



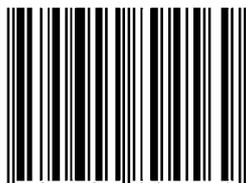
WSOC 2023

ВСЕРОССИЙСКАЯ НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
МАРКОВНИКОВСКИЕ ЧТЕНИЯ:
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ОТ МАРКОВНИКОВА ДО НАШИХ ДНЕЙ

ШКОЛА-КОНФЕРЕНЦИЯ
МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ:
ТРАДИЦИИ И СОВРЕМЕННОСТЬ

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

ISBN 978-5-6048945-6-9



9 785604 894569

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

Всероссийской научной конференции

МАРКОВНИКОВСКИЕ ЧТЕНИЯ: ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ОТ МАРКОВНИКОВА ДО НАШИХ ДНЕЙ

Школа-конференция молодых ученых «Органическая химия: Традиции и Современность»

Домбай

1-6 июня 2023 года

wsoc-msu.ru

ОРГАНИЗАТОРЫ

Кафедра органической химии
химического факультета
Московского государственного
университета имени
М.В.Ломоносова



Северо-Кавказский
Федеральный Университет



СПОНСОРЫ

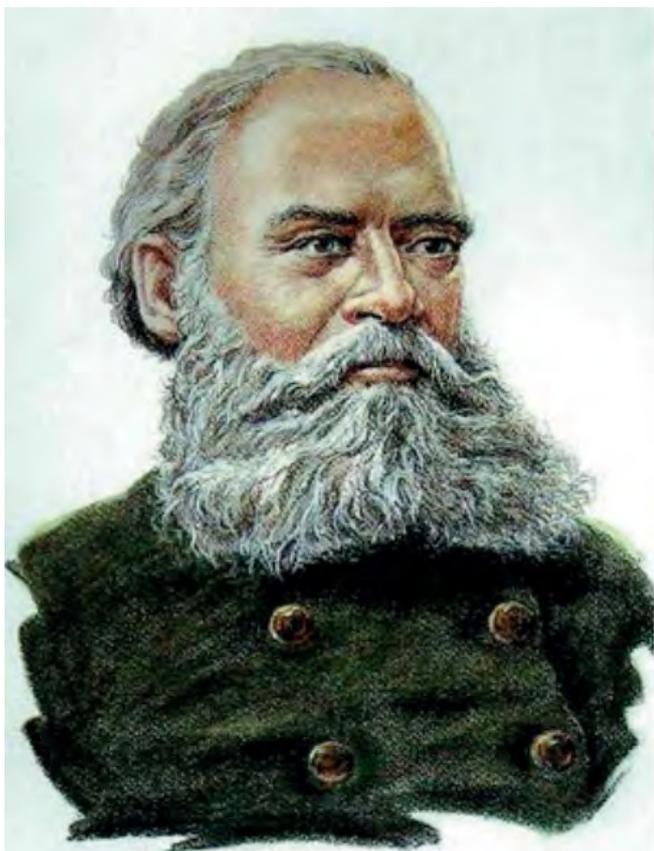


ПРИ ТЕХНИЧЕСКОЙ ПОДДЕРЖКЕ



ПРОФЕССИОНАЛЬНЫЙ ОПЕРАТОР КОНГРЕССОВ
WWW.MESOL.RU

ВЛАДИМИР ВАСИЛЬЕВИЧ МАРКОВНИКОВ – ОСНОВАТЕЛЬ ХИМИЧЕСКОЙ ШКОЛЫ МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА



Владимир Васильевич Марковников являлся первым и самым талантливым учеником прославленного русского химика Александра Бутлерова. Наблюдательный аналитический ум Владимира Васильевича, экспериментальное мастерство, способность к широким обобщениям и синтезу позволили ему в кратчайший период стать лучшим последователем Бутлерова, его соратником по развитию направления химической структуры органических соединений.

