilev, A.A.; Kantyukov, A.O.; Zueva, E.M.; Petrova, M.M.; Litvinov, I.A.; Miluykov, V.A.; Shmelev, A.G.; Sinyashin, O.G.; Yakhvarov, D.G. *New J. Chem.* **2024**, 48, 1559.

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДИФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ СТИРОЛА С УЧАСТИЕМ 1,3-ДИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ПЕРЕХВАТЧИКОВ РАДИКАЛОВ

А. С. Карамулин, Д. А. Лапшин, И. Б. Крылов, А. О. Терентьев

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

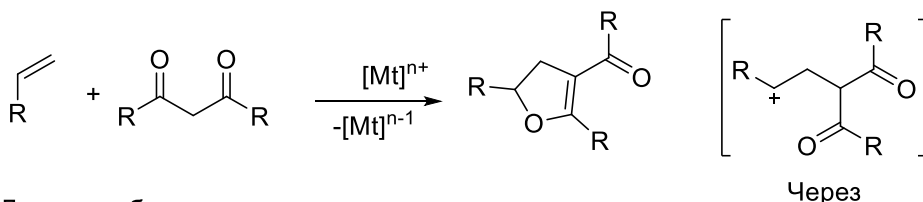
119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: alexanderkaramulin@yandex.ru

В последнее время реакции функционализации алкенов стали важным инструментом в области органического синтеза. Особенно широкое распространение получили реакции дифункционализации, позволяющие за одну стадию вводить в алкен сразу две функциональные группы. Это, в свою очередь, приводит к уменьшению количества стадий синтеза конечного продукта и увеличению общего выхода реакции.

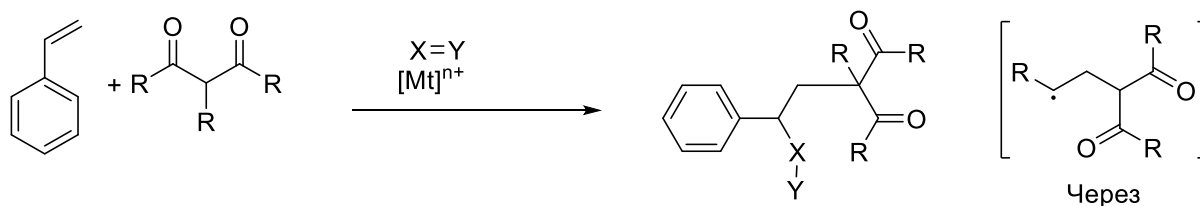
В настоящее время в научной литературе можно найти множество исследований, посвящённых реакциям присоединения 1,3-дикарбонильных соединений к двойным связям C=C под действием металлов переменной валентности (Схема 1, А). Однако на данный момент не было обнаружено примеров реакций, в результате которых алкены подвергались бы реакции дифункционализации с участием 1,3-дикарбонильных соединений без образования циклических продуктов (Схема 1, Б). В этой работе мы предлагаем новый метод, который позволяет проводить реакции дифункционализации алкенов с 1,3-дикарбонильными соединениями и получать ациклические продукты.

В ходе исследования были определены наилучшие условия для проведения реакции между 1,3-дикарбонильным соединением и стиролом, которая приводит к образованию ациклического продукта. Ключом к успешному протеканию реакции дифункционализации является каталитические загрузки соединений марганца.

А) Предыдущие работы



Б) Данная работа



ТАНДЕМНЫЕ РЕАКЦИИ КЕТОНОВ И ЭЛЕКТРОН-ДЕФИЦИТНЫХ НИТРИЛОВ В НЕРАЗДЕЛЕННОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКЕ

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

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

В современном органическом синтезе существует тренд на повышение эффективности процессов за счёт минимизации стадий синтеза и достижения максимальной молекулярной сложности на каждой из них. Исходя из этого, разработка тандемных реакций, объединяющих несколько химических превращений в одном реакторе, является крайне актуальным направлением органической химии. Применение данного подхода в сочетании с использованием электрического тока позволит максимально сократить количество исходных реагентов и побочных продуктов реакции.

В настоящем исследовании разработан уникальный подход, сочетающий в себе два последовательных, но в корне отличающихся процесса – химическое образование двойной связи и её электрохимическое восстановление. Такая комбинация процессов приводит к образованию С-С связи между кетонами и электрон-дефицитными нитрилами. Данный процесс протекает с использованием конструктивно простой электрохимической ячейке при постоянном токе (Схема 1).

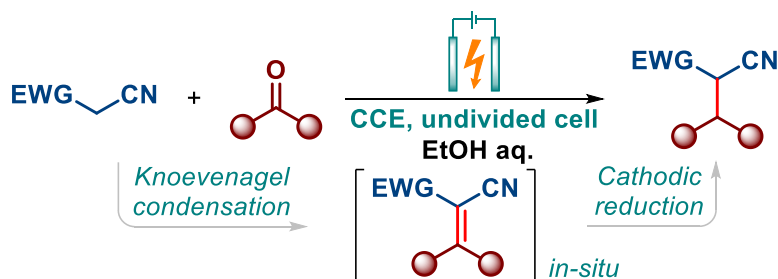


Схема 1. Образование С-С связи между кетонами и электрон-дефицитными нитрилами.

В ходе исследования удалось подобрать такое сочетание параметров процесса, при которых достигаются высокие показатели селективности и выхода целевых продуктов, а также конверсии исходных веществ. Найденные условия реакции позволяют использовать экологичные растворители и электролиты для получения практически значимых продуктов моноалкилирования электрон-дефицитных нитрилов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FFZZ-2024-0001).

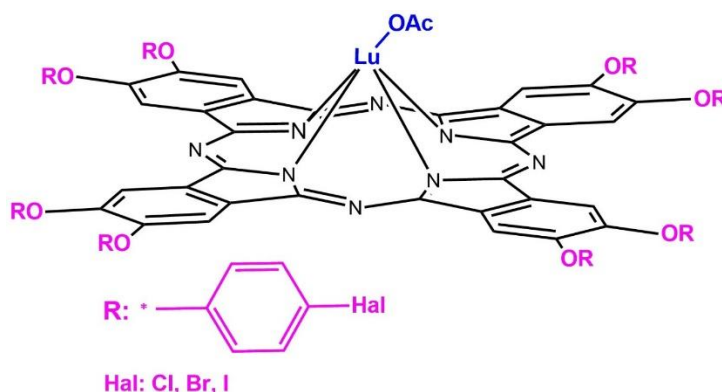
ИЗУЧЕНИЕ ФОТОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОКТА(ПАРА-ГАЛОГЕНФЕНОКСИ)ЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНАТОВ ЛЮТЕЦИЯ(III)

К. А. Кисляк, Е. А. Горбунова, Т. В. Дубинина

Химический Факультет Московского Государственного Университета имени М. В. Ломоносова

119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3 E-mail: karinakislyak@gmail.com

Фталоцианины и их аналоги обладают способностью генерировать активные метаболиты кислорода (АМК) и флуоресценцией, а также склонностью к накоплению в опухолях, что делает их перспективным классом молекул для применения в качестве фотосенсибилизаторов в фотодинамической терапии и диагностике рака. В данной работе в качестве объектов исследования выбраны окта(пара-галогенфенокси)замещенные фталоцианиновые комплексы лютеция(III).



Продемонстрирована способность целевых комплексов к генерации АМК (синглетный кислород $^1\text{O}_2$ и супероксид анион-радикал $\text{O}_2^{\cdot-}$). Наличие тяжелых атомов галогена способствует увеличению квантового выхода генерации синглетного кислорода за счет эффекта «тяжелого» атома. Измерения проводили с использованием метода химической «ловушки» - дифенилбензофурана (DPBF). В ряду $(p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{O})_8\text{PcLuOAc}(\Phi_\Delta=0.30) < (p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{O})_8\text{PcLuOAc}(\Phi_\Delta=0.45) < (p\text{-IC}_6\text{H}_4\text{O})_8\text{PcLuOAc}(\Phi_\Delta=0.48)$ наблюдается увеличение выхода генерации синглетного кислорода и эффективности генерации супероксид анион-радикала.

Получены водорастворимые формы фталоцианинов с циклодекстрином состава 1:1. Солюбилизированные формы продемонстрировали фотодинамический эффект *in vitro* на различных клеточных линиях. Наибольшую активность показал иод-замещенный комплекс, значение IC_{50} после облучения составило 7 μM .

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 24-73-00062.

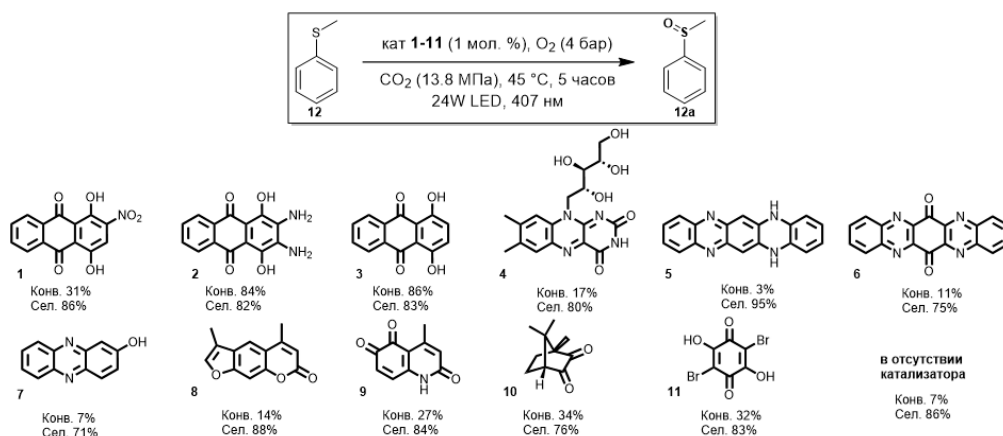
РАЗРАБОТКА БЕЗОПАСНЫХ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДОВ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА

Д. А. Клетнов, В. Г. Меркулов, М. Н. Жарков

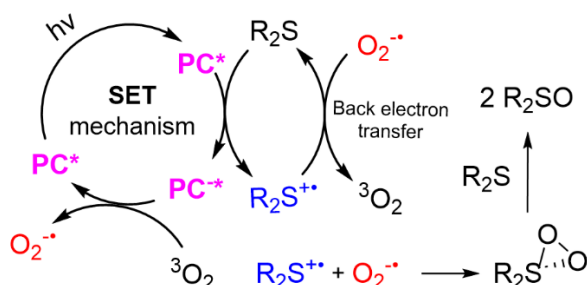
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Окисление сульфидов молекулярным кислородом в присутствии органофотокатализаторов является эффективным и экологически безопасным подходом для получения сульфоксидов, являющихся важным классом органических соединений для химической промышленности. Применение сверхкритического диоксида углерода в качестве реакционной среды позволяет сделать процесс безопаснее и экологичнее, полностью отказавшись от использования традиционных органических растворителей и, как результат, значительно сократив количество образующихся отходов.



В результате исследования фотокаталитической активности 11 соединений был выбран хинизарин **3** в качестве эффективного и дешевого органофотокатализатора. В серии опытов установлено, что окисление сульфидов протекает через механизм одноэлектронного переноса (SET), при этом основной окисляющей частицей является супероксид анион. Данный подход был апробирован на различных сульфидах, в результате чего были получены сульфоксиды с умеренными и хорошими выходами.



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

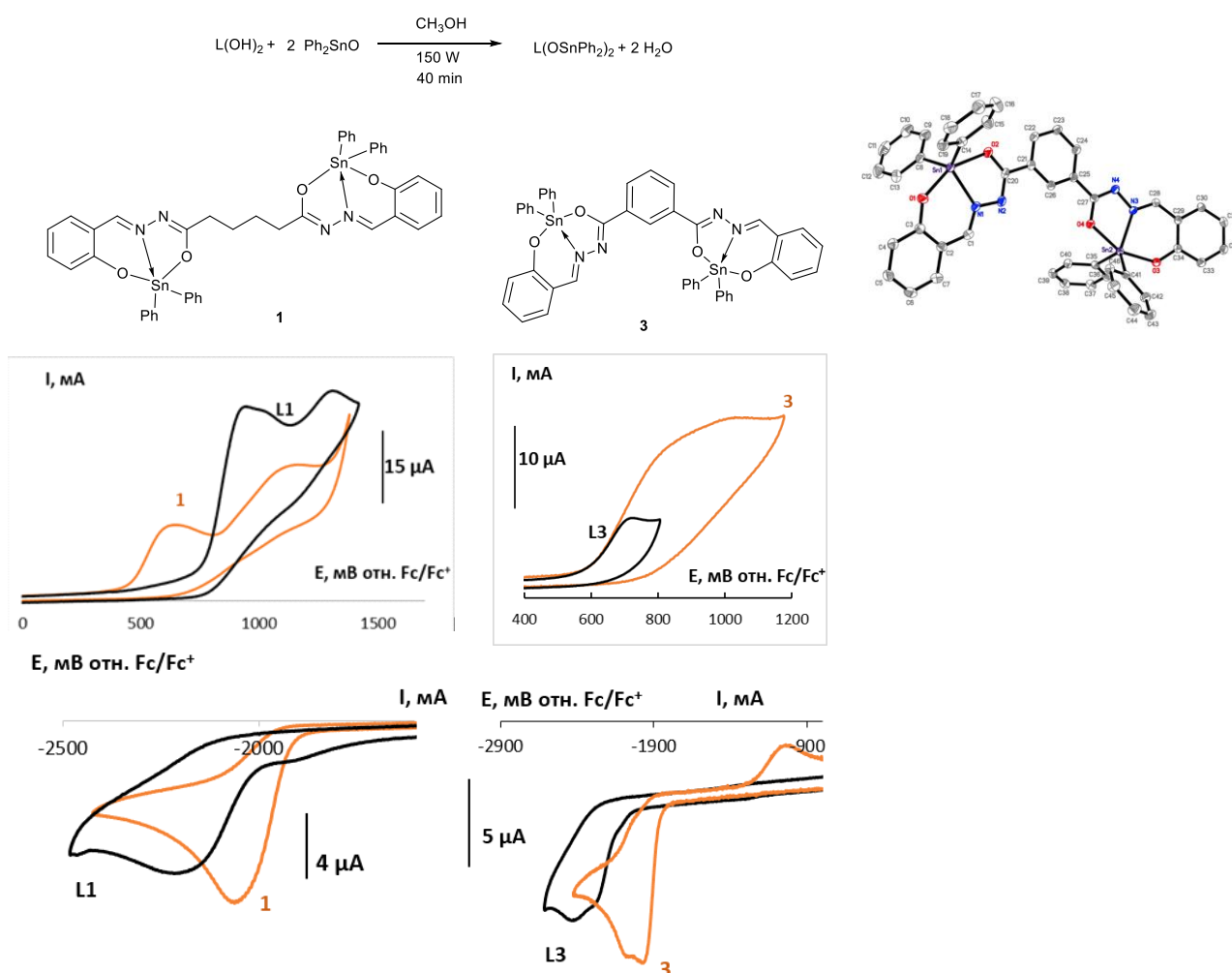
СИНТЕЗ И РЕДОКС СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ДИФЕНИЛОЛОВА (IV) С САЛИЦИЛАЛЬДИМИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

В. А. Клок, П. Г. Шангин, И. В. Крылова, М. А. Сыроешкин, Е. Н. Николаевская

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: varvarka2002@gmail.com

Конденсацией дифенилолова(IV) оксида с рядом оснований Шиффа получены новые комплексы олова. С помощью циклической вольтамперометрии изучены их окислительно-восстановительные свойства. Выяснено, что в большинстве случаев окисление и восстановление комплексов носит необратимый характер, то есть образующиеся в ходе электрохимических процессов радикальные производные быстро вступают в дальнейшие химические превращения. В случае биядерных комплексов окисление двух координированных фенолятных групп лигандов может осуществляться как одновременно при одном потенциале (в случае сопряженного мостика между атомами металла), так и при различных потенциалах (в случае несопряженного мостика).



СИНТЕЗ ПЕРОКСИЭФИРОВ В НЕРАЗДЕЛЕННОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКЕ

В. С. Ковалева^{1,2}, К. В. Скокова¹, В. А. Виль¹, А. О. Терентьев^{1,2}

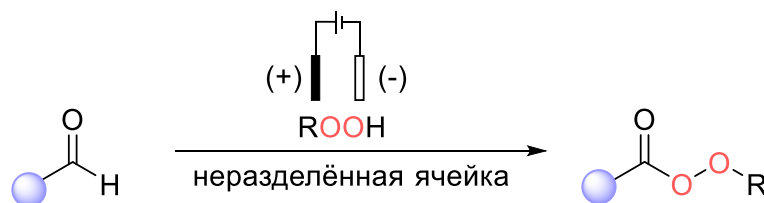
¹Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

119991 Москва, Ленинский проспект, д. 47. E-mail: vikas_kovaleva@mail.ru

На сегодняшний день органические пероксиды, активно применяются в малотоннажной и промышленной химии. Один из классов данных соединений – органические пероксиэфиры используются преимущественно как инициаторы радикальных реакций в полимерной и химической промышленности, а также как окислители в органическом синтезе.

Наиболее распространенными в промышленности методом получения пероксиэфиров является реакция алкилгидропероксидов с хлорангидридами, а также *O*-алкилирование пероксикислот высокостабильными источниками катионов. Стоит отметить, что эти подходы имеют ряд недостатков, а именно необходимость использования токсичных реагентов. Однако, с развитием «зеленой» химии, все чаще используются более экологичные методы получения различных классов соединений, такие как электрохимические, в которых нет необходимости использования катализаторов и окислителей. Вместо них выступает электрический ток.



В настоящей работе обнаружен нетривиальный способ синтеза пероксиэфиров. Процесс пероксидирования из альдегидов и гидропероксидов осуществляется в условиях неразделенной электрохимической ячейки в гальваностатическом режиме.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта № FFZZ-2024-0001.

Список литературы:

1. Bityukov, O.V.; Skokova K.S.; Vil' V.A.; Nikishin G.I.; Terent'ev A.O. *Org. Lett.* 2024, 26, 166–171.

МОНО- И БИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА(II) И КОБАЛЬТА(II) С ДЕПРОТОНИРОВАННЫМИ АНИОНАМИ ТРАНС-ИНДИГО. ВЛИЯНИЕ КАТИОННОГО ОКРУЖЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

К. Д. Кривенко¹, М. А. Фараонов¹, Д. В. Конарев¹

¹Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук, Черноголовка, Россия
142432, Россия, г. Черноголовка, пр. академика Н.Н. Семенова, д. 1
E-mail: kkrvd@mail.ru

Органические π -сопряженные молекулы представляют собой перспективные компоненты для получения высокопроводящих соединений или в качестве лигандов для получения магнитных комплексов с ионами d- и f-металлов. Индиго — хорошо известный краситель, содержащий акцепторные карбонильные и донорные NH-группы, за счет которых способен образовывать хелатные координационные комплексы. Были разработаны методы синтеза моно- и биядерных комплексов железа(II) и кобальта(II) с депротонированным транс-индиго в различном катионном окружении: $(CV^+)\{ (FeCl_2) \cdot HIndigo \}^- \cdot C_6H_4Cl_2$ (**1**), $\{ Cr^{*2}Cr^+ \} \{ (CoI_2) \cdot HIndigo \}^- \cdot C_6H_4Cl_2$ (**2**), $\{ Cr^{*2}Cr^+ \} \{ (FeI_2) \cdot HIndigo \}^- \cdot xC_6H_4Cl_2$ ($x = 1$, **3** и $x = 0.5$, **4**), $(Cs^+) \cdot (HIndigo^-) \{ TBA^+ \}_2 \{ (CoI_2)_2 \cdot Indigo \}^{2-}$ (**5**). $\{ Crypt(K^+) \}_2 \{ (CoI_2)_2 \cdot Indigo \}^{2-} \cdot 2C_6H_4Cl_2$ (**6**), $\{ Cr^{*2}Cr^+ \}_2 \{ (CoI_2)_2 \cdot Indigo \}^{2-} \cdot 4C_6H_4Cl_2$ (**7**). Комплексообразование смещает наиболее интенсивную полосу поглощения индиго при длине волны 665 до 706-740 нм для моноядерных и до 860-878 нм для двиядерных комплексов. Полосы с наименьшей энергией проявляются в БИК при 1060 и 1376-1400 нм. Короткие связи N-Co (1.944(3) Å) и O-Co (1.951(3) Å) наблюдаются для **5**, но в случае **6** связи N-Co и O-Co удлиняются до 1.968(4) и 1.970(3) Å, соответственно. Эти изменения были связаны с внедрением катиона $\{ Crypt(K^+) \}$ между фрагментами CoI_2 . Ферромагнитный обмен обнаруживается в димерах $[\{ (FeCl_2) \cdot HIndigo \}^-]_2$ в **1**, обеспечивая параллельное упорядочение спинов Fe^{II} ($S = 2$) внутри димеров при низких температурах. Слабое магнитное взаимодействие между спинами Fe^{II} ($S = 2$) и Cr^{III} ($S = 3/2$) наблюдается в **3**, что объясняется пространственным разделением парамагнитных частиц. Магнитное взаимодействие между двумя высокоспиновыми ионами Co^{II} ($S = 3/2$) в дианионах $\{ (CoI_2)_2 \cdot Indigo \}^{2-}$ (**5** и **6**) зависит от длины связи. Более короткие связи N-Co и O-Co в **5** по сравнению с **6** существенно увеличивают антиферромагнитное взаимодействие между спинами Co до -7.4 см^{-1} , тогда как в **6** обмен практически нулевой. Параметр расщепления в нулевом поле, $|D|$, уменьшается при переходе от **5** к **6**. В результате катионное окружение влияет на антиферромагнитный обмен между спинами Co^{II} .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 24-13-00060.