Владимир Марковников появился на свет в деревне Черноречье неподалеку от Нижнего Новгорода 25 декабря 1837 года (по другим данным 22 декабря 1838 года). Его отец, Василий Васильевич Марковников, был офицером батальона Белевского егерского полка. Спустя некоторое время после рождения отец отвез Владимира в деревню Ивановское Княгининского уезда, где и прошло всё детство будущего ученого. Мальчик рано овладел грамотой, однако читал

безо всякой системы от «Битвы русских с кабардинцами» и «Еруслана Лазаревича» до инструкций по тактике, лежавших на письменном столе отца. Кроме того он с легкостью освоил немецкий и французский языки.

Владимир Васильевич получил среднее образование в Александровском дворянском институте Нижнего Новгорода. По окончании института в 1856 году Марковников поступил на юридический факультет Императорского Казанского университета. Учился он на Камеральном отделении, изучал химию, технологию и сельское хозяйство. Наравне с юристами камералисты слушали большую часть курсов юридического направления – политическую экономию, государственное право, финансы, статистику. Владимир Васильевич вспоминал: «Я получил основы для понимания и изучения явлений в области промышленной и экономической, чего бы мне абсолютно не дал факультет естественный. Знаниями этими мне часто приходилось пользоваться».

На третьем курсе учащиеся Камерального отделения приступили к практическим работам в химической лаборатории университета, одновременно с этим им начал читать лекции по химии молодой Бутлеров, вернувшийся из заграничной командировки. Практические занятия и уроки Александра Михайловича произвели на Марковникова сильнейшее впечатление, определив его будущий жизненный путь. Много лет спустя он напишет: «Эта встреча решила судьбу мою. Вместо техника или юриста, как я предполагал сначала, я стал химиком». Бутлеров являлся образцовым педагогом, всегда готовым ответить на любой вопрос каждого студента или сотрудника лаборатории. Марковников сохранил на всю жизнь дружеские отношения с ним. Еще учась, с согласия Бутлерова, Владимир Васильевич издал литографированный курс прочитанных Александром Михайловичем лекций по органической химии.

В 1860 году Марковников окончил Казанский университет, получив степень кандидата по камеральному отделению. По ходатайству Бутлерова его оставили при университете, в том же году назначив лаборантом химической лаборатории. В этот же период Александр Михайлович совершал переворот в науке – работал над своей знаменитой теорией химического строения. А его ученик стремился исторически обосновать необходимость новых взглядов, писал изданную позднее работу «К истории учения о химической структуре».

Параллельно Владимир Васильевич пытался найти новые экспериментальные подтверждения теории Бутлерова, работал над изомерией масляных кислот. Изомеры – вещества с одинаковым молекулярным весом, сотворенные из одних и тех же компонентов, но при этом обладающие разными химическими и физическими свойствами. У более сложных по составу веществ существует большее количество изомеров. Теория строения как раз и давала возможность выяснить, сколько их может быть. Чтобы убедиться в правильности выводов теории Бутлерова, нужно было получить как можно большее число предсказываемых ею изомеров. Вот поэтому Марковников и занялся получением изомеров кислот.

Между тем должность лаборанта, получающего крайне небольшое жалование, вынудила Владимира Васильевича искать дополнительные заработки. Он стал давать на дому уроки, что являлось в то время довольно распространенным занятием. Одной из его учениц стала Любовь Дмитриевна Рычкова – внучка известного географа Петра Рычкова. Постепенно между ученицей и учителем зародилась дружба, незаметно переросшая в любовь. Свадьба состоялась в 1864 году. Любовь Дмитриевна легко разговаривала на трех иностранных языках и стала для ученого не только замечательной женой, но и незаменимой помощницей. Впоследствии она делала для Марковникова переводы заграничных статей, переписывала его труды, сопровождала мужа в поездках.

В 1862 году в связи с болезнью Бутлерова Владимиру Васильевичу было поручено читать лекции по неорганической, а спустя год и аналитической химии. В 1863 Марковников сдал экзамены на магистра химии, а спустя два года представил на суд комиссии диссертацию

«Об изомерии органических соединений», которую вскоре блестяще защитил. После этого его откомандировали за границу на два года.