Список литературы:

1. Kira D. Krivenko, Alexey V. Kuzmin, Alexander F. Shestakov, Salavat S. Khasanov, Maxim A. Faraonov, Akihiro Otsuka, Hiroshi Kitagawa, Dmitri V. Konarev, *Dyes and Pigments*, 2025, послано в печать.

ЭЛЕКТРООКИСЛИТЕЛЬНОЕ ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ И РОДАНИРОВАНИЕ АЗОПИРАЗОЛОВ

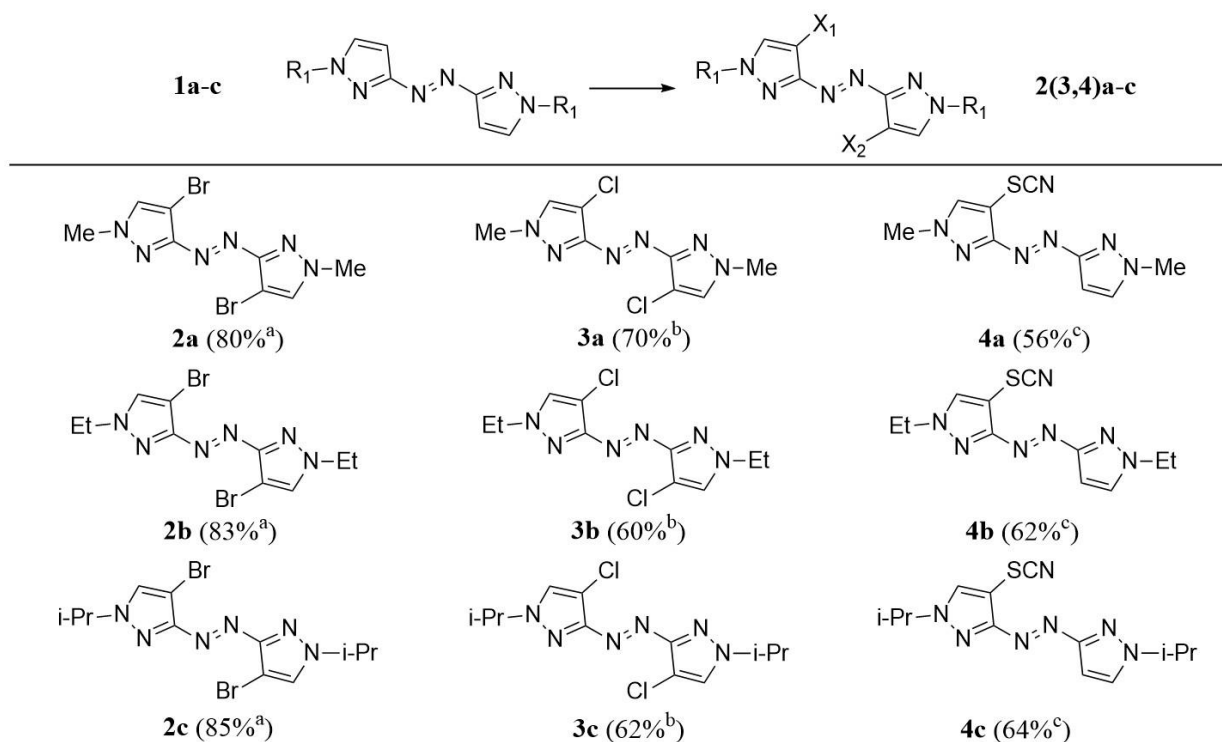
А. С. Кудинова^а, Б. В. Лялин^а, В. Л. Сигачева^а, В. А. Кокорекин^{а,б}, М. П. Егоров^а

^а Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

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

^б Сеченовский Университет, 119991, Москва, Трубецкая ул., 8, стр. 2

В рамках развития направления по окислительному N-N-сочетанию азо(гет)аренов с последующей их функционализацией [1] были разработаны эффективные электрохимические методы бромирования, хлорирования и роданирования азопиразолов с выходами от 56% до 85%, при этом четыре соединения были получены впервые.



Реагенты и условия: разделенная ячейка, Pt электроды, 20 °С, 0.1М Et₄NClO₄ (NaClO₄) в MeCN (85 ml), **1a-c** (0.25 ммоль). ^а Et₄NBr (1 ммоль), Q/Q_T = 1 (1.5 для **2a**), Q_T = 96.5 Кл. ^б Et₄NCl (1 ммоль), Q/Q_T = 1 (1.5 для **3a**), Q_T = 96.5 Кл. ^с NaSCN (4 ммоль), ZnCl₂ (1 ммоль), Q/Q_T = 8, Q_T = 48.25 Кл.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-23-00447, <https://rscf.ru/project/25-23-00447/>.

Список литературы:

1. A.S. Kudinova, E.D. Siling, N.V. Gorpichenko, V.L. Sigacheva, B.V. Lyalin, V.A. Kokorekin. *Vestnik RFFI*. **2024**, 122, 12.

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ КУРКУМИНА - ЭФФЕКТИВНОГО АКЦЕПТОРА СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ, ИНКАПСУЛИРОВАННОГО В АМФИФИЛЬНЫЕ (СО)ПОЛИМЕРЫ

В. А. Курмаз, Д. В. Конев, О. И. Истакова, С. В. Курмаз, Н. С. Емельянова

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН

142432 Московская обл., Черноголовка, просп. акад. Семенова, 1. E-mail: kurmaz@icp.ac.ru

Обладающий широким спектром биологической активности куркумин (CUR) способен легко отдавать электроны и, соответственно, окисляться [1], но низкая растворимость в воде ($\sim 2 \times 10^{-6}$ М [2]) затрудняет его медицинское применение. Водные буферные растворы CUR (10^{-6} — 10^{-4} М) в составе наноразмерных водорастворимых композиций на основе линейного поливинилпирролидона (ПВП) и амфифильных сополимеров N-ВП с (ди)метакрилатами были изучены методами циклической вольтамперометрии (ЦВА), UV-Vis-спектроскопии, динамического рассеяния света и квантово-химического моделирования. Для сравнения исследовали аналогичные растворы нативного куркумина. ЦВА-кривые всех видов CUR имеют в целом близкий характер, но отличаются по форме и редокс-характеристикам пиков окисления, что наблюдалось ранее для доксорубина [3] и других инкапсулированных соединений. При этом 1-й скан резко отличается от всех остальных: наблюдается пик необратимого окисления (0.60—0.65 В) и перегиб («предпик») около 0.35—0.40 В. По мнению ряда авторов, это связано с блокировкой поверхности электрода CUR, продуктами его окисления или полимеризации. При увеличении скорости развертки ν потенциалы пиков окисления смещаются к более положительным значениям, а зависимость их высот от ν примерно соответствует адсорбционному механизму для нативного куркумина, но ближе к адсорбционно-диффузионному – для инкапсулированного, как и для ряда других систем [3].

Работа выполнена по госзаданиям № 124020500019-2 и 124013000692-4.

Список литературы:

1. David, I.G.; Iorgulescu, E.E.; Popa, D.E.; Buleandra, M.; Cheregi, M.C.; Noor, H. *Antioxidants*. **2023**, *12*, 1908.
2. Мовчан, Т.Г.; Русанов, А.И.; Плотникова, Е.В. *Журн. общей химии*, **2024**, *94*, 987.
3. Kurmaz, V.A.; Konev, D.V.; Kurmaz, S.V.; Emel'yanova, N.S. *Russ. J. Electrochem.*, **2024**, *60*, 321.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ЦИАНИРОВАНИЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ NH_4SCN В КАЧЕСТВЕ ЦИАНИРУЮЩЕГО АГЕНТА

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

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

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: alex_kush04@mail.ru

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

125047 Москва, Миусская пл. 9.

Циано-группа – одна из ключевых функциональных групп в органической химии. Традиционно в качестве цианирующих агентов применяют синильную кислоту или её соли, обладающие высокой токсичностью. В последнее время разрабатываются альтернативные методы с использованием органических (TsCN) и комбинированных ($\text{NH}_4\text{I-DMF}$) источников $[\text{CN}]$. Интересным подходом является использование неорганических тиоцианатов в качестве цианирующих агентов, однако данная идея была реализована лишь в нескольких исследованиях. Ранее нашей научной группой была разработана стратегия генерации цианид-анионов из NH_4SCN под действием электрического тока, которая была применена для электрохимического синтеза CN -содержащих гетероциклов на основе субстратов с $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ фрагментами [1,2].

В настоящем исследовании предлагается использовать систему NH_4SCN /электрический ток для цианирования NH -фрагмента.



Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (FFZZ-2024-0001).

Список литературы:

1. Grishin S. S., Mulina O. M., Vil' V. A., Terent'ev A. O. *Org. Chem. Front.* **2024**, *11*, 327-335.
2. Grishin S. S., Ustyuzhanin A. O., Vil' V. A., Terent'ev A. O. *Chem. Eur. J.* **2025**, *31*, e202404051.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ДИЭТИЛ-ЗАМЕЩЕННЫХ КОМПЛЕКСОВ ОЛОВА (IV) С ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА, СОДЕРЖАЩИМИ ГИДРАЗОНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

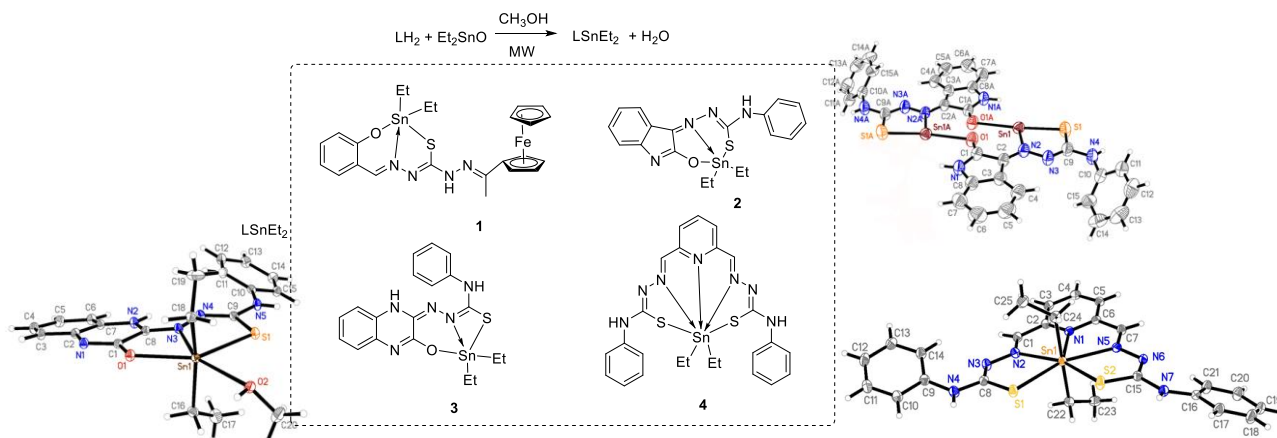
Л. Д. Лабуцкая, В. Ю. Прошутинская, И. В. Крылова, П. Г. Шангин,

М. А. Сыроешкин, Е. Н. Николаевская

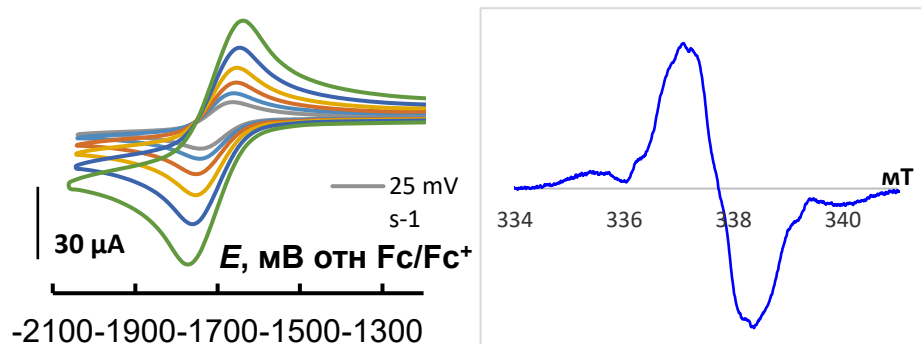
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: lilia_07g@mail.ru

В работе с помощью циклической вольтамперометрии изучено окислительно-восстановительное поведение моноядерных комплексов олова(IV) с лигандами, содержащими гидразоновый фрагмент.



Выяснено, что электрохимическое окисление и восстановление комплексов **1**, **2** и **3** носят необратимый характер и сопровождаются дальнейшими химическими превращениями образующихся радикальных производных. В отличие от них электровосстановление комплекса **4** приводит к образованию очень устойчивых анион-радикальных частиц, что подтверждается наличием одноэлектронного обратимого пика на ЦВА кривой. Электрохимически генерированный анион-радикал производного **4**^{•-} оказался настолько устойчив, что нам удалось его зарегистрировать не только при генерации методом ЦВА, но и с помощью ЭПР спектроскопии.



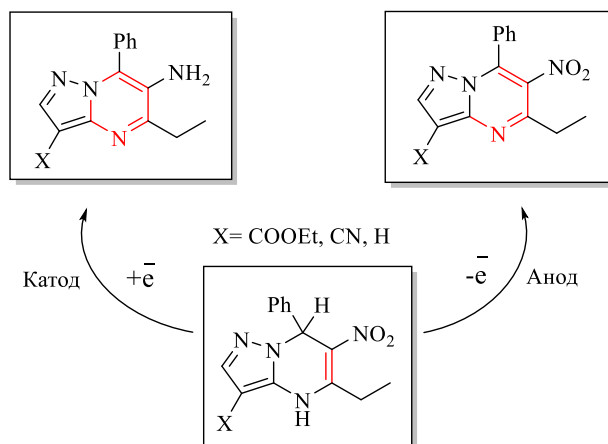
КАСКАДНЫЕ ПРИЭЛЕКТРОДНЫЕ РЕАКЦИИ [4,7-ДИГИДРО-6-НИТРОПИРАЗОЛО[1,5-А]ПИРИМИДИНОВ ПРИ ПЕРЕНОСЕ ЭЛЕКТРОНА В РАСТВОРАХ ДМФА

А.В. Лалов, Л. В. Михальченко, М. Ю. Леонова

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Изучены процессы электрохимического восстановления и электрохимического окисления биологически активных 4,7-дигидро-6-нитро-4,7-дигидропиразоло[1,5-а]пиримидинов на стеклоуглеродном электроде в растворах ДМФА на фоне 0,1 М Bu₄NBF₄ или Bu₄NClO₄. Методом циклической вольтамперометрии установлено, что первая стадия электрохимического восстановления сопровождается реакциями протонирования радикальных анионов исходным веществом. Последующая стадия включает изомеризацию сформировавшегося нитрозосоединения, за которой следует двухэлектронная восстановительная реакция промежуточных соединений, приводящая к синхронному появлению аминогруппы и ароматизацией пиримидинового цикла.



Процесс электрохимического окисления осуществляется последовательно через многократное элиминирование водорода и заканчивается образованием стабильного ароматического нитропроизводного благодаря ароматизации пиримидинового цикла.

Проведённые квантово-химические расчёты дали возможность подробно изучить механизмы формирования ароматических структур при восстановлении и окислении исследованных нитросоединений. Изучение динамики свободной энергии Гиббса помогло определить наиболее энергетически выгодные направления химических преобразований и установить основные траектории течения реакций. На основании собранных экспериментальных данных и проведённых расчётных исследований сформулированы возможные механизмы рассматриваемых электрохимических превращений.

ФОТОХИМИЧЕСКИЙ ПОХОД К СИНТЕЗУ ВИЦИНАЛЬНЫХ ГИДРОКСИАЗИДОВ ИЗ ВИНИЛАРЕНОВ

Д. А. Лапшин¹, И. Б. Крылов¹, О. О. Сегиди¹, Е. А. Козлова², А. О. Терентьев¹

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

119991 Москва, Ленинский просп. 47.

2. Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск просп. Академика Лаврентьева, 5.

E-mail: lapshin793@mail.ru

Реакции присоединения по кратной связи C=C являются крайне эффективным способом создания двух новых связей углерод-функциональная группа. При использовании такого подхода сразу две группы вводятся в молекулу в одну стадию. Таким образом, увеличивается атомная эффективность синтеза, сокращается число стадий и уменьшается количество отходов. Одними из перспективных с точки зрения зеленой химии являются реакции, протекающие под действием видимого света. Однако, лишь малое количество органических соединений способно эффективно поглощать видимый свет и тем самым начинать фотохимическую реакцию. Одним из примеров таких соединений являются вещества содержащие слабые связи.

Йод и его соединения часто используются в радикальных и ионных процессах присоединения по кратной связи. Образующаяся в ходе реакции связь C-I может быть относительно легко разрушена под действием света. На основании данных свойств соединений йода был осуществлен синтез вицинальных гидроксиазидов из стиролов в фотохимической системе на основе гетерогенного фотокатализатора и источника йода. В работе разработан новый подход к проведению фотохимических превращений, опирающийся на применение комбинации иодида аммония в роли гомогенного фотокатализатора и гетерогенного фотокатализатора на основе нитрида углерода.

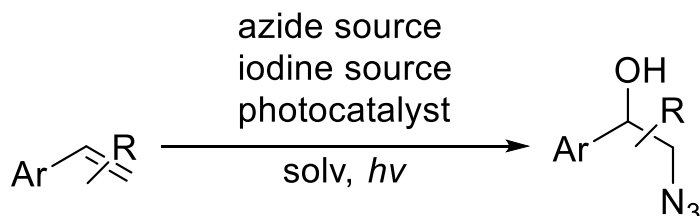


Рис. 1. Схема реакции фотохимического гидроксиазидирования стиролов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ – 24-13-00439.

СИНТЕЗ КАТИОННОГО PNP - ПИНЦЕРНОГО КОМПЛЕКСА ПЛАТИНЫ (II) И ЕГО ФОТО- И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

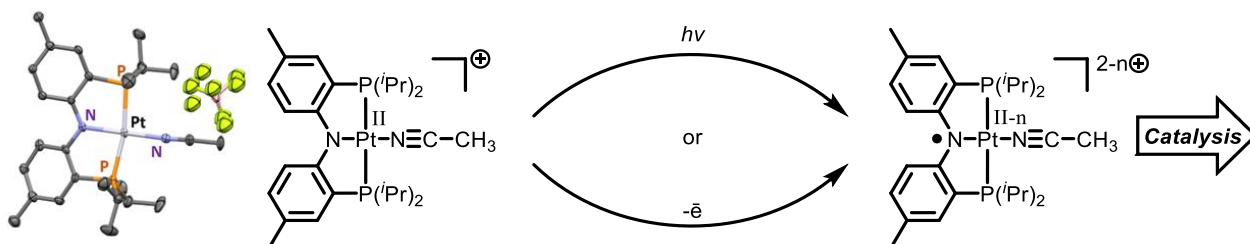
Е. Е. Левина^{1,2}, И. Ф. Сахапов¹, Н. В. Белкова³, З. Н. Гафуров¹, Д. Г. Яхваров^{1,2}

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, 420088 Казань, ул. Академика Арбузова, 8.

²Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский федеральный университет, 420008 Казань, ул. Кремлевская, 18. E-mail: evalevina.05@mail.ru

³ИНЭОС РАН, 119334 Москва, ул. Вавилова, 28 стр. 1

Пинцерные комплексы переходных металлов, в особенности на основе платины, привлекают внимание благодаря своей высокой термо- и химостабильности, а также способности катализировать разнообразные превращения, включая C–H активацию, дегидрирование и окислительные реакции [1]. Фото- и электрохимическая активация таких комплексов открывает новые пути для получения высокореакционноспособных интермедиатов, включая лиганд-центрированные радикалы, что имеет важное значение как для фундаментальной химии, так и для разработки новых фотокатализаторов [2].



В ходе работы был осуществлен синтез катионного комплекса платины (II) с PNP-пинцерным лигандом на основе дифениламина методом замещения хлорид-ионов в присутствии AgBF_4 с последующим фото- и электроиндуцированным образованием лиганд-центрированного аминил-радикального комплекса платины. Природа образующихся продуктов была установлена различными физико-химическими методами анализа, включая ЭПР-спектроскопию.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

Список литературы:

1. Михайлов, И.К.; Гафуров, З.Н.; Яхваров, Д.Г. и др. *Изв. АН. Сер. хим.* **2025**, 74, 1895.
2. Kagilev, A.A.; Gafurov, Z.N.; Sakharov, I.F.; Belkova, N.V.; Yakhvarov, D.G. et al. *J. Electroanal. Chem.* **2024**, 956, 118084.

ПРИМЕНЕНИЕ РЕЛЯТИВИСТСКИХ МЕТОДОВ МНОГОКОНФИГУРАЦИОННОЙ КВАНТОВОЙ ХИМИИ ДЛЯ ОПИСАНИЯ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ Yb(III) С ОРГАНИЧЕСКИМИ РАДИКАЛАМИ

С.В. Мальцева, Д.Е. Горбунов, Н.П. Грицан, А.А. Дмитриев

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

Институтская, 3, Новосибирск, Новосибирская обл., 630090

e-mail: lana.maltseva04@gmail.com

В последние годы возрастает роль направленного поиска новых молекулярных магнитных материалов, перспективных в области микроэлектроники и спинтроники. Большое внимание уделяется, в частности, одномолекулярным магнитам (ОММ), среди которых можно выделить комплексы лантанидов с радикалами. В данной работе теоретически исследованы электронная структура и магнитные свойства комплекса иттербия (Yb^{III}) с органическим тиадимиидным анион-радикалом с использованием релятивистских многоконфигурационных методов квантовой химии. На начальном этапе методом SA-CASSCF была рассчитана структура и свойства энергетических уровней, которая была уточнена при учете динамической электронной корреляции методом NEVPT2. Скалярные релятивистские эффекты учтены при использовании гамильтонианов ZORA, DKH, X2C. Спин-орбитальное взаимодействие учтено вне рамок теории возмущения методом SOC-QDPT. Результаты проведенных расчетов были использованы для вычисления молекулярной магнитной восприимчивости (χ) данного комплекса, измеренной ранее экспериментально и имеющей характерный вид с максимумом при $T_{\text{макс}} = 280\text{ K}$ и $\chi_{\text{макс}} = 0,006\text{ см}^3/\text{моль}$. Анализ результатов расчетов показывает, что температурная зависимость χ определяется заселенностью четырех нижних магнитных подуровней, которые возникают из-за обменного взаимодействия нижнего крамерсова дублета катиона иттербия с радикалом. При этом учитывается как изотропное, так и асимметричное обменное взаимодействие. Все используемые гамильтонианы при расчетах методом SA-CASSCF приводят к одинаковому виду зависимости $\chi(T)$ с $T_{\text{макс}} = 30\text{ K}$ ($\chi_{\text{макс}} = 0,416\text{ см}^3/\text{моль}$). Учет динамической корреляции с использованием гамильтонианов ZORA или DKH2 приводит к $T_{\text{макс}} = 67\text{ K}$, $\chi_{\text{макс}} = 0,018\text{ см}^3/\text{моль}$, а для гамильтониана X2C $T_{\text{макс}} = 73\text{ K}$, $\chi_{\text{макс}} = 0,017\text{ см}^3/\text{моль}$. Таким образом, было достигнуто качественное, но не количественное согласование расчета с экспериментом, наилучшее приближение получено с гамильтонианом X2C с учетом динамической корреляции и расширенным базисом для Yb.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта № 22-13-00077.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ЭДАРАВОНА И ЕГО АМИННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НА ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

А. Р. Мигранов, Л. Р. Якупова, С. А. Грабовский, Р. Л. Сафиуллин

Уфимский институт химии УФИЦ РАН

450054 Уфа, пр-кт Октября, д.71, E-mail: almazmigranov@yandex.ru

В рамках настоящего исследования, с целью выяснения механизмов ингибирования радикально-цепного окисления тетрагидрофурана (ТГФ) и 1,4-диоксана (ДО), проведено комплексное изучение взаимодействия 3-метил-1-фенил-1*H*-пиразол-5-она (эдарапон), 5-амино-1-фенил-1*H*-пиразол-3-ола, 3-амино-1-фенил-1*H*-пиразол-5-она и 2-циано-*N*-фенилацетогидразида с пероксильными радикалами. Для экспериментального определения кинетических параметров окисления использовалась дифференциальная установка, обеспечивающая мониторинг количества поглощенного кислорода во времени. Измерена константа скорости реакции указанных соединений с пероксильными радикалами ТГФ и ДО. Показано, что эффективность ингибирования окисления ТГФ и ДО существенно зависит от структуры пиразолонового ядра и положения аминогруппы. Для объяснения места отрыва атома водорода от исследуемых молекул были проведены квантово-химические расчеты. На основании энергетических и электронных характеристик молекул ингибиторов и их переходных состояний, образующихся в процессе взаимодействия производных пиразолона с пероксильными радикалами, установлены Х-Н связи, ответственные за ингибирование. Сопоставление экспериментальных и теоретических данных позволило установить корреляцию между структурой производных пиразолона и их реакционной способностью. Полученные результаты указывают на возможность целенаправленного выбора пиразолоновых производных в роли антиоксидантов, а также предоставляют ценную информацию для понимания механизмов антиоксидантного действия азотсодержащих соединений. Совокупность использования кинетических параметров ингибированного окисления углеводородов и квантово-химических расчетов значительно расширило возможности исследования радикальных реакций и позволило получить полные и достоверные данные о механизмах ингибирования окисления тетрагидрофурана и 1,4-диоксана.

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ УфИХ УФИЦ РАН по теме «Кинетическое, спектрально-люминесцентное и теоретическое исследование ключевых интермедиатов в химических и биохимических процессах окисления» рег. № НИОКТР 125020601626-9.

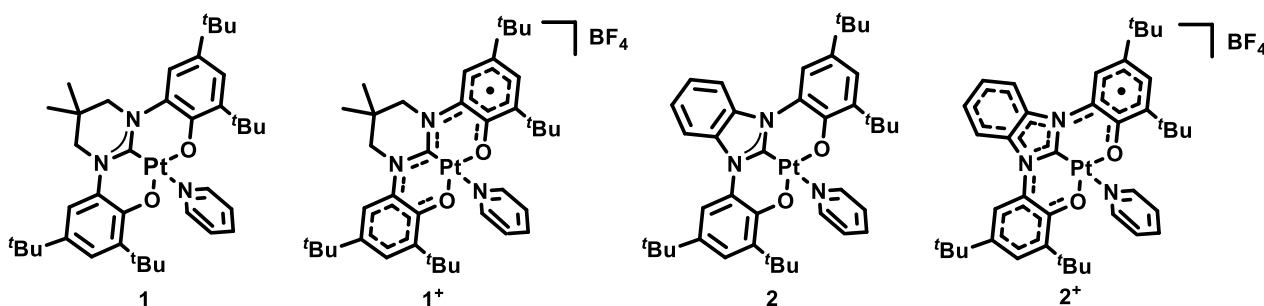
КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ БИСФЕНОЛЯТНЫХ ННС-ПИНЦЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(II) В РЕАКЦИЯХ ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЯ

И. К. Михайлов, З. Н. Гафуров, А. А. Загидуллин, Д. Г. Яхваров

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

Процесс гидросилилирования кратных связей занимает одно из важных мест в промышленной химии, поскольку лежит в основе получения силиконовых материалов и различных функциональных полимеров. Несмотря на высокую активность традиционных платиновых катализаторов, таких как комплекс Карстеда, их практическое применение ограничивается из-за низкой стабильности. В последние годы всё большее внимание уделяется пинцерным комплексам переходных металлов. Эти соединения характеризуются повышенной стабильностью за счёт жёсткой координационной геометрии и возможностью тонкой электронной настройки металлоцентра [1, 2].

В настоящем исследовании рассмотрены пинцерные комплексы платины(II) с бисфенолятными ННС-лигандами (**1** и **2**) и их стабильные катион-радикальные производные (**1⁺** и **2⁺**). Установлено, что данные комплексы проявляют высокую каталитическую активность в реакциях гидросилилирования винильных субстратов. Наибольшая каталитическая активность наблюдается у комплексов с тетрагидропиримидинилиденовым ННС-фрагментом, причем активность **1⁺** выше, чем у **1**, что подчёркивает определяющее влияние электронной структуры карбенового лиганда и феноксильного радикала на каталитические свойства системы.



Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

Список литературы:

1. Mikhailov, I.K.; Gafurov, Z.N.; Trifonov, A.A.; Yakhvarov, D.G. et al. *Catalysts*, **2023**, *13*, 1291.
2. Gafurov, Z.N.; Mikhailov, I.K.; Trifonov, A.A.; Yakhvarov, D.G. et al. *Russ. Chem. Bull.*, **2024**, *73*, 3259.

СИНТЕЗ β -КЕТОФОСФОНАТОВ ЧЕРЕЗ АЭРОБНОЕ МЕДЬ (II) – КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ ЕНОЛАЦЕТАТОВ

Ф. К. Монин^{1,2}, А. С. Будников¹, И. Б. Крылов¹, В. М. Меркулова¹,

А. И. Иловайский¹, А. О. Терентьев¹

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

119991 Москва, Ленинский просп. 47

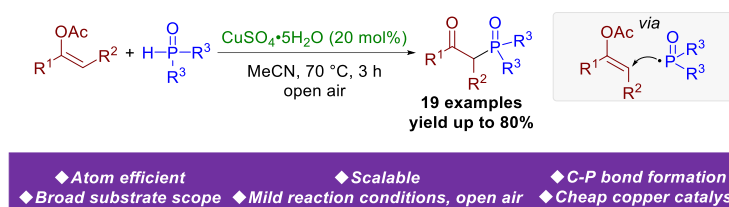
²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

119991, Москва, Ленинские Горы 1

E-mail: fedor.k.monin@gmail.com

Среди фосфорорганических соединений β -кетофосфонаты имеют особое значение, так как широко применяются в синтезе алкенов, α,β -непредельных карбонильных соединений, гетероциклов, хиральных β -амино- и β -гидроксифосфоновых кислот, а также используются в качестве комплексонов переходных металлов. Классические подходы к синтезу β -кетофосфонатов основаны на реакции Арбузова, ацилировании алкилфосфонатов и гидратации алкинилфосфонатов. Однако эти методы имеют ряд недостатков, включая ограниченный выбор субстратов, большие избытки реагентов и жесткие условия реакции.

В настоящей работе [1] предложен новый метод синтеза β -кетофосфонатов, основанный на фосфорилировании енолацетатов в присутствии каталитических количеств пентагидрата сульфата меди (II).



Преимущество метода заключается в мягких условиях проведения реакции, а также в доступности исходных енолацетатов, которые могут быть получены из соответствующих кетонов. Разработанный подход позволяет получать целевые β -кетофосфонаты из различных замещенных енолацетатов, а также легко масштабируется до граммовых количеств без потери эффективности реакции.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 24-13-00310).

Список литературы:

1. Budnikov, A. S., Krylov, I. B., Monin, F. K., Merkulova, V. M., Ilovaisky, A. I., Yan, L., Yu, B., Terent'ev, A. O. *Beilstein J. Org. Chem.* **2025**, *21*, 1192–1200.

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ОЛОВА(IV) С ЛИГАНДАМИ НА ОСНОВЕ BIAN

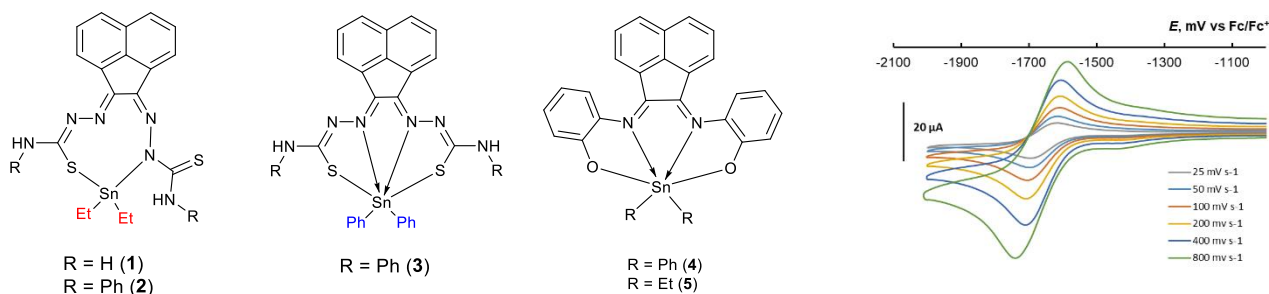
Л. Д. Лабутская, В. А. Клок, И. В. Крылова, П. Г. Шангин,

М. А. Сыроешкин, Е. Н. Николаевская

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

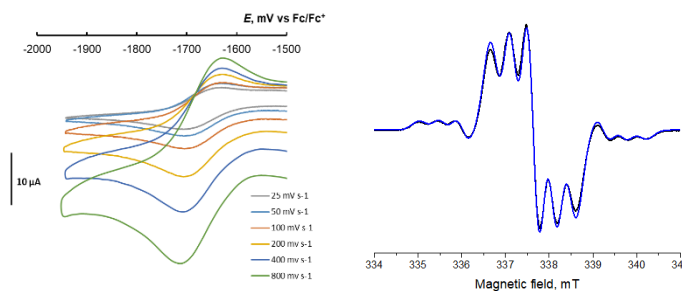
119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: en@ioc.ac.ru

В работе получены новые комплексы олова(IV) с редокс-активными лигандами на основе бис-иминоаценафтена (BIAN). Редокс свойства комплексов изучены с помощью циклической вольтамперометрии. Поскольку лигандные системы могут принимать несколько электронов, их кривые электрохимического восстановления содержат несколько волн. Первая волна электрохимического восстановления комплексов **1-5** квазиобратима, что говорит об относительной стабильности образующихся радикальных производных. Более того, удалось не только наблюдать за образованием радикалов (в момент их генерации методом ЦВА), но и описать их спектры ЭПР. Вторая волна восстановления комплексов **1-4** необратима и сопровождается дальнейшими химическими превращениями радикальных частиц. В отличие от них, вторая волна восстановления комплекса **5** обратима и приводит к образованию относительно стабильных дианионных производных.



ЦВА кривая восстановления комплекса **1**

Complexes	E_{red} , V	E_{ox} , V
1	-1.69 ($E_{1/2} = -1649$ mV) -2.30	0.37
2	-1.55 ($E_{1/2} = -1505$ mV) -2.05	0.46
3	-1.61 ($E_{1/2} = -1570$ mV) -1.92	0.47
4	-1.53 ($E_{1/2} = -1500$ mV) -1.98 -2.75	0.06
5	-1.18 ($E_{1/2} = -1145$ mV) -1.70 ($E_{1/2} = -1667$ mV)	0.29



Вторая волна восстановления комплекса **5** (слева) и ЭПР спектры (наблюдаемый и симулированный) электрохимически-генерированного анион-радикала [5]^{•-}

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 25-13-00467.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ АЛКОКСИЛИРОВАНИЕ АКТИВИРОВАННОЙ С–Н СВЯЗИ

А. С. Окороков^{1,2}, Я. А. Барсегян¹, В. А. Виль¹, А. О. Терентьев^{1,2}

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

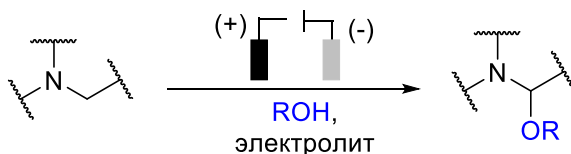
119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: okorokovartem92@gmail.com

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

125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9

В настоящее время применение электрического тока в синтезе органических соединений снова приобретает большую значимость. Органический электросинтез позволяет создавать новые С–С и С–Нет связи с высокой атомной экономичностью из простых и доступных реагентов. Фокус нашей работы сосредоточен на создании новых С–О связей, поскольку они составляют основу многих природных соединений и фармацевтических препаратов.

На сегодняшний день разработаны различные электрохимические подходы к созданию С–О связи для широкого круга органических соединений — алкенов, алкиларенов, гетероциклических и многих других классов соединений. Классическим примером электрохимического алкоксилирования является окисление по Шоно. Открытая в 1975 году реакция Шоно представляет собой анодное окисление α -углеродного атома в карбаматах, амидах и мочевилах, приводящее к образованию N,O-ацеталей в результате перехвата молекулой спирта высокорекреационноспособного N-ацилиминиевого катиона. Несмотря на полувековую историю этого процесса, задача селективного алкоксилирования отдельных классов N-ациламинов до сих пор остаётся нерешенной.



В настоящей работе разработан метод селективного электрохимического алкоксилирования активированной С–Н связи.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 24-13-00310.

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ОКСИДА ГРАФЕНА КАТИОН-РАДИКАЛАМИ П-АМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЭКСФОЛИАЦИИ ГРАФИТА

П. В. Оськин, В.А. Алферов

Тульский государственный университет

300012 Тула, проспект Ленина 92. E-mail: pavelfraj@yandex.ru

Одним из ключевых вызовов в химии углеродных материалов является разработка эффективных методов направленной модификации поверхности графеновых наноструктур. В данной работе предложен подход, сочетающий анодную электрохимическую эксфолиацию графита и одновременное окисление п-аминобензойной кислоты (ПАБК) до её катион-радикала с последующим его присоединением к образующемуся оксиду графена (ОГ).

Получение ОГ проводили в потенциостатическом режиме в двухэлектродной ячейке при потенциале 7,5 В в растворе, содержащем 0,5 М сульфата натрия и 30 мМ ПАБК. Для подтверждения успешности функционализации был применен комплекс физико-химических методов. В колебательных спектрах (ИК и КР) функционализированных образцов ОГ идентифицированы полосы, однозначно относящиеся к фрагментам ПАБК. Важным наблюдением стало снижение соотношения интенсивностей I_D/I_G в спектре функционализированного образца по сравнению с нефункционализированным ОГ. Это объясняется проявлением антиоксидантной активности ПАБК, которая, выступая в роли ловушки активных форм кислорода, ингибирует процессы окислительной деструкции графеновых листов в ходе процесса электрохимической эксфолиации.

Электрохимические свойства полученного материала исследованы методом циклической вольтамперометрии, для этого ОГ наносили на поверхность стеклоуглеродного электрода капельным методом. На вольтамперограммах модифицированного ОГ в 0.1 М HCl наблюдается две пары четко выраженных пиков, соответствующих полностью обратимым окислительно-восстановительным системам ($\Delta E < 60$ мВ). Установленная редокс-активность обусловлена присутствием ковалентно присоединенных электроактивных фрагментов ПАБК. С использованием функционализированного ОГ был создан электрохимический сенсор для определения ацетаминофена в комбинированных фармацевтических препаратах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания № FEWG-2024-0003

АЗОЭФИРЫ ОКСИМОВ – НОВЫЙ ЛЕГКОДОСТУПНЫЙ КЛАСС ФУНГИЦИДОВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ РАСТЕНИЙ

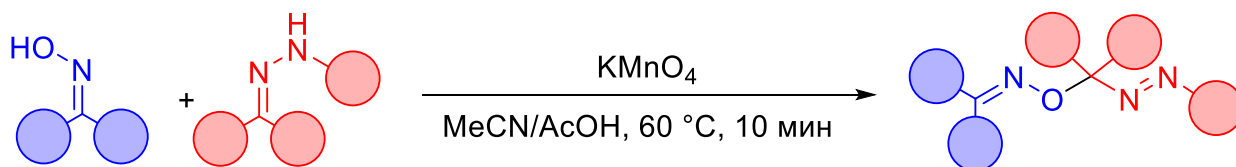
Д. Ю. Печень^{1,2}, А. С. Будников², М. И. Шевченко², И. Б. Крылов²,
А. И. Иловайский², А. О. Терентьев²

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет 119991 Москва, Ленинские горы. 1, стр. 3

²Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН
119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: dpchn05@gmail.com

Одной из ключевых технологий в современном сельском хозяйстве является химическая защита растений. Фундаментальной проблемой в этой области является повышенная резистентность к применяемым противогрибковым препаратам, что представляет собой непосредственную угрозу продовольственной безопасности страны. Большинство используемых коммерческих фунгицидов относятся к узкому количеству классов и обладают схожим механизмом действия, что способствует развитию резистентности фитопатогенов как в сельском хозяйстве, так и в медицине. Как следствие, возникает потребность в соединениях с различными механизмами действия для расширения фунгицидного контроля и снижения риска возникновения резистентности у патогенов.

Ранее азозфиры оксимов были предложены нами в качестве нового класса фунгицидов [1]. В настоящей работе представлен первый масштабируемый и практически удобный метод их синтеза. Разработанный подход применим для широкого спектра оксимов и гидразонов альдегидов и кетонов как алифатического, так и ароматического рядов. Синтезированные азозфиры оксимов продемонстрировали высокую фунгицидную активность *in vitro* против широкого спектра фитопатогенных грибов, сравнимую, а зачастую превышающую активность коммерчески используемых препаратов, что в сочетании с простотой синтеза открывает перспективы для их дальнейшего применения в качестве средств защиты растений.



Работа ведется при поддержке гранта РФФИ 19-73-20190.

Список литературы:

1. Budnikov. A. S., Krylov I. B., Shevchenko M. I., Segida O. O., Lastovko A. V., Alekseenko A. L., Ilovaisky A. I., Nikishin G. I., Terent'ev A. O. *Molecules*. **2023**. Vol. 28, no. 23. — P. 7863–7883.

ОЦЕНКА АНТИРАДИКАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПРОИЗВОДНЫХ ИЗОИНДОЛИНА

М. А. Половинкина¹, А. Д. Колумбет², В. П. Осипова¹, А. В. Великородов³, Ю. Т. Пименов²

¹Федеральный исследовательский центр ЮНЦ РАН, 344006 Ростов-на-Дону,

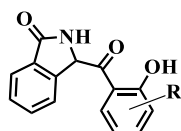
просп. Чехова, д.41. E-mail: polovinkina.ast@gmail.com

²Астраханский государственный технический университет,

414056 Астрахань, ул. Татищева д.16.

³Астраханский государственный университет, 414056 Астрахань, ул. Татищева д.20.

Исследована активность *o*-, *m*-, *n*-структурных изомеров производных изоиндолина **1-3** в отношении синтетических стабильных 1,1-дифенил-2-пикрилгидразильного радикала (ДФПГ) и катион-радикала 2,2'-азинобис-3-этилбензотиазолин-6-сульфоната (АБТС), а также природного радикала оксида азота (NO) в сравнении с 2,6-ди-*трет*-бутилфенолом (ионолом). В АБТС тесте для всех изомеров установлено умеренное ингибирующее действие, сопоставимое с активностью ионола (табл.).



R = *o*-NHCO₂Me (**1**) *m*-NHCO₂Me (**2**) *n*-NHCO₂Me (**3**)

Табл. Антирадикальная активность соединений **1-3** и ионола, % ингибирования

	1	2	3	ионол
АБТС	22.30 ± 0.86	27.46 ± 1.04	33.99 ± 1.17	29.65 ± 0.65
ДФПГ	54.33 ± 1.38	69.94 ± 2.42	57.71 ± 2.17	31.78 ± 1.01
NO	63.63 ± 1.78	76.47 ± 2.91	64.22 ± 2.66	33.36 ± 0.37

Утилизирующая активность соединений **1-3** в отношении ДФПГ и NO радикалов практически в 2 раза превышает эффективность реперного антиоксиданта, при этом наибольшая степень ингибирования в обеих модельных системах установлена для производного индолина **2**, содержащего карбаматную группу в *m*-положении. Выявлена антирадикальная активность производных изоиндолина в различных тест-системах и показано, что все *o*-, *m*-, *n*-структурные изомеры проявляют схожее антиоксидантное действие, при этом их активность в отношении ДФПГ и NO радикалов значительно выше, чем в АБТС-тесте. Полученные данные свидетельствуют о том, что активность соединений определяется не только их строением, но и типом нейтрализуемого стабильного радикала, что обуславливает необходимость дальнейшего изучения антиоксидантных свойств синтезированных изомеров с целью установления взаимосвязи структура-активность.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение № 075-15-2024-528 от 24.04.2024 на реализацию КНП по приоритетным направлениям научно-технологического развития).

ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ КОНТРАСТ-РЕАГЕНТЫ ДЛЯ МРТ НА ОСНОВЕ УСТОЙЧИВЫХ К ВОССТАНОВЛЕНИЮ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

Ю. Ф. Полиенко,¹ И. Ф. Журко,¹ С. А. Добрынин,¹ Д. Е. Митин,² И. А. Кирилюк¹

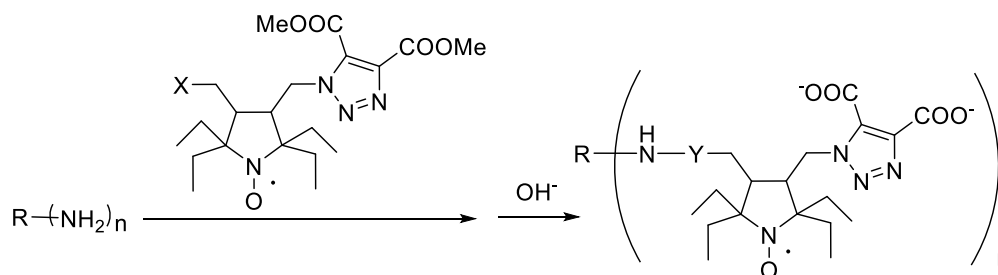
¹Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, 630090,

Российская Федерация, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д.9

²Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН, 630090,

Российская Федерация, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д.8

Полирадикальные структуры, полученные на основе стабильных нитроксильных радикалов являются основой для создания различных перспективных материалов, применяемых в органической электронике и аккумуляторах,¹ для получения антибактериальных покрытий² и органических контраст-реагентов для МРТ.³ Для последней области применения особенно важна устойчивость нитроксильных радикалов к восстановлению компонентами живых систем. Производные пирролидин-1-оксида с объёмными алкильными заместителями в окружении нитроксильной группы отличаются самой высокой устойчивостью к восстановлению из всех известных нитроксильных радикалов, но они липофильны и, как правило, нерастворимы в воде. Нами изучены различные способы получения полирадикалов - производных 2,2,5,5-тетраэтилпирролидин-1-оксида, содержащих в своём составе гидрофильные 4,5-дикарбокси-1,2,3-триазольные фрагменты, обеспечивающие растворимость в воде. Изучена устойчивость этих соединений к восстановлению в модельных системах и измерены их релаксивности.



$R-(NH_2)_n$ = ethylenediamine, TREN, PAMAM G3, polyethyleneimine

$X = NHCOCH_2Br; -OOCN \begin{array}{c} \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \end{array} \quad Y=CH_2CONH; OCONH$

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 23-13-00178.

Список литературы:

1. Xie, Y.; Zhang, K.; Yamauchi, Y.; Oyaizu, K.; Jia, Z. *Mater. Horiz.* **2021**, 8, 803-829.
2. Woehlk, H; Trimble, M. J.; Mansour, S. C., et al. *Polym. Chem.*, **2019**, 10, 4252-4258.
3. Luo, T.; Wang, B.; Chen, R.. et al. *J. Mater. Chem. B.* **2025**, 13, 372-398.

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПЕРЕНОС ЭЛЕКТРОНА БЕЗ КОНЬЮГАЦИИ: НОВАЯ КОНЦЕПЦИЯ ДИЗАЙНА НЕИННОЦЕНТНЫХ ЛИГАНДОВ

И. В. Проломов,^{1,2} И. В. Алабугин,³ М. Г. Медведев¹

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

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

³*Department of Chemistry and Biochemistry, Florida State University*

E-mail: ilyavpro@gmail.com

Неинноцентные лиганды могут служить мощным инструментом для придания комплексам переходных металлов реакционной способности, аналогичной реакционной способности систем благородных металлов. Однако нестабильность этих лигандов остается серьезным препятствием, особенно в случае органических каркасов, содержащих несколько гетероатомов. В нашем предыдущем исследовании мы изучали реакционную способность би- и трициклических аминокпероксидов в присутствии солей железа (II). [1] В этой работе мы представляем всестороннее компьютерное исследование комплексов, полученных путем формального внедрения железа по связи O—O каркасных органических (амино)пероксидов, раскрывая новые механизмы, лежащие в основе стабильности подобных комплексов. Наше исследование выявило явление внутримолекулярного переноса одного электрона (SET) от мостикового азота в неинноцентных лигандах, полученных из аминокпероксидов, что эффективно стабилизирует радикальную систему. Напротив, аналогичные комплексы, полученные из пероксидов (без азота), демонстрируют выраженную локализацию неспаренного электрона на атомах кислорода, координированных с атомом железа, что придает им значительную окислительную способность. Используя квантово-химические методы, в том числе DLPNO-CCSD(T) и теорию функционала плотности (ω B97X-D4), мы выясняем электронные структуры комплексов и количественно оцениваем тенденции их стабильности, демонстрируя, что внутримолекулярный SET значительно снижает реакционную способность комплексов с мостиковым атомом азота.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта 22-73-10124-П.

Список литературы:

1. Belyakova, Y. Y.; Radulov, P. S.; Novikov, R. A.; Prolomov, I. V.; Krivoshchapov, N. V.; Medvedev, M. G.; Yaremenko, I. A.; Alabugin, I. V.; Terent'ev, A. O. *J. Am. Chem. Soc.* **2025**, *147*, 387–396.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОКТЕЙЛЯ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ 3DPA2FBN

К. В. Путилин^{1,2}, А. А. Чадин^{1,2}, Н. С. Шлапаков², В. П. Анаников²

¹ Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова

² Институт Органической Химии им. Н. Д. Зелинского, Москва, Ленинский проспект, 47

E-mail: putilinkv@ioc.ac.ru

Фоторедокс-катализ является интенсивно развивающейся областью современной химии и находит широкое применение в органическом синтезе. Последние исследования показывают, что зачастую в условиях фотохимических реакций фотокатализаторы подвержены процессам деградации. Изучение фотодеградации для нашедших широкое применение цианареновых фотокатализаторов, таких как 4CzIPN, 3DPAFIPN, 4DPAIPN и 3DPA2FBN, при помощи ТСХ показало, что только для 3DPA2FBN образуется устойчивый коктейль фотокатализаторов, в то время как в остальных случаях продукты деградации определяются фотокаталитической реакцией. Подробное исследование коктейля фотокатализаторов, образующегося из 3DPA2FBN, показало, что он является смесью продуктов циклизации (Рисунок 1), каждый из которых вносит свой вклад в общую каталитическую активность [1]. При помощи ТСХ был рассмотрен процесс деградации 3DPA2FBN в некоторых растворителях и в присутствии различных оснований, а также в ходе нескольких фотокаталитических реакций. Далее на примере модельной реакции присоединения малонового эфира к стиrolам при помощи ГХ-МС была определена каталитическая активность основных форм фотокатализатора. Также при помощи ТСХ были проанализированы взаимопревращения форм фотокатализатора, происходящие в реакционной смеси.

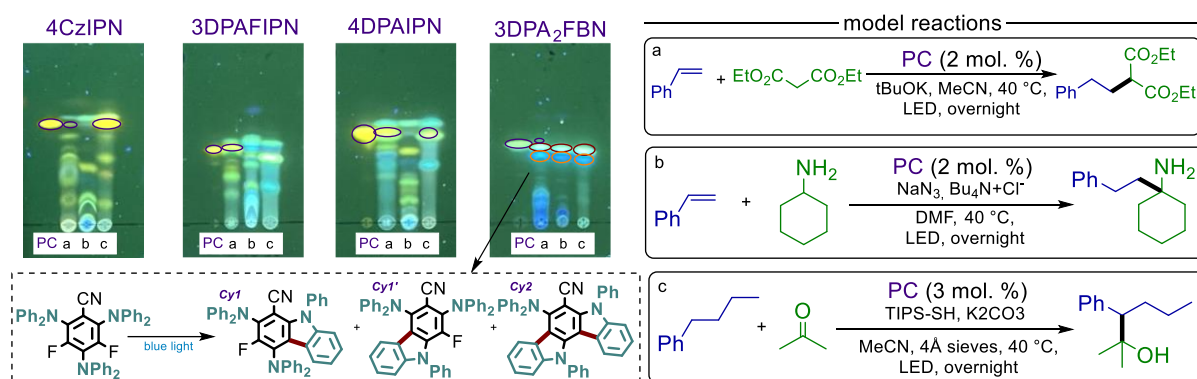


Рисунок 1. Сравнение процессов деградации цианареновых фотокатализаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 24-13-00099.

Список литературы:

1. Shlapakov N.S., Chadin A.A., Kobelev A.D., Putilin K.V., Korshunov V.M., Burykina J.V., Taydakov I.V., Ananikov V.P. Cocktail of photocatalysts forming from 3DPA2FBN [manuscript in preparation].

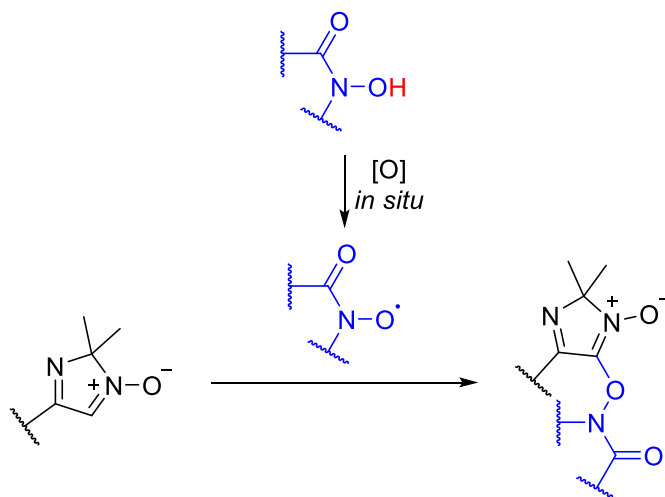
ПРИСОЕДИНЕНИЕ N-ОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ К НИТРОНАМ

М. Д. Родькин, Е. Л. Лопатьева, И. Б. Крылов, А. О. Терентьев

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: rodkinm2005@gmail.com

Альдонитроны представляют собой важный и синтетически доступный класс органических соединений. Помимо широкого круга реакций нуклеофильного присоединения альдонитроны способны участвовать в различных радикальных реакциях с образованием долгоживущих N-оксильных радикалов. Данное свойство позволяет успешно использовать данные соединения в качестве спиновых ловушек для перехвата и регистрации короткоживущих свободных радикалов в реакционной смеси. С другой стороны, радикальная функционализация sp^2 C-H с использованием O-центрированных радикалов с образованием нерадикальных продуктов в современной литературе описана мало и представляет собой, как правило, реакции, катализируемые металлокомплексными соединениями.



В настоящей работе изучено взаимодействие O-центрированных радикалов, генерируемых различными окислителями, с различными замещенными альдонитронами. Полученные продукты обладают перспективами ввиду возможности дальнейших синтетических превращений, в частности, получения O-замещенных гидросиламинов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 24-13-00439.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТРЕХЪЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ОКТАЭТИЛТЕТРАПИРАЗИНОПОРФИРАЗИНА ЖЕЛЕЗА(II) И 3d- МЕТАЛЛОВ

Н. Р. Романенко, М. А. Фараонов, Д. В. Конарев

Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
РАН

142432 Черногловка, пр. академика Н.Н. Семенова, д. 1. E-mail: Nikita.romanov796@mail.ru

Тетрапиразинопорфирины это макроциклические молекулы, содержащие 12 атомов азота по периферии макроцикла, способных выступать в качестве координационных центров для атомов различных металлов.

В ходе проделанной работы октаэтилтетрапиразинопорфиразин железа(II) ($\text{Et}_8\text{TPyzPzFe}^{\text{II}}$) был использован для получения мультиметаллических парамагнитных гомо- и гетероядерных координационных комплексов. Впервые были получены соединения состава $\{\text{TBA}^+\}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{I}^-)_2(\text{Et}_8\text{TPyzPz})^{2-} \cdot (\text{Fe}^{\text{II}}\text{I}_2)_2]^{2-}$ (1) и $\{\text{TBA}^+\}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{I}^-)_2(\text{Et}_8\text{TPyzPz})^{2-} \cdot (\text{Co}^{\text{II}}\text{I}_2)_2]^{2-}$ (2) путем взаимодействия $\text{Et}_8\text{TPyzPzFe}^{\text{II}}$ с иодидами $\text{Fe}^{\text{II}}\text{I}_2$ и $\text{Co}^{\text{II}}\text{I}_2$ в присутствии иодида тетрабутиламмония.

Комплексы были получены в виде монокристаллов, что позволило исследовать их кристаллическую и молекулярную структуру, а также исследовать магнитные свойства.

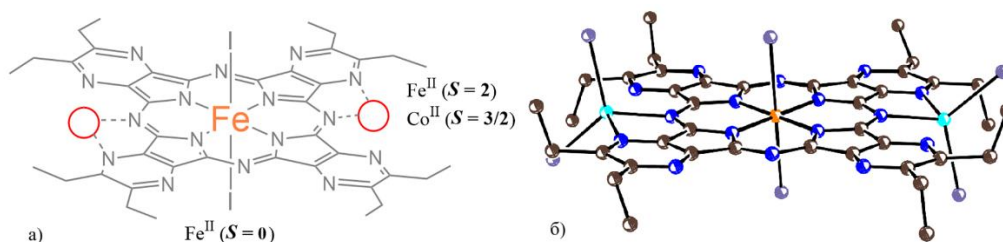


Рис. 1. Схематическое изображение полученных комплексов (а); молекулярная структура комплекса $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{I}^-)_2(\text{Et}_8\text{TPyzPz})^{2-} \cdot (\text{Co}^{\text{II}}\text{I}_2)_2]^{2-}$ (б).

Было установлено, что центральный атом железа(II) молекулы $\text{Et}_8\text{TPyzPzFe}^{\text{II}}$ в комплексах образует четыре короткие (1.917(3)–1.927(3) Å) и две более длинные (2.68 Å) связи N–Fe и I–Fe соответственно. По две молекулы соответствующего иодида металла координируются по периферии макроцикла Et_8TPyzPz , образуя связи M–N_{мезо} и M–N_{пиразин} (2.14 и 2.42 Å для Fe(II), 2.10 и 2.16 Å для Co(II)) (рис. 1).

Комплексы содержат низкоспиновый диамагнитный центральный ион Fe(II) и высокоспиновые периферийный ядра Fe^{II} и Co^{II} , антиферромагнитно связанные через диамагнитный лиганд $(\text{Et}_8\text{TPyzPz})^{2-}$ (рис. 1 (а)).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 25-73-10128.

ГИДРОПЕРОКСИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ (НОО·) В ОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕКОМБИНАЦИИ

Л. А. Румянцева, И. В. Москаленко, К. А. Золотовский

Университет ИТМО

197101 Санкт-Петербург, Кронверкский пр., д. 49, лит. А. E-mail: lubavarumka@gmail.com

Гидропероксильные радикалы ведут цепи при окислении многих органических соединений, таких как 1,4-циклогексадиен и замещенные 1,2 этилены, участвует в процессах окислительной деградации липидов и ДНК. Кроме того, HO_2 регенерируют полифенолы и нитроксильные радикалы. $\text{NOO}\cdot$ участвует в работе соантиоксидантных систем, поэтому важно учитывать реакции не только продолжения цепи, но и обрыва цепи.

Обычно обрыв цепи гидропероксидными радикалами рассматривается как процесс димеризации с образованием пероксида водорода и кислорода ($\text{NOO}\cdot + \text{NOO}\cdot \rightarrow$

$[\text{H-O-O-O-O-H}] \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + {}^1\text{O}_2$). Однако в случае замены водорода на дейтерий проявляется аномально большой кинетический изотопный эффект (КИЭ), что заставляет усомниться в данном механизме. Низкая энергия связи О-Н в гидроперксильном радикале позволяет ему участвовать в реакциях отрыва атома водорода (НАТ). Таким образом, теоретически возможен обрыв цепи через реакцию НАТ между двумя гидропероксильными радикалами.