Изначально Марковниковы посетили Берлин, где Владимир Васильевич некоторое время поработал в лаборатории знаменитого химика Адольфа Байера. Потом они переехали в Гейдельберг, и ученый посетил лабораторию молодого Эмиля Эрленмейера – товарища Бутлерова. В мае 1866 Марковниковы снова вернулись в Берлин к Адольфу Байеру, а через месяц – опять в Гейдельберг. Наконец, побывав в Швейцарии, ученый обосновался в Лейпцигской лаборатории Германа Кольбе – яростного критика теории химического строения. В отличие от остальных практикантов знаменитого немецкого химика-органика Марковников был на особом положении. Сам руководитель лаборатории величал его «*Heiß Doktor*». Это отнюдь не являлось насмешкой или формальностью в связи наличием у Владимира Васильевича учёного звания. Марковников приехал в Германию со сложившимися воззрениями, по многим ключевым вопросам органической химии он был на голову выше заграничных специалистов. Известно, что он не боялся открыто возражать более титулованным химикам, зачастую спорил с самим Кольбе. По свидетельствам очевидцев, эти споры редко оканчивались в пользу немецких учёных.

Вспоминая, Марковников так обрисовывал состояние немецкой школы теоретической органической химии: «Положение моё в лаборатории было несколько иным, чем у прочих. Уже три года, как я был магистром и трудился на интересующие меня темы. По приезду в Германию еще в первый год я убедился, что Казанская лаборатория далеко опередила в теоретическом отношении все местные, а курсы лекций слишком просты. Мне также нечасто приходилось пользоваться практическими инструкциями профессоров. В немецких лабораториях я остался лишь потому, что вся жизнь за границей сложена так, чтобы более производительнее тратилось время».

Ученый самостоятельно проводил экспериментальные исследования о свойствах и строении оксиизобутириновой и изомасляной кислот, разрабатывал концепцию о взаимном влиянии атомов в химических соединениях, что представляло собой

углубление теории Бутлерова. После того, как в 1867 году была продлена заграничная командировка Владимира Васильевича, он осуществил ряд поездок по Западной Европе с целью более широкого ознакомления с местной химической промышленностью. В августе 1867 года Марковников находился на Всемирной выставке в Париже, и в это же время Совет Казанского университета избрал его доцентом по кафедре химии. Посетив конгресс врачей и естествоиспытателей во Франкфурте, не дожидаясь окончания командировки, талантливый химик возвратился в Казань и заменил на преподавательском поприще Александра Бутлерова, отправившегося в свою очередь за границу.

Весной 1869 года в Казанском университете состоялась защита знаменитой докторской диссертации Марковникова под названием «Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в химических соединениях». Работа Владимира Васильевича по-новому поставила основные проблемы теоретической химии. Возникнув на базе структурной теории, новое учение взаимного влияния атомов выдвинуло на первое место вопросы определения внутреннего механизма химических реакций, процессов сочетания атомов друг с другом. Рассматривая процессы внутримолекулярных перемещений атомов, появлялась возможность установить, какой конкретно изомер получится при данных условиях эксперимента, какое течение примет та или иная химическая реакция. Марковников писал А.М. Бутлерову: «Считаю приличным посвятить небольшой труд свой Вам, многоуважаемый наставник, поскольку проводимые в нём мысли есть дальнейшее развитие установленного Вами.... Если в нём и заключается что-нибудь новое, то рождение этого невозможно было бы без исходных положений, заложенных Вами». Александр Михайлович Бутлеров на диспуте был первым оппонентом и дал диссертации Марковникова наивысшую оценку. Учитывая её исключительно важное теоретическое значение, он высказал пожелание, чтобы труды Владимира Васильевича были переведены на какой-нибудь иностранный язык. Марковников ответил на это: «Если высказываемые мною мысли представляют интерес, то все желающие могут воспользоваться вот этим русским

сочинением». Спустя некоторое время Бутлеров перебрался в Петербург, а Владимир Васильевич получил в заведывание чтение всех курсов и лабораторию. В мае 1869 года Совет университета избрал его экстраординарным профессором, а весной 1870 в возрасте всего 33 лет – ординарным профессором кафедры химии.