Было найдено 24 переходных состояния (ПС) для данной реакции. При помощи Intrinsic Reaction Coordinate (IRC) были найдены реагенты и продукты для каждого ПС. Выяснилось, что предпочтительным механизмом оказался НАТ. Кроме того были рассчитаны КИЭ для найденных ПС и энергии активации для них.

Для самого простого случая обрыв цепи происходит не через рекомбинацию, а через отрыв атома водорода. В дальнейшем будут рассмотрены реакции обрыва цепи между гидропероксильными радикалами и другими органическими пероксильными радикалами.

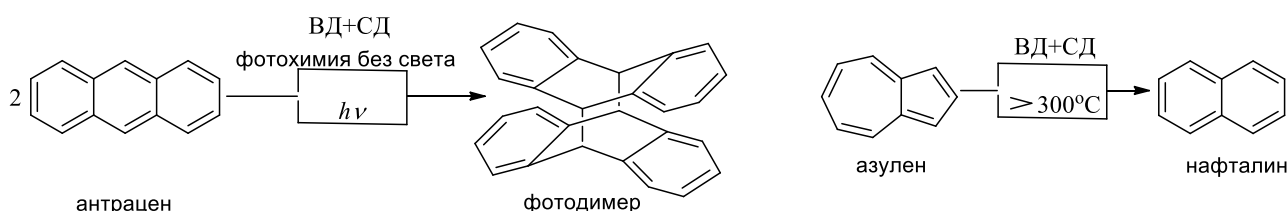
ВЫСОКОСПИНОВЫЙ АЛЮМИНИЙ. ГЕНЕРИРОВАНИЕ. МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ. ФОТОХИМИЯ БЕЗ СВЕТА

В. Б. Вольева¹, М. Н. Овсянникова¹, А. В. Рыжакова¹, В. А. Жорин²,
Е. В. Коверзанова², И. И. Левина¹

¹ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН
119334 Москва, ул. Косыгина 4. E-mail: violetta.voleva@gmail.com

²ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
119991 Москва, ул. Косыгина 4

Один из методов получения наноразмерных частиц металлов заключается в измельчении их бинарных композиций с органическими веществами, препятствующими обратному процессу компактизации металлов. Алюминий в композициях с антраценом и азуленом в условиях пластического течения под воздействием высокого давления (10-20 МПа) и сдвиговых деформаций (ВД+СД) на поворотных наковальнях Бриджмена (угол поворота 100°) образует дисперсии, которые в поле постоянного магнита проявляют свойства ферромагнетиков – притягиваются постоянным магнитом. В основном состоянии атом Al одновалентен с заполнением высших молекулярных орбиталей $3s^2 3p^1$. С энергией 83 ккал/грамм-атом возможен переход Al в возбужденное трехвалентное состояние $3s^1 3p^2$ Al (III). Условия ВД+СД обеспечивают энергию такого перехода. С участием Al (III) происходят превращения органических компонентов композиций – образование 9',9',10',10'-диантрацена, в обычных условиях образующегося при УФ-облучении, а также изомеризация азулена в нафталин, что в обычных условиях происходит при температурах выше 300°C.



Дисперсии металлов, полученных в условиях ВД+СД, приобретают более высокую антибактериальную активность (тестовые микроорганизмы *Staphylococcus albus* и *Escherichia coli*), чем необработанные порошки металлов (Cu, Zn и т.д.). Характеристической особенностью генерируемого в условиях ВД+СД Al (III), оказался эффект значительного стимулирования роста бактерий.

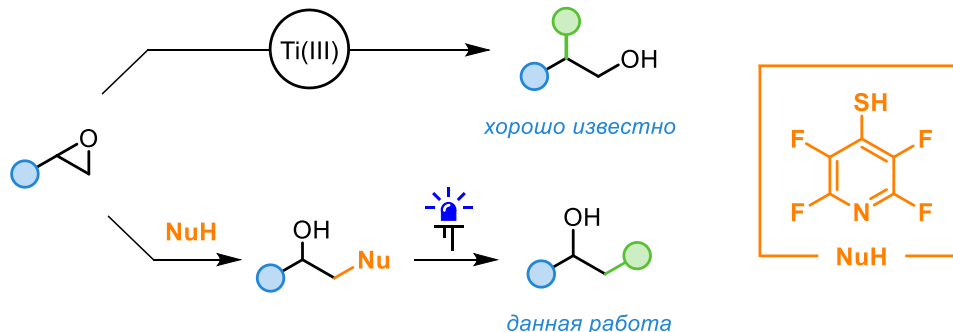
ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ЭПОКСИДОВ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ВИДИМЫМ СВЕТОМ

А. Г. Савченко^{1,2}, М. О. Зубков², А. Д. Дильман²

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет Москва, Ленинские горы 1, стр.3.

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

Структурный мотив эпоксидов представлен в большом количестве синтетических интермедиатов, а также биологически активных и природных соединениях. Одной из важнейших реакций эпоксидов является их восстановление соединениями титана(III), при котором происходит образование алкильного радикала, что позволяет получать различные продукты радикальной функционализации. Особенностью данной трансформации является высокая региоселективность: радикальный центр образуется строго у более замещенного атома углерода, что позволяет направленно осуществлять необходимые превращения. Нами предложен альтернативный подход к активации эпоксидов, позволяющий получать продукты с обратной региоселективностью.



Реализация данного подхода состоит во введении в молекулу редокс-активного фрагмента 4-(меркапто)тетрафторпиридина с последующей активацией интермедиата в условиях фотокатализа. Представленный метод позволяет осуществлять радикальную функционализацию эпоксидов при облучении видимым светом путем реакции с алкенами различной природы: акцепторами Михаэля и еноловыми эфирами [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2024-531).

Список литературы:

1. Savchenko A. G.; Zubkov M. O.; Levin V. V.; Dilmann A. D. *Org. Lett.* **2025**. DOI: 10.1021/acs.orglett.5c03458.

КОМПЛЕКСЫ Y, ND, Yb С РЕДОКС-АКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ О-ХИНОНОВОГО ТИПА: СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ

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

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

119991 Москва, Ленинский просп. 31. E-mail: aleksandrasamulionis@gmail.com

Развитие методов синтеза координационных соединений Nd и Yb с редокс-активными лигандами хинонового типа является перспективным инструментом для создания новых отечественных материалов, обладающих люминесценцией в ИК-области. Поиск люминесцентных свойств является нетипичным и недостаточно исследованным направлением развития химии комплексов металлов с редокс-активными лигандами.

В докладе будут освещены разработанные нами методики синтеза координационных соединений Y, Yb, Nd с редокс-активными лигандами - производными 3,5-ди-трет-бутил-о-бензохинона (3,5-Q). Будет детально обсуждено строение полученных катехолатов и семихинолятов Y, Nd, Yb, их реакционная способность и устойчивость по отношению к факторам окружающей среды.

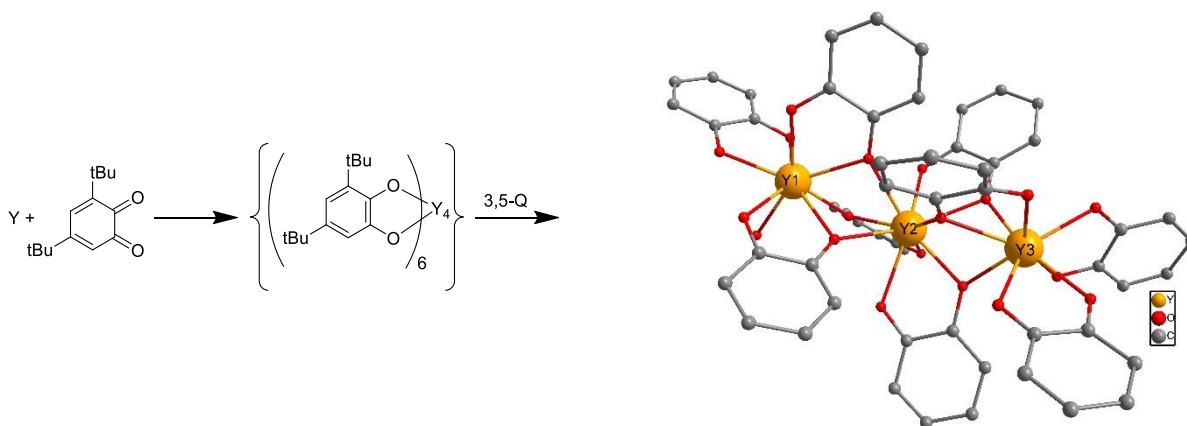


Схема синтеза семихинолята иттрия $[Y_3(SQ)_9(THF)]$. Молекулы тетрагидрофурана и трет-бутильных групп не показаны

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-73-10021, <https://rscf.ru/project/25-73-10021/>.

ПЕРОКСИДИРОВАНИЕ C(sp³)-Н ПОЛОЖЕНИЯ ТРЕТ-БУТИЛГИДРОПЕРОКСИДОМ В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

П.Ю. Сердюченко¹, Н.В. Лукашин^{1,2}, О.В. Битюков^{1,2}, В.А. Виль¹, А.О. Терентьев^{1,2}

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

119991 Москва, Ленинский просп. 47.

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

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

В настоящее время органические пероксиды активно используются в полимерной промышленности в качестве инициаторов свободнорадикальной полимеризации [1], а также в агрохимии, как действующие вещества противопаразитарных, противомаларийных и бактерицидных препаратов. Таким образом, разработка и усовершенствование методов синтеза, открытие новых классов органических пероксидов являются актуальным направлением химии.

Настоящая работа посвящена разработке метода пероксидирования C(sp³)-Н положения *трет*-бутилгидропероксидом в присутствии солей металлов переменной валентности и комплексообразующих реагентов (схема 1). Установлено, что соли Co(II), Fe(III), Mn(III), Cu(II), Ni(II) способны катализировать данный процесс.

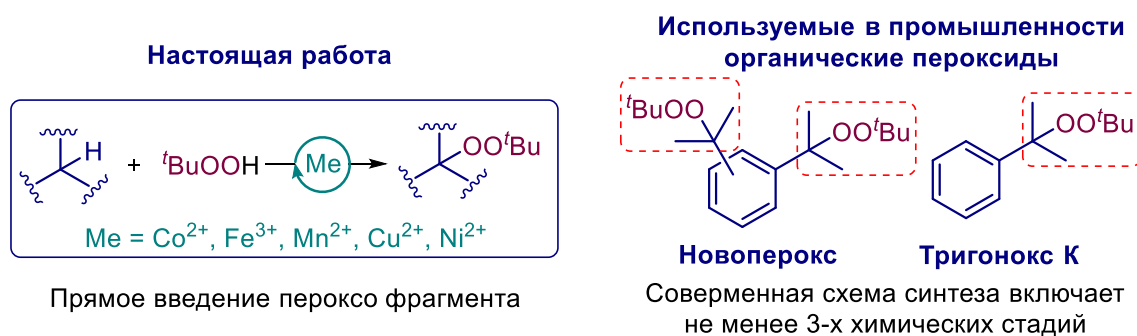


Схема 1. Пероксидирование C(sp³)-Н положения *трет*-бутилгидропероксидом в присутствии солей металлов переменной валентности.

Представленная работа носит высокий прикладной и фундаментальный характер, поскольку, с одной стороны, раскрывает новые возможности металлокомплексного катализа в процессах окисления, с другой стороны, делает возможным более короткий путь синтеза промышленно важных органических пероксидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Министерства науки и высшего образования FFZZ-2024-0001

Список литературы:

1. Ando. W. John Wiley and Sons, 1992, 195-219

ГЕНЕРАЦИЯ ПЕРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ В УСЛОВИЯХ НЕРАЗДЕЛЕННОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКИ ДЛЯ СИНТЕЗА ОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОКСИДОВ

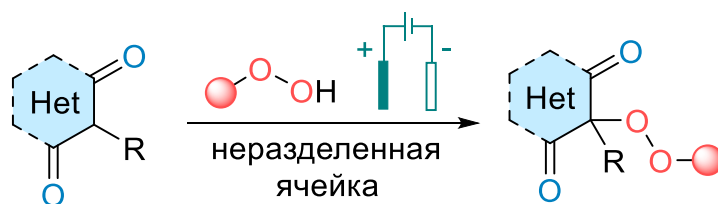
К.В. Скокова, О.В. Битюков, В.А. Виль, А.О. Терентьев

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Современный тенденции развития в органическом синтезе направлены на разработку эффективных, простых и экологичных методов создания химических связей. В течение последних десятилетий всё больше внимания привлекают электрохимический, а также фотохимический синтез. Данные подходы позволяют заменить часто токсичные окислители и восстановители. К тому же они открывают пути к новым, ранее недоступным превращениям за счет образования реакционноспособных интермедиатов, которые невозможно сгенерировать другими методами.

Одним из основных способов введения пероксидного фрагмента является генерация $\text{ROO}\cdot$ радикалов с их последующей рекомбинацией с C -центрированными радикалами. $\text{ROO}\cdot$ образуются из гидропероксидов под действием внешних химических окислителей, таких как соли металлов переменной валентности или иод и его соединения. Возможно ли отойти от использования вышеописанных окислительных систем и использовать вместо них электрический ток или видимый свет? Главной идеей настоящего исследования является использование электрического тока в качестве окислителя для проведения процессов пероксидирования.



В данной работе впервые показана возможность электрохимической генерации пероксильных радикалов неразделенной электрохимической ячейке с последующим пероксидированием C-H связи дикарбонильных соединений. Полученные органические пероксиды стабильны в данных условиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 19-73-20190.

ОБРАЗОВАНИЕ ДИМЕРОВ $\{\text{CrCo}(\text{CO})-\eta^2\text{-C}_{60}^-\}_2$ ПРИ ДИМЕРИЗАЦИИ АНИОНОВ–РАДИКАЛОВ $\text{CrCo}(\text{CO})-\eta^2\text{-C}_{60}^{\bullet-}$

П. А. Соболев, А. Ф. Шестаков, Д. В. Конарев

Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, Черноголовка, Россия

142432, Россия, г. Черноголовка, пр. академика Н.Н. Семенова, д. 1

pavelsobov479@gmail.com

Взаимодействие соли $\{\text{Криптант}(\text{K}^+)\}(\text{C}_{60}^{\bullet-})$ с избытком $\text{CrCo}(\text{CO})_2$ приводит к образованию чувствительной к кислороду соли $\{\text{Криптант}(\text{K}^+)\}(\text{CrCo}(\text{CO})-\eta^2\text{-C}_{60}^{\bullet-})$ (1) в виде кристаллов. При этом $\text{C}_{60}^{\bullet-}$ заменяет одну карбонильную группу в $\text{CrCo}(\text{CO})_2$. Два атома углерода связи 6-6 образуют связи $\text{Co}-\text{C}$ длиной 2.028(9) и 2.057(8) Å. Магнитный момент (1) равен 1.72 μ_B , что указывает на дублетное состояние $\{\text{CrCo}(\text{CO})-\eta^2\text{-C}_{60}^{\bullet-}\}$ ($S = 1/2$) при 300 К. Соединение демонстрирует полосу поглощения при 1054 нм и широкий сигнал электронного парамагнитного резонанса при $g = 2.0000$ с шириной линии 3.93 мТл (295 К), что характерно для анион-радикала $\text{C}_{60}^{\bullet-}$ и подтверждает локализацию спиновой и электронной плотности, в основном, на фуллерене. Это первый координационный комплекс переходного металла с анионом–радикалом $\text{C}_{60}^{\bullet-}$. $\{\text{CrCo}(\text{CO})-\eta^2\text{-C}_{60}^{\bullet-}\}$ димеризуется ниже 220 К с образованием диамагнитных димеров $\{\text{CrCo}(\text{CO})-\eta^2\text{-C}_{60}^-\}_2$, которые связаны одиночной $\text{C}-\text{C}$ связью. Атомы углерода между двумя гексагонами и пентагоном C_{60} образуют эту связь длиной 1.619(18) Å. Димеризация удлиняет связи $\text{Co}-\text{C}$ до 2.098(13) и 2.106(13) Å; однако, координация η^2 -типа сохраняется. После димеризации даже при медленном охлаждении остается приблизительно 20% спинов $S = 1/2$, что указывает на частичное сохранение парамагнитной мономерной фазы. В сохраненной мономерной фазе координация $\text{C}_{60}^{\bullet-}$ с CrCoCO становится асимметричной, при этом одна связь $\text{Co}-\text{C}$ укорачивается до 2.012(14) Å, а другая удлиняется до 2.262(14) Å, преобразуя координацию η^2 -типа в координацию η -типа. Димеризация частично подавляется в димерной фазе благодаря образованию плотно упакованных цепей из $\text{C}_{60}^{\bullet-}$, в которых анионы-радикалы выстраиваются параллельно друг другу шестиугольник напротив шестиугольника с близкими межплоскостными расстояниями 3.27-3.29 Å.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 24-13-00060.

Список литературы:

1 P. A. Sobov, I. A. Yakushev, A. F. Shestakov, M. A. Faraonov, A. Otsuka, H. Kitagawa, D. V. Konarev, *Organometallics*, в редакции.

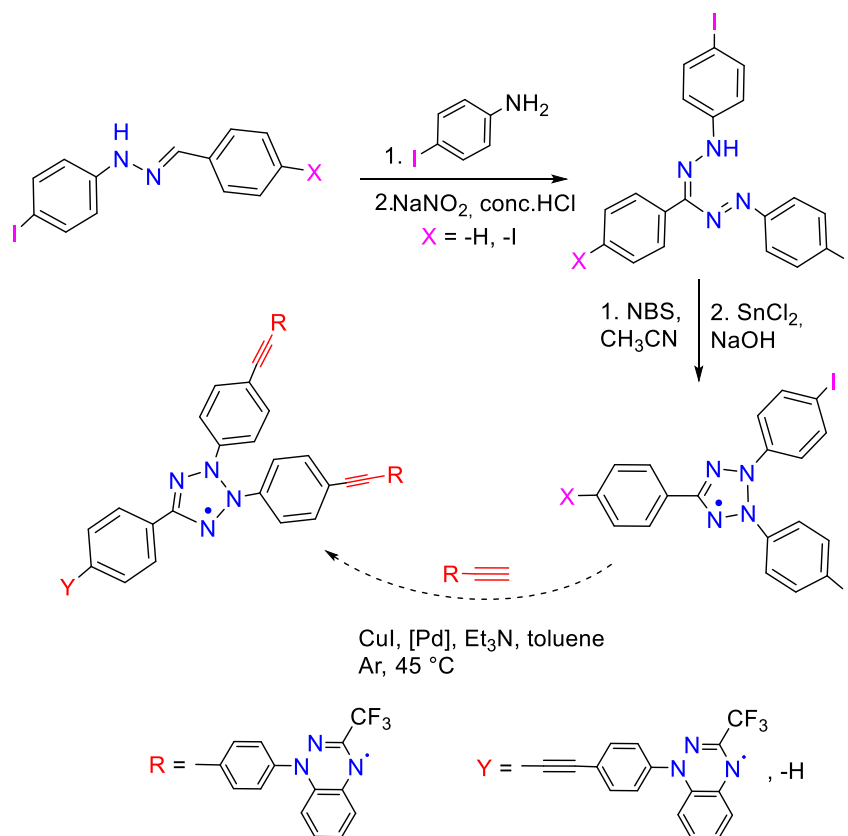
ПРЕДШЕСТВЕННИКИ ТЕТРАЗОЛИНОВЫХ РАДИКАЛОВ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Д. О. Сорокина, А. М. Зими́на, Е. В. Третьяков

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: zavnsc3@gmail.ru

Важной задачей органической химии является синтез фоточувствительных соединений, базирующийся на создании систем, содержащих в себе несколько радикальных центров. В качестве подобных систем можно рассмотреть тетразолиновые радикалы, модифицированные с помощью реакций кросс-сочетания на Pd(0)-катализаторе. В данной работе синтезирован ряд соединений, способных выступать в качестве предшественников целевых радикалов. Соединения выделены в индивидуальном состоянии и характеризованы физико-химическими методами анализа, включая РСА, ЯМР-, ИК-спектроскопию, а также элементный анализ.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№ 25-73-20009).

РЕАКЦИИ АМИНИРОВАНИЯ (ГЕТЕРО)АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В (ФОТО)ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

С. О. Стрекалова, А. И. Кононов, М. А. Хворова, Р. Р. Мингазов,

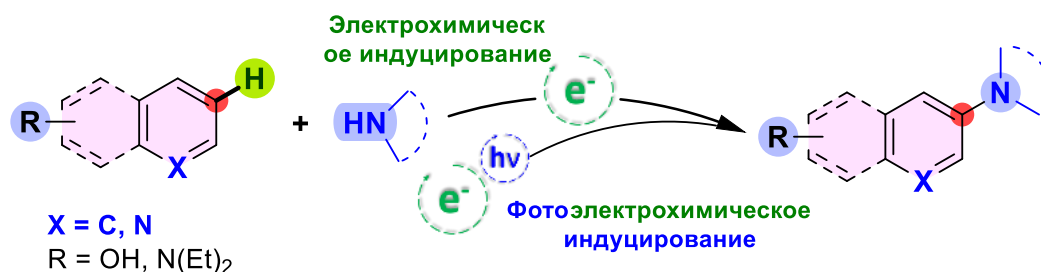
В. И. Морозов, Ю. Г. Будникова

ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН

420088 Казань, ул. Академика Арбузова 8. E-mail: so4nar36@yahoo.com

Аминирование (гетеро)ароматических соединений является ключевым направлением в органическом синтезе, обусловленным распространенностью связи $C(sp^2)-N$ в природных продуктах, фармацевтических препаратах и функциональных материалах. Дегидрогенизирующее $C-H/N-H$ кросс-сочетание представляет собой один из наиболее простых и атом-экономных методов образования связи $C-N$. Основным ограничением подобных процессов остается необходимость использования стехиометрических количеств окислителей, что стимулирует поиск альтернативных решений, среди которых перспективным направлением выступает электрохимический синтез [1-2].

Была проведена серия реакций (фото)электрохимического аминирования (гетеро)ароматических субстратов фенотиазинами, бензотриазолом и т.д. В результате были получены соответствующие продукты аминирования в одну стадию в мягких условиях с выходом до 100%.



На основании данных препаративных электросинтезов, циклической вольтамперометрии и ЭПР-спектроскопии, был предложен предполагаемый механизм протекающих процессов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ и Академии наук Республики Татарстан (проект № 24-23-20125).

Список литературы:

1. Strekalova S.O.; Kononov A.I.; Budnikova Yu.H. *Russ. Chem. Rev.* **2025**, 94 (9), RCR5177.
2. Kononov A.I.; Strekalova S.O.; Budnikova Yu.H. *Eur. J. Org. Chem.* **2025**, 28(21), e202401472.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦИМАНТРЕНА С АМИНОКИСЛОТАМИ

Телегина Л. Н.^а, Келбышева Е. С.^а

^а *Институт элементоорганических соединений имени А.Н.Несмеянова, 119334, Россия, г. Москва, Вавилова, 28, e-mail: popova-ln@mail.ru*

Одной из основных проблем современного общества является разработка новых лекарственных средств с широким спектром действия, содержащих атом металла в своей структуре, для преодоления резистентности патогенов. Одним из способов создания таких систем является получение супрамолекулярных материалов за счет различных межмолекулярных взаимодействий между биомолекулами и металлоорганическими соединениями¹. Ранее было показано, что введение цимантрена в молекулу может модулировать ее биологическую активность.² В связи с этим для управления свойствами цимантренилсодержащих лекарственных средств и создания супрамолекулярных систем на основе белков, способных к направленной доставке и контролируемому высвобождению, необходимо детально изучить типы взаимодействия цимантрена с рядом аминокислот, таких как цистеин, метионин и гистидин, которые входят в сайты связывания различных пептидов.

Одним из наиболее удобных методов изучения различных типов взаимодействия является циклическая вольтамперометрия, так как сам цимантрен имеет на ветви окисления характерный пик, связанный с образованием Mn^{2+} . Эта волна крайне чувствительна к изменению лигандного окружения у атома марганца, следовательно, при взаимодействии цимантрена с аминокислотами наблюдаются изменения как потенциала окисления, так и пикового тока. Изучение влияния концентрации аминокислот на электрохимические параметры позволило установить природу взаимодействий и константу связывания между цимантrenom и аминокислотами.

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 075-00276-25-00 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Список литературы:

1. M. Shabbir, A. Atiq, J. Wang, M. Atiq, N. Saeed, I. Yildiz, X. Yan, R. Xing, M. Abbas, Aggregate 2025, 6, e672. <https://doi.org/10.1002/agt2.672>.
2. N. A. Z. Norazmi, N. H. Mukhtar, L. Ravindar, A. S. Saaidin, N. H. A. Karim, A. H. Ali, H. K. Agustar, N. Ismail, L. Y. Ling, M. E., N. I. Hassan, Bioorganic Chemistry, 2024, 149, 107510. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2024.107510>.

ОРГАНИЧЕСКИЕ РАДИКАЛЫ В ФОТОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ – ГЕНЕРАЦИЯ, РЕГИСТРАЦИЯ И МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ

Ю. Е. Тютерева, И. П. Поздняков

*Институт химической кинетики и горения им. Воеводского СО РАН, 630090 Новосибирск,
Институтская 3. E-mail: Y57z@mail.ru*

Процессы глубокого окисления (Advanced Oxidation Processes, AOPs) активно используются и исследуются при решении задач, связанных с водоподготовкой и разрушением устойчивых органических загрязнителей. Для повышения эффективности инициированных светом AOPs необходимо понимание механизмов протекающих в системе фотопроцессов. Для этого необходимо иметь информацию как о промежуточных активных интермедиатах, так и о стабильных продуктах, образующихся в процессе облучения.

В данной работе на примере *p*-ASA – популярной мышьяксодержащей пищевой добавки для борьбы с паразитами у скота – показано какие органические радикалы образуются в результате прямого фотолиза соединения и его окисления гидроксильными и сульфатными радикалами, возникающими при возбуждении фотоактивных добавок. Определены их основные реакции, приводящие к появлению устойчивых фотопродуктов, и предложены соответствующие механизмы фотодеградации. Для решения поставленных задач использована комбинация методов импульсного (266, 355 нм) и стационарного (254, 308 нм) фотолиза в сочетании с ВЭЖХ и ВЭЖХ-МС.

Было показано, что прямой фотолиз моноаниона *p*-ASA приводит к фотоионизации молекулы, характерной для аминов и фенолов. В результате образуется анилинильный катион-радикал с максимумом поглощения на 430 нм в паре с акватированным электроном, имеющим максимум на 700 нм. Найден квантовый выход фотолиза на 266 нм, который составил 0.032 ± 0.006 , а также коэффициент мольного поглощения катион-радикала, который составил $3400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Показано, что гидроксильный радикал реагирует с *p*-ASA с константой скорости реакции равной $(8.6 \pm 0.5) \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, при этом образуется аддукт *p*-ASA-OH $\cdot$ с коэффициентом мольного поглощения на 430 нм равным $1600 \pm 300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. В присутствии же сульфатного радикала образуется катион-радикал, аналогичный тому, что образуется в процессе прямого фотолиза соединения. Показано, что константа скорости реакции SO $_4^{\cdot-}$ радикала с моноанионом *p*-ASA равна $(2.4 \pm 0.4) \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, а с нейтральной формой – $(7.3 \pm 0.6) \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Для всех систем предложены механизмы фотопревращений с образованием конечных продуктов. Полученные данные важны для разработки фотохимических AOPs, основанных на генерации активных окислительных радикалов.

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ ДО СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

Ф. А. Усков^{1,2}, С. М. Коробков¹, К. П. Бирин¹, А. Ю. Цивадзе¹

¹ Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина Российской Академии Наук, 119071, Москва, Ленинский проспект 31 корп. 4

² Национальный исследовательский институт “Высшая школа экономики”, Москва, Вавилова 7. E-mail: fauskov@edu.hse.ru

Простые эфиры – сравнительно инертный класс соединений с точки зрения классической органической химии. При этом радикальная С-Н активация простых эфиров зарекомендовала себя как мощный синтетический метод [1]. Однако большинство превращений подобного рода описаны на алифатических простых эфирах. Таким образом, поиск метода С-Н активации простых эфиров фенолов может существенно расширить существующий набор синтетических методов для данного класса соединений.

В текущей работе предложен метод радикальной С-Н активации простых эфиров фенолов с получением соответствующих α -галогензамещённых эфиров. Последующее добавление основания привело к образованию α -галогензамещённого сложного эфира (Рисунок 1А).

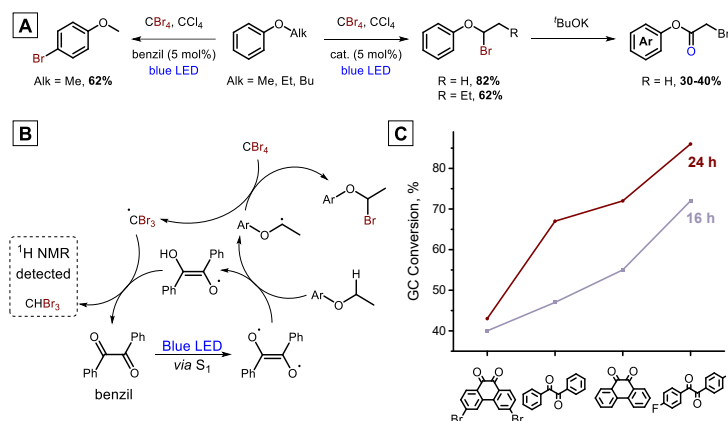


Рисунок 1. А: Получение α -бромэфиров с последующим образованием соответствующих α -бромзамещённых сложных эфиров. В: Предполагаемый механизм образования галоэфиров. С: Зависимость конверсии от природы фотокатализатора.

В результате работы было проведено радикальное бромирование серии простых эфиров с последующим добавлением основания, предложен механизм радикальной С-Н активации, а также изучено влияние алкильного фрагмента и фотокатализатора (Рисунок 1). Выходы и структуры продуктов подтверждены методом ЯМР. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Список литературы:

1. Chem. Rev. **2017**, 117, 13, 9016–9085.

ВОВЛЕЧЕНИЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В ЭЛЕКТРООРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ: ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ КАРБОКСИЛИРОВАНИЕ КРАТНЫХ СВЯЗЕЙ

А. О. Устюжанин, П. В. Соколовский, В. А. Виль, А. О. Терентьев

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Одним из перспективных инструментов вовлечения CO₂ в химические процессы является электрохимия. Под действием электрического тока диоксид углерода можно превращать в ценные C1, C2, C3 продукты. Наряду с этим активно развиваются методы вовлечения углекислого газа в тонком органическом синтезе [1].

В данной работе с использованием электрического тока удалось вовлечь диоксид углерода в реакцию гидрокарбоксилирования енольных производных - ранее неисследованного класса соединений. Так, электролиз енол ацетатов с CO₂ привел к высокорегіоселективному образованию β-ацетоксикарбоновых кислот в отличие от кетонов и других енольных производных [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 24-43-00111.

Список литературы:

1. L. Zhao, H-Y. Hu, A-G. Wu, A.O. Terent'ev, L-N. He, H.R. Li, *J. CO₂ Util.*, **2024**, *21*, 102753.
2. Ustyuzhanin A.O., Bityukov O.V., Sokolovskiy P.V., Merkulova V.M., Ilvaysky A.I., L-N. He, Vil' V.A., Terent'ev A.O., Electrochemical hydrocarboxylation of enol derivatives with CO₂: access to β-acetoxycarboxylic acids. *Chem. Comm.* **2024**, *60*, 8099.

КОМПЛЕКСЫ ПАРАМАГНИТНЫХ МЕТАЛЛОВ С МАКРОГЕТЕРОЦИКЛАМИ И ОРГАНИЧЕСКИМИ КРАСИТЕЛЯМИ

М. А. Фараонов, Н. Р. Романенко, Д. И. Назаров, Д. В. Конарев

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН

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

Металломакрогетероциклы и другие органические красители широко используются как основа различных функциональных материалов. Они могут выступать в роли лигандов для парамагнитных металлов. При этом органический лиганд может находиться в разных состояниях, в том числе быть парамагнитным радикалом. В данной работе развиты подходы к синтезу комплексов парамагнитных металлов с макрогетероциклами и органическими красителями в разных зарядовом и спиновом состояниях. Исследованы кристаллическая структура, оптические и магнитные свойства таких комплексов.

В соединении на основе триадодекаазагексафирина кобальта $\{\text{Cryptand}(\text{K}^+)\}_2\{\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{I}}_2\text{O}(\text{Hhp}^{\bullet 4-})\}^{2-}$, содержащего два парамагнитных центра – Co^{II} и $\text{Hhp}^{\bullet 4-}$, наблюдается обратимый внутримолекулярный перенос заряда металл-лиганд с образованием аниона $\{(\text{Co}^{\text{I}}\text{Co}^{\text{II}}_2\text{O})^{3+}(\text{Hhp}^{5-})\}^{2-}$, который сопровождается изменением спинового состояния комплекса при изменении температуры [1].

Получена серия комплексов на основе тетрафенилпорфиринов железа, марганца и индия с карбонил-содержащими соединениями за счет координации атома кислорода на центральный атом металла макрогетероцикла [2, 3]. Показано, что в зависимости от зарядового и спинового состояния линкера, а также его пространственного расположения в комплексах наблюдается разный характер магнитного взаимодействия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (регистрационный номер 124013100858-3).

Список литературы:

1. Nazarov D.I., Kuzmin A.V., Islyaikin M.K., Ivanov E.N., Shestakov A.F., Faraonov M.A., Khasanov S.S., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Konarev D.V. *New J Chem.* **2025**, 49, 1631.
2. Nazarov D.I., Faraonov M.A., Nations S.M., Gutsev L.G., Yakushev I.A., Kuzmin A.V., Khasanov S.S., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Konarev D.V. *Inorg. Chem.* **2024**, 63, 22677.
3. Nazarov D.I., Faraonov M.A., Kuzmin A.V., Khasanov S.S., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Konarev D.V. *Dyes Pigm.* **2024**, 223, 111926.

ПЛЮМБИЛЕНЫ НА ОСНОВЕ РЕДОКС-АКТИВНЫХ ЛИГАНДОВ: СИНТЕЗ, ОПТОЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ

С. А. Федосеева^{1,2}, П. Г. Шангин^{1,3}, В. А. Вильман^{1,3}

М. П. Егоров^{1,3}, С. С. Карлов³, М. А. Сыроешкин^{1,3}

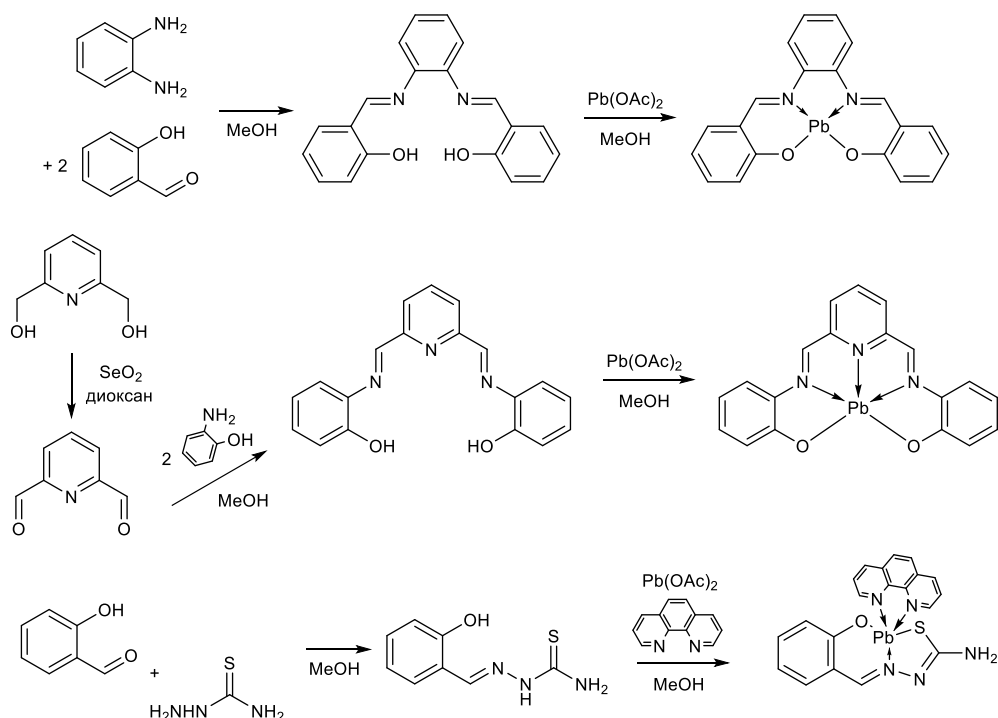
¹ Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

² МФТИ (национальный исследовательский университет)

³ МГУ им. М.В. Ломоносова

На фоне интенсивно развивающейся химии производных элементов 14-й группы с редокс-активными лигандами менее всего внимания уделяется наиболее тяжелому из них – свинцу, а сведения об исследовании физико-химических свойств таких соединений практически отсутствуют. Вместе с тем данная область могла бы иметь существенные перспективы. В частности, только для свинца в ряду остальных тетрелов основным и наиболее устойчивым является двухвалентное состояние, т.е. только в его случае металлиленины стабильнее четырехвалентных производных.



В данном докладе будут представлены результаты синтеза и исследования строения, оптоэлектронных свойств и электрохимического поведения новых плюмбиленов с редокс-активными лигандами.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 24-13-00202.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФЕНОТИАЗИНИРОВАНИЕ (ГЕТЕРО)АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

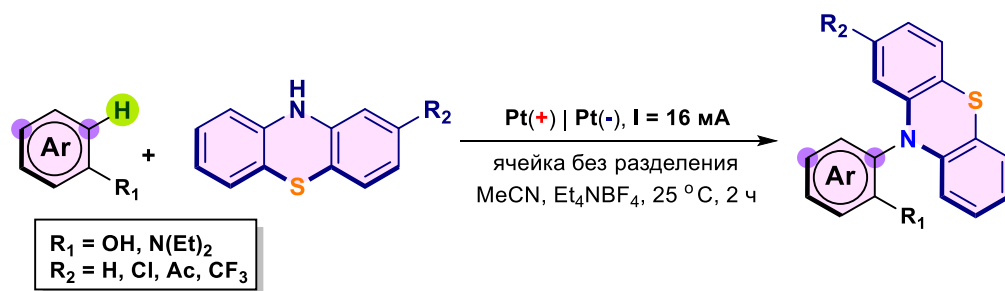
М. А. Хворова^{1,2}, С. О. Стрекалова¹, А. И. Кононов¹, Р. Р. Мингазов^{1,2}, В. И. Морозов¹, Ю. Г. Будникова¹

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

²Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия
420008 Казань, ул. Кремлевская 18. E-mail: mariakhvorova18@gmail.com

N-Арилфенотиазины представляют собой класс гетероциклических соединений, которые играют важную роль в органическом синтезе, науке о материалах и медицинской химии. Широкий спектр их применений включает использование в качестве органических светоизлучающих диодов (OLED), фотохромных материалов, фотокатализаторов видимого света и компонентов сенсibilизированных красителями солнечных элементов (DSSC) [1].

Нами был разработан эффективный электрохимический метод прямого C–H/N–H кросс-сочетания (гетеро)ароматических соединений с фенотиазинами, позволяющего получать ценные *N*-арилфенотиазины с высокими выходами до 97% в мягких «зелёных» условиях без использования стехиометрических количеств окислителей или дорогостоящих катализаторов на основе переходных металлов.



Методами циклической вольтамперометрии и ЭПР-спектроскопии был зафиксирован катион-радикал фенотиазина $\text{PTZ}^{+\bullet}$ в качестве ключевого интермедиата. На основании полученных данных был предложен предполагаемый механизм фенотиазинирования, а электрофильная природа $\text{PTZ}^{+\bullet}$ позволяет классифицировать данное превращение как реакцию по типу $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 25-73-00405.

Список литературы:

1. Kononov A.I.; Strekalova S.O.; Budnikova Yu.H. *Eur. J. Org. Chem.* **2025**, 28(21), e202401472.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ТИОЦИАНИРОВАНИЕ (ГЕТ)АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В СРЕДЕ ПИЖ

В. М. Ходонов,^a В. А. Кокорекин,^{a,б} А. Г. Тум,^{a,б} И. А. Андреев,^a Н. К. Ратманова,^a И. В.