Однако долго в Казани Марковников не задержался. После принятия в 1863 году нового Устава университетов, а также вступления спустя три года на пост министра народного просвещения графа Д.А. Толстого, обстановка в научных заведениях стала меняться к худшему. Владимир Васильевич писал: «Министр стал употреблять всякий случай, чтобы, не обращая внимание на научные заслуги, выживать старых профессоров, если эти лица считались вредными с административной точки зрения. Вредными оказывались все наилучшие научные силы по простой причине, что любой порядочный ученый, как правило, человек самостоятельный и не будет поступаться в угоду начальству своими убеждениями...». Не пожертвовал своими убеждениями и выдающийся биолог и анатом, профессор Петр Лесгафт. В октябре 1871 он был незаконно уволен из Казанского университета. В знак протеста против подобной расправы семь профессоров подали заявление-апелляцию в Совет и в течение следующих месяцев также потеряли работу. Отставка Владимира Васильевича состоялась 18 ноября, в тот же день он был избран ординарным профессором молодого Новороссийского университета. Здесь он нашел довольно неплохую по тем временам химлабораторию, основанную известным химиком Николаем Соколовым, прожившим здесь шесть лет по состоянию здоровья. С конца 1871 и по 1873 год Марковников работал в Одессе, а потом после долгих колебаний переехал в Москву.

Причина сомнений Марковникова была очевидна – в Московском университете существовала лишь одна старенькая химическая лаборатория, сооруженная ещё в 1838 году. Владимир Васильевич понимал, что придётся вложить немало сил и трудов, дабы привести данное помещение в состояние, подходящее для реализации его обширных научных концепций. Он считал, что для правильной организации процесса преподавания и научных экспериментов

самым целесообразным выходом является строительство в Московском университете нового корпуса химической лаборатории. Ректор дал обещание оказать ему поддержку, однако из-за отсутствия достаточных средств финансирования строительные работы начались лишь в 1885 году. Прошло почти пятнадцать лет после его переезда в столицу, прежде чем замысел ученого осуществился. Открытие новой химлаборатории состоялось 14 сентября 1887 года.

До этого момента времени считалось, что химия, как наука, в Москве отсутствует. Владимир Васильевич вдохнул новую жизнь, как в дело постановки научных исследований, так и в дело преподавания. В организации научных работ и практических занятий по органической химии Марковников выдвигал на первый план самостоятельные исследования студентов и молодых научных сотрудников. Созданную им систему педагогических приёмов великий химик любил выражать в красочных афоризмах, например, говорил: «Следует пускать студентов на глубокое место – из тех, кто выплывет, будет толк». Он приветствовал, когда его учащиеся сами разбирались в иностранных журналах по химии или принимали самостоятельные решения в ходе выполнения заданий без подсказок руководителей. Подобные нововведения Марковникова не замедлили сказаться самым положительным образом. В его лаборатории стали собираться группы молодых людей, жаждущих заниматься химией. Кроме того, Московская лаборатория Владимира Васильевича стала первой в России, которая открыла свои двери учащимся женского пола. Среди первых трудов, созданных в ее стенах, была работа «О получении нормального бромистого пропилена» Юлии Всеволодовны Лермонтовой, первой женщины-химика в нашей стране и родственницы известного поэта.

Сам же Марковников наряду с экспериментальными исследованиями продолжал развивать свою теоретическую концепцию, изложенную им впервые еще в докторской диссертации. Он нашел ряд закономерностей в реакциях с галоидоводородными кислотами, сформулировал свои обобщения в «правиле Марковникова», хорошо известном всем химикам.

В начале девяностых годов Владимир Васильевич переключился на новый обширный цикл опытных исследований – анализ состава кавказской нефти. С этого момента времени и до конца своих дней изучение химии нефти являлось основным приоритетом в научной деятельности знаменитого ученого. Стоит отметить, что поначалу данное направление в работах Марковникова не встретило понимания среди большинства русских ученых. Выражалось сожаление по поводу его новой увлеченности, говорилось, что, таким образом, он «изменил чистой химии». Сам же Марковников полагал, что научные исследования подобного рода являются обязанностью русских учёных-естествоведов. Он говорил: «Мне всегда было малопонятно, почему наши натуралисты не желают выбирать для своих изысканий такие научные вопросы, материалом для которых служила бы природа России. Тогда бы мы не являлись свидетелями того, что Россия изучалась, да и сейчас нередко изучается, приезжими академиками-иностранцами».