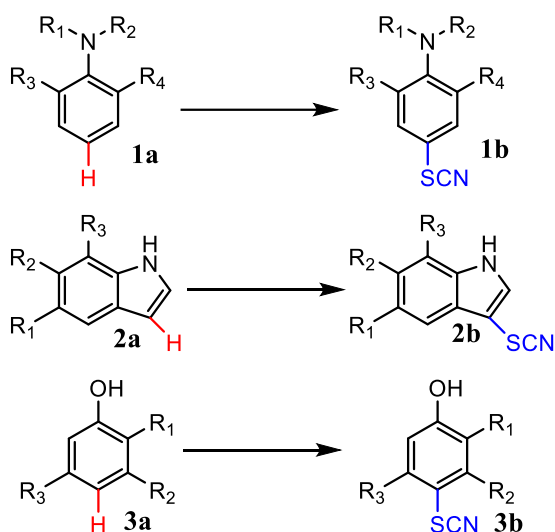
Трушков,^a М. П. Егоров^a

^a Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

^б Сеченовский Университет, Москва, Россия

Была разработана методика электрохимического тиоцианирования (гет)ароматических соединений в среде протонных ионных жидкостей (ПИЖ) на стеклоуглеродных электродах. Процессу синтеза предшествовали циклические вольтамперометрические испытания, которые позволяли предсказать возможность протекания процесса [1]. Целевые тиоцианаты были получены с выходами от 28% до 85%. Некоторые продукты продемонстрировали противогрибковую и антибактериальную активность [2].



Тиоцианирующий агент: Et₂NH*HNCS

Q/Q_t = 1 - 3

I = 40 мА

	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
1b	H	H	H	H
	Me	Me	H	H
	H	H	<i>i</i> -Pr	<i>i</i> -Pr
	H	H	F	F
2b	OMe	H	H	-
	H	F	H	-
	H	H	CHO	-
3b	Me	H	Me	-
	H	Me	Me	-
	<i>i</i> -Pr	H	Me	-

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-23-00447, <https://rscf.ru/project/25-23-00447/>

Список литературы:

1. Khodonov, V. M., Kudinova, A. S., Kokorekin, V. A., Petrosyan, V. A., & Egorov, M. P. *Mendeleev Communications*, **2022**, 32(1), 94-96.
2. V. A. Kokorekin, A. O. Terent'ev, G. V. Ramenskaya, N. É. Grammatikova, G. M. Rodionova, A. I. Ilovaiskii. *Pharm. Chem. J.* **2013**, 47 (8), 422–425.

СПЕКТРОЭЛЕКТРОХИМИЯ МОНО-, БИС-ИМИНОАЦЕНАФТЕНОВ И ИХ НИКЕЛЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ

В. В. Хризанфорова, Р. Р. Файзуллин, В. И. Морозов, Ю. Г. Будникова

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный
центр РАН*

420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, дом 8. E-mail: khrizanforovavera@yandex.ru

Моно- и бис-иминоаценафтенны – редокс-активные лиганды, которые обратимо восстанавливаются щелочными металлами от анион до поли-анион-радикалов [1,2].

В рамках данной работы, в условиях *in situ* спектроэлектрохимического восстановления были детально изучены электрон- и протон-акцепторные свойства моно- и бис-иминоаценафтеннов [3,4]. Были проведены аналогии между полианион-радикалами, образующимися в результате химического и электрохимического восстановления.

Комплексы никеля с моно- и бис-иминоаценафтенновыми лигандами также демонстрируют разнообразное редокс поведение. Были проведены реакции одно-, двух-, трех- и четырех электронного восстановления комплексов никеля(II) [5]. Методами рентгеноструктурного анализа, ЭПР и оптической спектроэлектрохимии и квантово-химических расчетов сделаны выводы о лиганд- или металл-центрированной природе радикалов, образующихся в ходе восстановления.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 25-13-00026.

Список литературы:

1. Fedushkin, I.L.; Skatova, A.A.; Chudakova, V.A.; Fukin, G.K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3294 – 3298.
2. Lukoyanov, A.N.; Ulivanova, E.A.; Razborov, D.A.; Khrizanforova, V.V.; Budnikova, Yu.H.; Makarov, S.G.; Rumyantsev, R.V.; Ketkov, S.Y.; Fedushkin, I.L. *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 3858 – 3866.
3. Khrizanforova, V.V.; Fayzullin, R.R.; Morozov, V.I.; Budnikova, Yu.H. *Dalton Trans.*, **2024**, 53, 11659–11663.
4. Khrizanforova, V.V.; Fayzullin, R.R.; Gerasimova, T.P.; Khrizanforov, M.N.; Zagidullin, A.A.; Islamov, D.R.; Lukoyanov, A.N.; Budnikova, Y.H. *Int. J. Mol. Sci.* **2023**, 24, 8667.
5. Khrizanforova, V.V.; Fayzullin, R.R.; Kartashov, S.V.; Morozov, V.I.; Khrizanforov, M.N.; Gerasimova, T.P.; Budnikova, Yu.H. *Chem. Eur. J.* **2024**, 30, e202400168.

BAND STRUCTURE AND GAS-SENSING PROPERTIES OF CDSE–CDS–GRAPHENE HYBRIDS

Wu Jingxu¹, Chen Guoqing²

¹ Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, 119991 Moscow, Russia.

² School of Physical Science and Technology, Xinjiang University, Urumqi, China. E-mail: cqg@xjue.edu.cn

This work investigates the band structure and gas-sensing properties of CdSe–CdS–graphene hybrid materials through numerical simulation and machine-learning prediction. Nitrogen dioxide (NO₂) was chosen as the target gas under periodic pulse exposure, with a fixed concentration of 5 ppm at 300 ± 5 K. Based on an adsorption–desorption kinetic model coupled with graphene carrier modulation, and incorporating white noise and random walk perturbations, current–time $I(t)$ curves were simulated, from which the 10–90% response time and 90–10% recovery time were extracted [1].

Subsequently, an ordinary least squares regression model with additional features (cycle index, quadratic terms, sine and cosine) was applied to predict response and recovery behavior under multi-period conditions. The results show good agreement between predictions and extracted values, with $\pm 1\sigma$ shaded bands quantifying the uncertainty [2]. Further multi-period comparisons reveal that shorter periods significantly influence response and recovery rates, highlighting the potential of periodic modulation to control sensing kinetics [3].

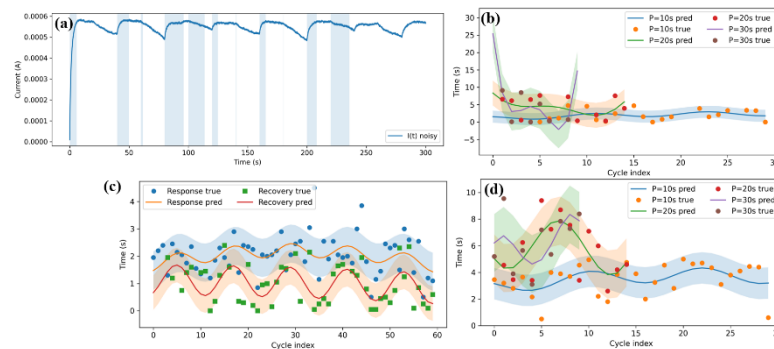


Figure 1. Simulated gas-sensing results of CdSe–CdS–graphene: (a) $I(t)$ curve with shaded annotations; (b) multi-period recovery prediction; (c) single-period response/recovery prediction; (d) multi-period response prediction (target gas NO₂, concentration 5 ppm).

References:

1. Teli, A. M.; et al. *Micromachines* **2025**, 16, 916.
2. Li, Y.; Zhang, Y.; Ma, H.; Wan, Y.; Zhao, T.; et al. *Nano Convergence* **2025**, 12, 34.
3. Geng, X.; Liu, X.; Tan, T.; Luo, L.; et al. *ACS Sens.* **2021**, 6, 4389.

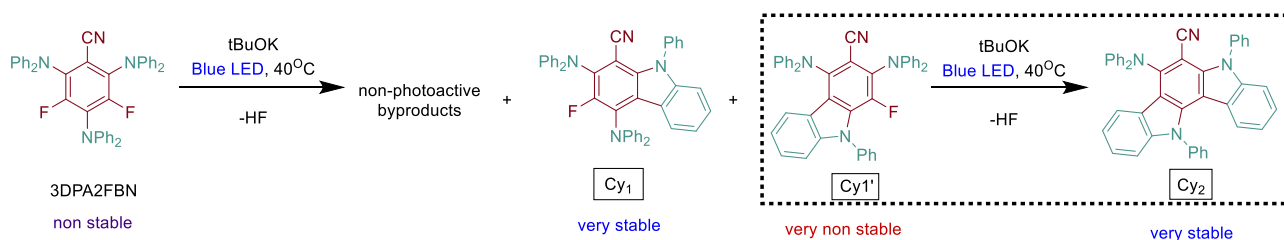
ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ ЦИАНАРЕНОВОГО ФОТОКАТАЛИЗАТОРА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВИДИМОГО СВЕТА

А. А. Чадин, Н. С. Шлапаков, К. В. Путилин, В. П. Анаников

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Фоторедокс катализ – явление, позволяющее проводить селективно и эффективно химические превращения, недостижимые или труднодостижимые методами классической химии. Данное явление требует наличия в реакционной среде фотокатализатора – соединения, поглощающего излучение видимого света и переходящего в возбужденное состояние, частица которого обладает выраженными окислительными или восстановительными свойствами. Среди наиболее широко используемых фотокатализаторов выделяется группа цианареновых фотокатализаторов [1], среди которых можно выделить фотокатализатор 3DPA2FBN, обладающего повышенными восстановительными свойствами. Данные соединения в условиях фоторедокс каталитической реакции способны претерпевать реакции радикального замещения с образующимися в реакционной смеси радикалами, с образованием новых частиц, обладающих отличными от исходного фотокатализатора, свойствами.



Нами было обнаружено, что основным путем превращения в реакционной среде, для фотокатализатора 3DPA2FBN является внутримолекулярная циклизация, с образованием трех продуктов циклизации, отличающихся по своей стабильности в условиях фоторедокс каталитической реакции, по своим окислительно-восстановительным и спектральным свойствам. Методами времяз разрешенной UV-Vis спектроскопии и квантово-химическими расчетами было показано, что описываемая циклизация происходит из триплетных возбужденных состояний молекул [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 24-13-00099.

Список литературы:

1. Speckmeier, E.; Fischer, G.; Zeitler, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 15353-15365.
2. Shlapakov, N.; Chadin, A.; Kobelev, A.; Putilin, K.; Korshunov, V.; Kostyukovich, A.; Syroeshkin M.; Shaydullin R.; Burykina J.; Taydakov I.; Ananikov V. in preparation.

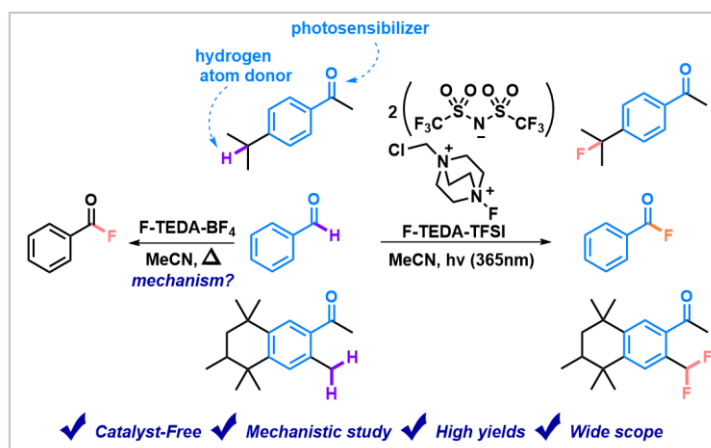
ФТОРИРОВАНИЕ С-Н СВЯЗЕЙ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ БЕЗ ДОБАВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

Н. Черновский^{1,2}, П. Заикин¹

¹ НИОХ СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск проспект Академика Лаврентьева, 9,

² НГУ, 630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2. E-mail: n.chernovskii@ngs.ru

Фторорганические соединения занимают около 25% фармацевтического и агрохимического рынков, а также находят приложения в материаловедении и органическом синтезе^{1,2}. Таким образом, селективное введение фтора в молекулу является важной синтетической задачей. В последнее десятилетие появилось множество методов прямого гомолитического С-Н фторирования, позволяющих ввести фтор в молекулу без префункционализации³.



Нами разработан метод фотохимического фторирования неактивированных С-Н связей ароматических карбонильных соединений в отсутствие фотокатализаторов посредством инициации карбонильной группой субстрата⁴. Реакции характеризуются высокими выходами, а также удельными выходами в единицу времени в единицу объема (STY) и квантовыми выходами. Обнаружена возможность протекания аналогичной реакции в мягких термических условиях. Проведено детальное изучение механизма превращений методами формальной и конкурентной кинетики. Продемонстрировано участие фторирующих реагентов F-TEDA-X в стадии инициации, предложен механизм. Для альдегидов доказана цепная природа процесса с длинной цепью и высоким квантовым выходом, первый порядок по фторирующему реагенту согласуется с предложенной механизмической моделью. Межмолекулярный КИЕ для толуола равен 2,0; для бензальдегида $1,75 \pm 0,02$. Корреляционный анализ эффектов заместителя позволил продемонстрировать изменение механизма в серии замещенных толуолов в рамках континуума реакций протон-сопряженного переноса электрона. На основании полученных данных предложен механизм.

Список литературы:

1. Inoue M., Sumii Y., Shibata N., *ACS Omega*, **2020**, 5, 106332.
2. Fujiwara T., O'Hagan D., *J. Fluor. Chem.*, **2014**, 167, 16.
3. Szpera R. et al., *Angewandte Chemie International Edition*, **2019**, 58, 14824.
4. Chernovskii N., Zaikin P., *Chemrxiv*, **2024**, 10.26434/chemrxiv-2024-r4bzn-v2.

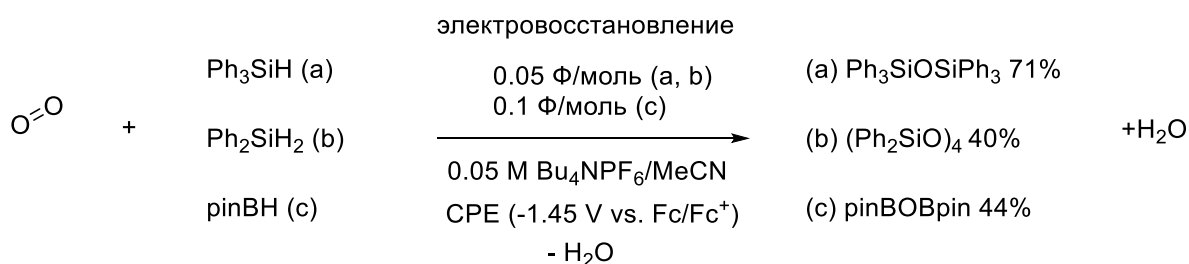
ЭЛЕКТРОИНИЦИИРУЕМАЯ РЕАКЦИЯ ГИДРИДОВ КРЕМНИЯ И БОРА С МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ КАК БЕЗГАЛОГЕННЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СИЛОКСАНОВ И БОРОКСАНОВ

П. Г. Шангин, М. П. Егоров, М. А. Сыроешкин

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Распространенным методом получения силоксанов является гидролиз силилгалогенидов, коррозионных, токсичных и неустойчивых к факторам среды по сравнению с силилгидридами. Силилгидриды являются кислотами Льюиса, молекулярный кислород – основанием Льюиса. Введение в систему каталитического количества электронов резко повышает основность молекулярного кислорода и позволяет провести прямую реакцию между ними по цепному механизму. Данная методика показала эффективность для двух изученных арилсиланов и пинаколборана.



Возможность протекания цепной реакции обеспечивается тем, что предполагаемый интермедиат реакции имеет сильно отрицательный потенциал восстановления и восстанавливает исходный O_2 , замыкая каталитический цикл. А по окончании реакции остатки $\text{O}_2^{\cdot -}$ удаляются следами воды. Ранее нашей группой такое явление апконверсии электрона в реакциях кремнийорганических соединений с кислородом наблюдалось для электроинициируемого разложения дисилациклогексана [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 25-13-00467

Список литературы:

1. Victoriya A. Balycheva et al., *The Journal of Physical Chemistry C*. **2024**, 128, 11.

РАДИКАЛЬНЫЕ ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ С УЧАСТИЕМ АЗОМЕТИН-ИМИНОВ

А. А. Шарыгин,^{1,2} О. О. Сегиди,² С. А. Павельев,² А. О. Терентьев²

¹ МГУ им. М. В. Ломоносова, Химический ф-т, 19991 Москва, Ленинские горы 1-3,

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

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

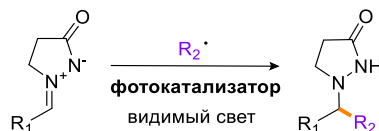
Современная радикальная химия переживает настоящий ренессанс. За последние годы было открыто множество реакций, протекающих с участием свободных радикалов, а органические фотохимия и электрохимия получили новый импульс развития.

Фотокатализ видимым светом стал мощным инструментом в арсенале современной органической химии, позволяющим селективно образовывать различные sp^2 - sp^2 , sp^2 - sp^3 , sp^3 - sp^3 C–C-связи, а также связи углерод–гетероатом [1].

В качестве фотокатализаторов широко применяются комплексные соединения переходных металлов и органические красители различной природы. При этом механизмы их действия могут различаться: например, бенгальский розовый участвует в переносе электрона в ходе каталитического цикла, тогда как декавольфрабат тетрабутиламмония обеспечивает перенос атома водорода.

Присоединение по двойным связям C=C и C=Het остается одной из актуальных задач органической химии. Однако для субстратов с C=Het⁺-связью известно крайне мало радикальных превращений. Азометин-имины являются ярким примером таких соединений, но их химия в основном ограничена реакциями циклоприсоединения [2].

Нашей научной группой был открыт ряд фотохимических процессов радикальной функционализации азометин-иминов с использованием простых радикальных прекурсоров. Обнаруженные превращения протекают под действием видимого света в присутствии доступных фотокатализаторов. Исследованные процессы отличаются высокой эффективностью, а также открывают возможность для получения функционализированных пиразолинонов, недоступных с применением других методов органического синтеза.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ, проект № 24-13-00310.

Список литературы:

1. Bell, J.; Murphy, J. *Chem. Soc. Rev.*, **2021**, 50, 9540
2. Deepthi, A.; Thomas, N. V.; Sruthi, S. L. *New Journal of Chemistry*, **2021**, 45, 8847.

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ АЗОМЕТИНОВ *N*-ОКСИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ С ОБРАЗОВАНИЕМ АЗОСОЕДИНЕНИЙ

М. И. Шевченко, А. С. Будников, И. Б. Крылов, Ф. К. Монин, Д. Ю. Печень, А. И.

Иловайский, А. О. Терентьев

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: mishashev4enko@yandex.ru

За последние десятилетия радикальные реакции стали удобным и универсальным инструментом в современном органическом синтезе, создавая основу стратегии прямой и простой функционализации различных классов органических соединений. Традиционно радикальные превращения непредельных соединений представлены, в основном, дифункционализацией алкенов и алкинов. В сравнении с этим, радикальная функционализация азометиннов остается значительно менее изученной, получив значительное развитие относительно недавно. Как правило, такие превращения представлены в основном присоединением *C*-центрированных радикалов к двойной связи $C=N$ азометиннов альдегидов с образованием замещенных аминов или азометиннов кетонов, в зависимости от окислительно-восстановительных условий процесса. Значительно реже встречаются реакции с гетероатом-центрированными радикалами, в том числе *O*-центрированными, приводящие к образованию азосоединений, содержащих новые двойные связи $N=N$.

В настоящей работе нами было исследовано окислительное *C–O* сочетание *N*-гидроксисоединений с различными классами азометиннов, приводящее к азоэфирам *N*-гидроксисоединений, с использованием свободных *N*-оксильных радикалов, генерируемых *in situ*. В первой части исследования был разработан универсальный, масштабируемый и атом-экономичный метод окислительного *C–O* сочетания оксимов с гидразонами, приводящий к азоэфирам оксимов. Синтезированные азоэфиры оксимов были предложены в качестве нового структурного класса высокоактивных фунгицидов. Во второй части исследования была описана радикальная функционализация азинов *N*-гидроксифталимидом (NHPI), приводящая к образованию азоэфиров NHPI. Данный процесс является первым примером не описанного ранее присоединения фталимид-*N*-оксильного радикала к двойным связям $C=N$.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 24-13-00310.