Первая работа Владимира Васильевича по новой тематике называлась «Исследование кавказской нефти» и была в 1881 году напечатана в журнале Русского химического общества. В 1882 А.М. Бутлеров выдвинул Марковникова в члены-корреспонденты физико-математического отделения Академии наук, однако его кандидатура была забаллотирована консервативно настроенной частью академиков. В 1883 году Марковников совместно с В.Н. Оглоблиным представил в Петербургском университете на физико-математическом факультете большую статью – собрание всех своих работ, проведённых по вопросу исследования бакинской нефти в Московской лаборатории. В данном труде авторы приходят к выводу, что кавказская нефть не менее чем на восемьдесят процентов состоит из неизвестных углеводородов. По предложению Марковникова их назвали «нафтенами». Кроме того химик выяснил, что существенную часть нефти составляют кислородные соединения нейтрального и кислотного характера. Русское химическое общество удостоило представленную работу Марковникова и Оглоблина премии профессора Ильенкова. Большая заслуга Владимира Васильевича заключалась в том, что для определения положения нафтенов среди других классов органических

соединений, ему пришлось выделить из кавказской нефти огромное количество индивидуальных соединений, изучив и описав их химические и физические свойства. Одновременно для выяснения структуры нафтенов химик синтезировал значительное число разных представителей полиметиленового ряда, разработав при этом несколько оригинальных методик синтеза углеводородов.

В 1892 году Владимир Васильевич опубликовал вторую крупную статью, называющуюся: «Нафтены и их производные в системе органических соединений». В данной работе он расширил понятие нафтенов, указал, что многие ранее известные природные соединения, в частности, инозит, кварцит, терпены и производные от них, относятся к группе нафтенов. Там же он впервые поставил вопрос о возможности существования в нефти наряду с шестичленными углеводородов иных циклов. В следующем году Марковникову удалось успешно выполнить работу по синтезу семичленного кольца.

В это же время ученому из-за прежних оппозиционных взглядов предложили сдать заведование лабораторией. Марковников тяжело переживал отстранение от руководства кафедрой, однако продолжил работу в университете. А в 1899 году он сделал крайне важное предположение о возможности наличия в кавказской нефти метилпентаметилена. Этот вывод позже блестяще подтвердился. За выдающиеся результаты, полученные в сфере исследования нефти, Международный нефтяной конгресс наградил Владимира Васильевича в 1900 году золотой медалью. По отзыву известного итальянского ученого Станислао Канницаро, Марковников привнес в «чистую науку новый тип углеродистых соединений, которые отныне будут навечно связаны с его именем».

Как и все великие ученые, Марковников не был человеком, замкнутым в своей профессии. Его живо интересовали проблемы геологии и минеральной химии. Он занимался вопросами наличия глауберовой соли в соляных приволжских озёрах, а также вопросами происхождения таких озёр. Летом 1881 года на собственные средства Владимир Васильевич предпринял путешествие на юго-восток России, где досконально изучил положение русской соляной промышленности. В 1884 году ученый уже по заданию Министерства

государственных имуществ совершил еще одну поездку, в Астраханскую губернию на местные соляные озёра. Отчет о результатах экспедиции был напечатан в Горном журнале. Позднее Марковников написал подробный доклад о происхождении соляных и горьких озёр в Южной России на примере озера Тамбукан. Одновременно с объяснением причин их появления Владимир Васильевич представил результаты множества анализов рапы и солей.

Наряду с научной работой Владимир Васильевич вёл широкую общественную деятельность. Переименовав Некрасова, он любил повторять: «Учёным можешь ты не быть, но гражданином быть обязан». Свои колоссальные знания в области химии он пытался вынести за пределы лабораторных стен. Прекрасно зная нужды отечественной промышленности, ратовал за ее развитие, пытался довести каждое открытие до промышленного применения. В речи, произнесённой в 1880 году, ученый настаивал на необходимости более тесного сотрудничества науки и промышленности для обоюдного их преуспеяния. Марковников говорил: «Никакое знание в государстве не может прогрессировать, если не будет находить применения в жизни народа. Наоборот, оно будет оставаться предметом роскоши». Не случайно, что многие ученики Владимира Васильевича с успехом работали на нефтяных промыслах, химических заводах, красильных, ситценабивных и многих других заводах. Ученый искренне радовался, видя, что его выпускники заняты в сфере производства, успешно конкурируют с технологами, устанавливая, подобным образом, связь между чистой наукой и производством. Доказывая необходимость дальнейшего развития химической промышленности России, Марковников заявлял: «На мгновение представим себе, что началась война с западными соседями. Привоз – сухопутный и морской – как обработанных химико-красильных продуктов, так и сырых совсем прекратился... Мы не желаем представлять ту картину бедствий, в которой окажется тогда вся промышленность России». Много времени ученый-химик посвящал вопросам экологии. Им были написаны рекомендации по нормированию сточных отходов для предприятий различных типов.

Владимир Васильевич был известен и как энергичный деятель в процессе популяризации и распространения технических и научных знаний. Огромное значение имеют труды ученого по истории науки, оценки роли Бутлерова в разработке теории химического строения. Он стал одним из основателей Московского филиала Русского технического общества и принимал в его работе самое активное участие, являясь председателем химико-технического отдела, положил начало изданию журнала по химии на русском языке. В 1884 году по инициативе Марковникова в Обществе любителей антропологии, естествознания и этнографии была организована химическая комиссия. Изначально она была на базе физического отделения, а позднее превратилась в самостоятельное отделение. На протяжении восемнадцати лет (не считая двухлетнего перерыва) Владимир Васильевич состоял его председателем. В связи с 150-летием основания первой в нашей стране Ломоносовской химлаборатории Марковников, благодаря своей упорности, организовал при Обществе целый ряд заседаний, посвящённых Михаилу Васильевичу и истории зарождения химии в России. В результате этого общественного начинания появился популярный «Ломоносовский сборник», являющийся одним из важнейших документов по истории развития химических лабораторий и кафедр в нашей стране.

Размах общественной деятельности Марковникова был необыкновенно широк, его можно сравнить с размахом деятельности другого великого учёного и гражданина России – Дмитрия Ивановича Менделеева. Когда началась русско-турецкая война 1877-1878 годов, Владимир Васильевич начал активные работы по созданию санитарной помощи для частей действующей армии, занимался закупкой и изготовлением дезинфицирующих средств. Он составил широко используемые «Инструкции для дезинфекции санитарных поездов, госпиталей, казарм и полей сражения». В июле 1877 Марковникова командировали за Дунай и в Румынию, чтобы на месте организовать дело дезинфекции. Крайне характерно для ученого-патриота, что он наотрез отказался от денежного вознаграждения в четыреста рублей золотом каждый месяц – сумма, которая была

положена всем профессорам, отправленным на театр военных действий. Во время холерной эпидемии Марковников проводил анализы различных сортов русского дегтя, желая заменить привозную карболовую кислоту. В 1878 году во время вспышки «ветлянской чумы» Владимир Васильевич совместно с доктором Отрадинским издал знаменитую брошюру «Чума в России», а также составил «Практические руководства к дезинфекции». В этом же году во время инспекционного посещения Курского госпиталя Марковников подхватил тиф. Он тяжело болел, однако недуг удалось победить.

Кипучая общественная и научная деятельность Марковникова продолжалась до самого конца его жизни. В декабре 1903 года Владимир Васильевич выступил в Петербургском Химическом обществе с обширным докладом о своих последних научных достижениях. А 11 февраля 1904 Владимира Васильевича не стало. Умер уже немолодой ученый в Москве от простуды. После себя гениальный химик оставил известную «Марковниковскую школу», многие ученики которой – М.И. Коновалов, В.Н. Оглоблин, И.А. Каблуков, Н.М. Кижнер, А.М. Беркенгейм, – впоследствии стали всемирно известными учёными. В 1901 году на празднования 40-летия своей педагогической и научной деятельности, Владимир Васильевич, приняв диплом почетного члена Казанского университета, произнес ответную речь: «Позволю себе в заключение обратиться к молодым деятелям и ученым с одним советом... Чтобы не испытывать в будущем горькой досады и нравственных мучений, никогда не откладывайте до завтра то, что можно выполнить сегодня. Я был бы счастлив, если бы мои слова и мой опыт побудили, хотя бы некоторых из здесь присутствующих, придерживаться этой старой истины».