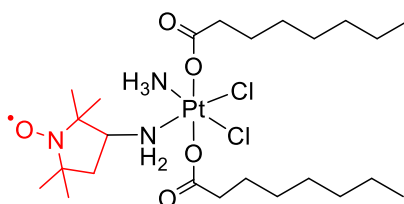
ЭПР ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ЦИТОТОКСИЧНОСТИ РТ(IV)-АМИНОКСИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ

А. С Шмаков^{1,2}, А. В. Акимов², В. Д. Сень², Н. В. Филатова²

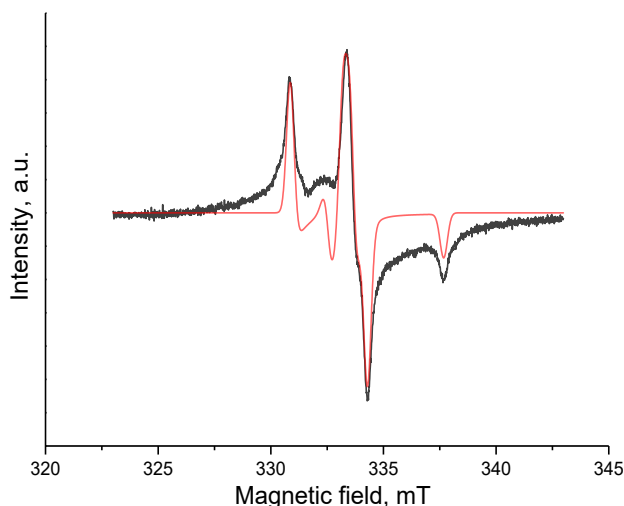
¹ МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

² ФИЦ Проблем Химической Физики и Медицинской Химии РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: shmakovchem@mail.ru



Препараты на основе платины широко используются в химиотерапии, однако их высокая общая токсичность мотивирует на поиск новых более эффективных и менее токсичных соединений. Настоящее исследование посвящено анализу физико-химических свойств перспективных платиновых комплексов, в частности — их способности к трансмембранному проникновению. Для оценки молекулярного взаимодействия с биологической средой использованы методы спектроскопии электронно-парамагнитного резонанса (ЭПР). Особое внимание уделено сравнительному анализу взаимодействий платиновых соединений с опухолевыми и нормальными клетками, что позволяет оценить потенциальную селективность новых агентов. Проведена численная симуляция экспериментальных ЭПР-спектров, оценена проницаемость и стабильность комплексов в биологических мембранах.



Работа выполнена в рамках тематических карт Федерального исследовательского центра проблем химической-физики и медицинской химии РАН 124020500019-2

СОЗДАНИЕ НОВЫХ С-С СВЯЗЕЙ С УЧАСТИЕМ ДИАЦИЛПЕРОКСИДОВ

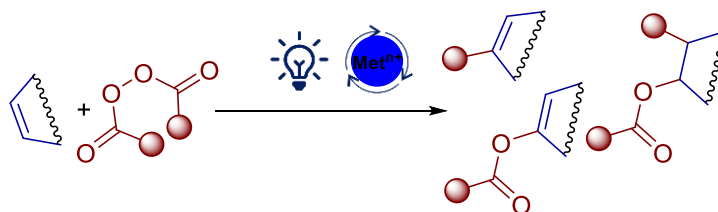
Д. В. Шуингалиева¹, В. А. Виль¹, Е. С. Горлов¹, А. О. Терентьев¹

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

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

Создание С-С связи – одна из важнейших задач органического синтеза. Несмотря на большой ассортимент надежных методов образования С-С связей с участием ионных интермедиатов, радикальные процессы набирают в настоящее время популярность благодаря бурному развитию новых методов селективной генерации свободных радикалов, в частности электро- и фотохимии.

Диацилпероксиды зарекомендовали себя как эффективные агенты для введения как О-, так и С-фрагментов в радикальных процессах. Как правило, для генерации активных частиц из диацилпероксидов используются соли переходных металлов. В последние годы активно изучаются фотокаталитические процессы с участием ациклических диацилпероксидов. Поведение циклических диацилпероксидов в фотохимических процессах изучено крайне мало [1].



Настоящее исследование посвящено изучению новых процессов с участием циклических и ациклических диацилпероксидов, которые протекают под действием солей марганца или фотокатализатора, возбуждаемого видимым светом [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (24-43-00111).

Список литературы:

1. Hölter, N., Rendel, N. H., Spierling, L., Kwiatkowski, A., Kleinmans, R., Daniliuc, C. G., Wenger O., Glorius, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2025**, 147(15), 12908-12916.
2. Shuingalieva, D. V., Akulov, A. A., Gorlov, E. S., Varaksin, M. V., Charushin, V. N., Chupakhin, O. N., Vil' V. A., Terent'ev, A.O. *J. Org. Chem.* **2025**, 90 (31), 11074–11080

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И АНТИПРОЛИФЕРАТИВНЫЕ СВОЙСТВА СПИН-МЕЧЕНОГО ПРОИЗВОДНОГО ГОССИПОЛА

В. Н. Яровенко¹, А. В. Степанов¹, М. М. Краюшкин¹, Е. В. Третьяков¹, М. Мамарахмонов²,
М. Муминов³, Л. Г. Деженкова⁴, А. Е. Щекотихин⁴

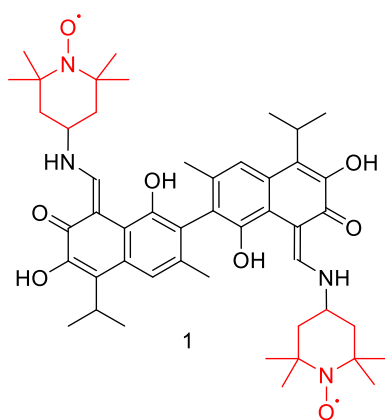
¹ *Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Российская Федерация
119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: yarov@ioc.ac.ru*

² *Андижанский Государственный университет, Узбекистан*

³ *Андижанский Государственный педагогический институт, Узбекистан*

⁴ *Институт по изысканию новых антибиотиков им. Г.Ф. Гаузе, Российская Федерация*

Известно, что госсипол может подавлять пролиферацию раковых клеток и индуцировать апоптоз, что делает его перспективной основой для разработки противоопухолевых средств. Нами впервые синтезировано производное госсипола **1**, несущее стабильные радикальные группы. Строение бирадикала **1** установлено методом рентгеноструктурного анализа, его биологическая активность исследована с использованием клеток человека линий К-562 (миелоидный лейкоз), А-549 (аденокарцинома легкого), НСТ-116 (аденокарцинома толстой кишки), НЕК293 (клетки почек) и hFB-hTERT6 (незлокачественные фибробласты кожи) [1].



Показано, что **1** подавляет рост опухолевых клеток в микромолярных концентрациях, но несколько менее активно, чем исходный госсипол. Следует отметить, что линии солидных опухолей (А-549 и НСТ-116) оказались заметно менее чувствительны к госсиполу и его производному **1**, чем клетки лейкемии (К-562). При этом цитотоксичность соединения **1** и госсипола в отношении нормальных фибробластов и незлокачественных клеток НЕК293 была сопоставима с таковой в отношении опухолевых клеток. Таким образом, конъюгация госсипола с нитроксильным радикалом существенно снижает его цитотоксические свойства.

Список литературы:

1. Stepanov, A. V.; Yarovenko, V. N.; Nasyrova, D. I.; Dezhenkova, L. G.; Akchurin, I. O.; Krayushkin, M. M.; Ilyushenkova, V. V.; Shchekotikhin, A. E.; Tretyakov, E. V. *Molecules* **2024**, *29*, 4966.

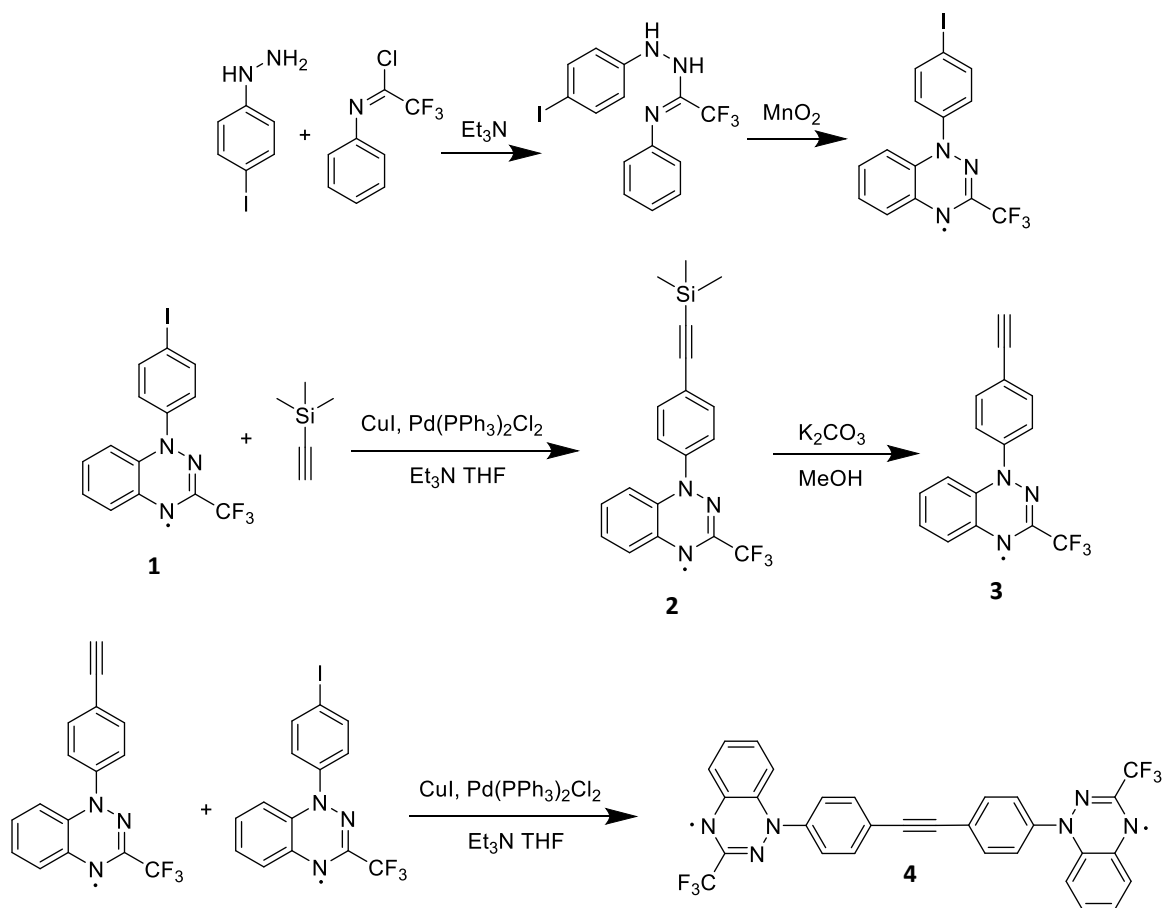
АЦЕТИЛЕНОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ТРИАЗИНИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Н. В. Гадимов, А. В. Степанов, Е. В. Третьяков

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

1,3-Диарил-1,2,4-бензотриазинильные радикалы обладают высокой стабильностью при обычных условиях и демонстрируют интересные магнитные свойства, в связи с чем их активно применяют в области молекулярного дизайна магнетиков [1]. В данной работе реализован синтез новых 1,2,4-бензотриазинильных радикалов, в том числе их ацетиленовых производных, открывающих путь к разнообразным высокоспиновым системам. Моно- и дирадикалы **1a–3a**, **4** выделены в индивидуальном состоянии и полностью характеризованы, их молекулярная и кристаллическая структура установлена методом РСА.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№ 25-73-20009).

Список литературы:

1. Tretyakov, E. Preparation and Characterization of Magnetic and Magnetophotonic Materials Based on Organic Free Radicals. In *Organic Radicals*; Wang, C., Labidi, A., Lichtfouse, E. B. T.-O. R., Eds.; Elsevier, 2024; pp 61–181. <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-13346-6.00005-1>.

АНТИПРОЛИФЕРАТИВНАЯ АКТИВНОСТЬ ЗАМЕЩЕННЫХ 3-АЦИЛ-2-ФУРАНИЛХРОМОНОВ

А. В. Степанов¹, К. В. Аглиулин¹, В. Н. Яровенко¹, М. М. Краюшкин¹, Е. В. Третьяков¹,
М. Мамарахмонов², М. Муминов³, Л. Г. Деженкова⁴, А. Е. Щекотихин⁴

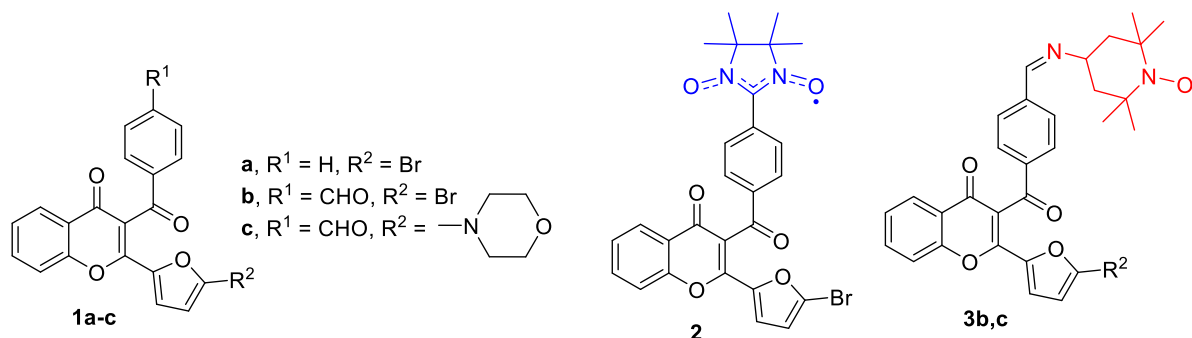
¹ Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Российская Федерация
119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: step@ioc.ac.ru

² Андижанский Государственный университет, Узбекистан

³ Андижанский Государственный педагогический институт, Узбекистан

⁴ Институт по изысканию новых антибиотиков им. Г.Ф. Гаузе, Российская Федерация

Известно, что производные хромонов, выделенные из растений и низших грибов, обладают широким спектром биологической активности, включая противоопухолевую; ряд синтетических хромонов используется в качестве фармацевтических субстанций [1,2]. Нами впервые получены хромоны **1a-c**, а также их спин-меченные производные **2**, **3b,c** [3,4]. С использованием клеток хронического миелоидного лейкоза человека линии К-562 изучена антипролиферативная активность синтезированных хромонов.



Показано, что исходный хромон **1a** не обладает цитотоксическими свойствами даже при максимальной тестируемой концентраций (50 мкМ), в то время как формильные производные **1b** и **1c** ингибируют пролиферацию опухолевых клеток в микромолярных концентрациях. Модификация формильной функции в сопряженную или несопряженную нитроксильную группу в производных **2**, **3b,c** приводит к потере цитотоксичности.

Список литературы:

1. Mohsin, N.-ul-A.; Irfan, M.; Hassan S.-ul; Saleem, U. *Pharm. Chem. J.* **2020**, *54*, 241.
2. Senobari, Z. S.; Hosseini, M. M.; Teimouri, M. B.; Rezayan, A. H.; Samarghandian, S.; Hekmat, A. *BMC Res. Note* **2023**, *16*, 224.
3. Agliulin, K. V.; Stepanov, A. V.; Yarovenko, V. N.; Krayushkin, M. M. et al. *Mendeleev Commun.* **2024**, *34*, 828.
4. Agliulin, K. V.; Stepanov, A. V.; Zayakin, I. A.; Yarovenko, V. N.; Krayushkin, M. M.; Tretyakov, E. V.; Nasyrova, D. I.; Ayt, A. O.; Valova, T. M. *Russ. Chem. Bull.* **2024**, *73*, 3342.

СИНТЕЗ ПОЛИРАДИКАЛЬНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ 3-АЦИЛ-2-ФУРАНИЛХРОМОНОВ

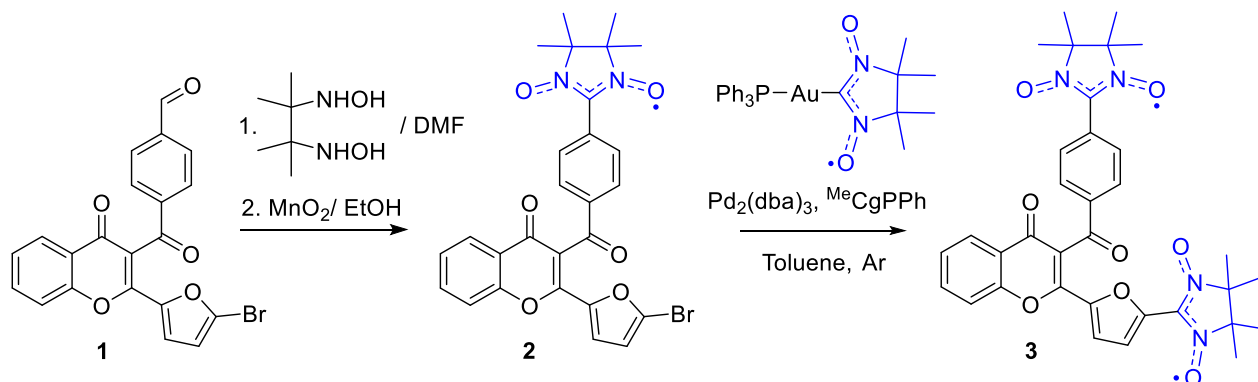
М. М. Краюшкин, И. А. Заякин, К. В. Аглиулин, А. В. Степанов,

В. Н. Яровенко, Е. В. Третьяков

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

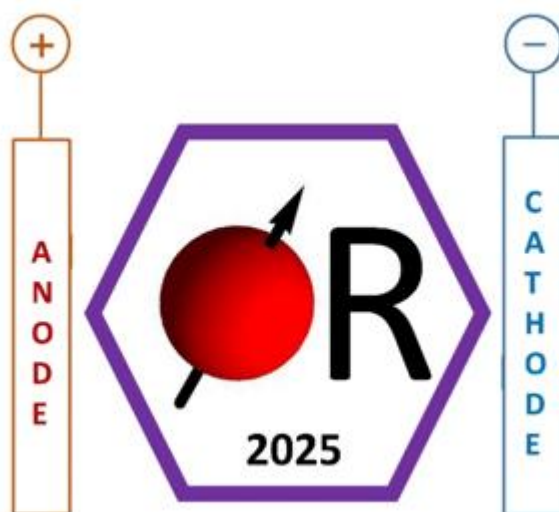
Перспективным направлением развития химии радикалов является целенаправленное конструирование функционализированных высокоспиновых систем [1]. Нами синтезирован 3-ацил-2-фуранилхромон **2**, содержащий нитронилнитроксильный радикал (NN) в ацильной части молекулы. С использованием реакции кросс-сочетания бром-производного **2** с золотоорганическим соединением впервые получен хромон **3** с двумя сопряженными нитронилнитроксилами. Молекулярная и кристаллическая структура моно- и бирадикалов **2** и **3** установлена методом рентгеноструктурного анализа.



Изучено поведение спин-меченых хромонов **2** и **3** при воздействии ультрафиолетового облучения. Продemonстрировано, что хромон **2** перегруппировывается по предложенной ранее схеме [2] под действием УФ-света с образованием замещённого фуоро[3,4-*b*]хромона, тогда как **3** в подобное превращение не вступает.

Список литературы:

1. Tretyakov, E. Preparation and Characterization of Magnetic and Magnetophotonic Materials Based on Organic Free Radicals. In *Organic Radicals*; Wang, C., Labidi, A., Lichtfouse, E. B. T.-O. R., Eds.; Elsevier, 2024; pp 61–181. <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-13346-6.00005-1>.
2. Martynov, I. Yu.; Barachevsky, V. A.; Ayt, A. O.; Kobeleva, O. I.; Valova, T. M.; Levchenko, K. S.; Yarovenko, V. N.; Krayushkin, M. M. *Opt. Mater.* **2014**, 37, 488.



**Всероссийская конференция
им. академика В.И. Овчаренко
«Органические радикалы:
фундаментальные и прикладные аспекты»**



12-14 ноября 2025 г.

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