МАРКОВНИКОВСКИЕ ЛЕКЦИИ

ПРИРОДНЫЕ ФЕНОЛЫ И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ КАК АНТИОКСИДАНТЫ И ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ СУБСТАНЦИИ

Кучин А.В.

*Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук,
Сыктывкар, Россия.
e-mail: kutchin-av@mail.ru*

Замещенный фенол можно определить как структурную единицу многих биологически активных соединений. Однако фундаментальным свойством фенолов, как природного, так и синтетического происхождения, является их антирадикальная/антиоксидантная активность. В связи с тем, что свободнорадикальные процессы являются ведущим звеном патогенеза многих заболеваний, замещенные фенолы (пространственно-затрудненные фенолы), как активные антиоксиданты, обладают широким спектром фармакологической активности.

Природные соединения имеют высокую биодоступность, благодаря их специфическим взаимодействиям с целевыми макромолекулами в живых организмах. Эффективность природных фенольных соединений и их аналогов в качестве антиоксидантов обеспечивается способностью включения и равномерного распределения в мембранном липидном бислое. Это возможно за счет их липофильности, образования водородных связей с полярными группами фосфолипидов и т.п. Поэтому структурный мотив и основные скелеты природных соединений могут служить ориентирами для синтеза новых молекул с высокой биологической значимостью.

Пренилфенолы и терпенофенолы, в которых присутствует хиральный центр, а также фенилпропаноиды, кумарины, халконы, ксантоны и пр. были нами выбраны как природные структурные модели [1-4].

В настоящее время реализуется большое число проектов по переработке углеводородного сырья, выпуску полиолефинов, наращивается производство синтетических каучуков, разработано современное оборудование для пластпереработки. Безусловно, это определяет значительный потенциал спроса на стабилизаторы и антиоксиданты органических веществ и материалов, поскольку одна из проблем полимерных материалов – термостойкость и химстойкость под воздействием различных внешних факторов. Благодаря способности эффективно ингибировать радикально-цепные окислительные процессы углеводородных субстратов, а также малой токсичности, алкилированные фенолы широко применяются в качестве стабилизаторов в нефтехимической, полимерной и пищевой промышленности.

Перспективным направлением в совершенствовании фенольных антиоксидантов является разработка на их основе полифункциональных стабилизаторов или гибридных структур, способных ингибировать радикально-цепные процессы по различным механизмам [5,6].

Литература

1. S.A. Popova, O.G. Shevchenko, I.Yu. Chukicheva, A.V. Kutchin *Chem. Biodiversity*, 2019, **16**, e1800317.
2. I.A. Dvornikova, E.V. Buravlev, I.V. Fedorova et al. *Chem. Nat. Compd.*, 2019, **55**, 658.
3. I.Yu. Chukicheva, I.V. Fedorova, T.A. Kolegova, A.V. Kutchin *Russ. J. Gen. Chem.*, 2020, **90**, 335.
4. С.А. Попова, Е.В. Павлова, О.Г. Шевченко, И.Ю. Чукичева, А.В. Кучин *Изв. АН. Серия хим.*, 2022, **71**(11), 2383.
5. M.A. Torlopov, O.G. Shevchenko, I.Yu. Chukicheva, E.V. Udoratina *React. Funct. Polym.*, 2020, **156**, 104740.
6. V.A. Belyi, I.M. Kuzivanov, I.V. Fedorova, O.A. Shumova et al. *Polymers*, 2023, **15**, 2141.

Работа выполняется при финансировании Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание, рег. № 122040600073-3).

РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ 1,3-ДИАЗА-2-МЕТАЛЛОЛОВ

Федюшкин И.Л.

^aИнститут металлоорганической химии имени Г.А. Разуваева
Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия.
e-mail: igorfed@iomc.ras.ru

1,3-Диаза-2-металлолы (**DAM**) структурно напоминают имидазол-2-илидены, которые составляют наиболее многочисленную группу среди *N*-гетероциклических карбенов (**NHC**). Производные, в которых 1,3-диаза-2-металлол аннелирован с нафталином (**ADAM**) могут быть получены взаимодействием аценафтен-1,2-дииминов (**BIAN**) с активными металлами, а также реакциями обмена галогенидов металлов с солями $[BIAN]^{2-}$. Аннелирование **DAM** с нафталином придаёт не только конформационную жесткость **DAM**, но и существенно влияет на его электронную структуру и реакционную способность. Так, **ADAM** способны вступать в различные реакции присоединения, демонстрируя хемо- и региоселективность.

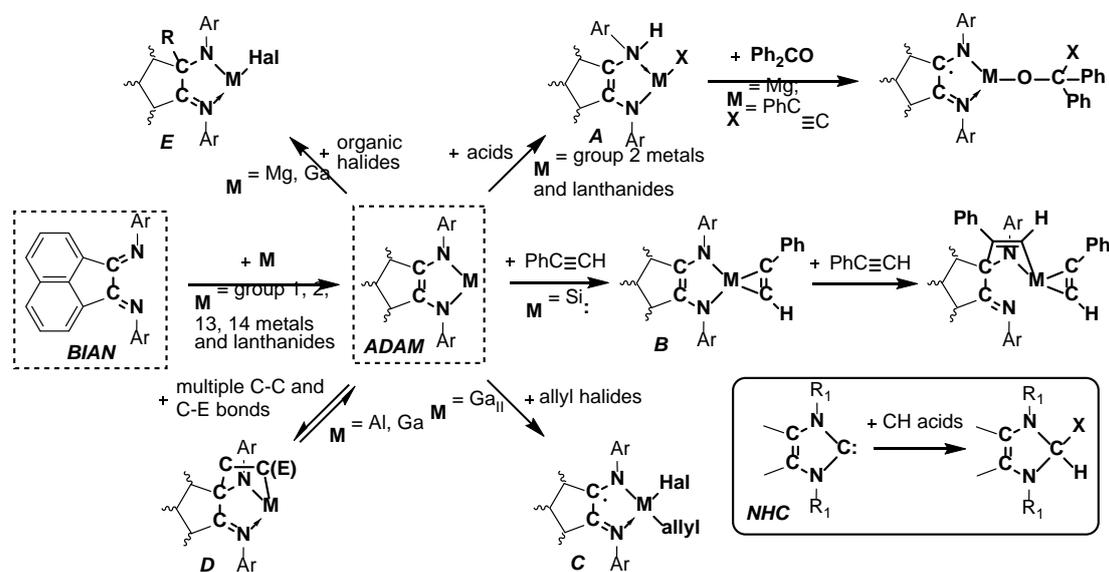


Схема 1

Органические SH, NH и OH кислоты присоединяются к **ADAMg** по связи Mg–N (Схема 1, A) [1]. С алкинами, гетерокумуленами, енонами, кетенами и другими субстратами **ADAAI** и **ADAGa** вступают в реакции *циклоприсоединения* (Схема 1, D) [2,3]. Взаимодействие органических галогенидов с **ADAMg** и **ADAGa** даёт продукты *1,4-присоединения* (Схема 1, E) [4]. В реакциях дигаллана **ADAGa–GaADA** с CH₂=CH–CH₂X (X = Cl, Br) реализуется уникальное для химии непереходных металлов двухэлектронное *окислительное присоединение* органогалогенидов (Схема 1, C) [4]. *(1+2) циклоприсоединение* PhC≡CH к **ADASi** даёт *силациклопропен* (Схема 1, B).

Литература

- I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, V. A. Chudakova, G. K. Fukin *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 3294.
- I. L. Fedushkin, A. S. Nikipelov, K. A. Lyssenko *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 7874.
- L. Greb, F. Ebner, Y. Ginzburg, L. M. Sigmund *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2020, 3030 [Minireview].
- I. L. Fedushkin, V. A. Dodonov, A. A. Skatova, V. G. Sokolov, A. V. Piskunov, G. K. Fukin *Chem. Eur. J.* 2018, **24**, 1877.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 21-73-20153)..

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

ОДНОАТОМНЫЕ И НАНОРАЗМЕРНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Анаников В.П.

*Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН,
Ленинский проспект 47, Москва; <http://AnanikovLab.ru>
e-mail: val@ioc.ac.ru

На примере задач тонкого органического синтеза в настоящем докладе сравниваются одноатомные каталитические системы (SAC, single atom catalysts) и нано-размерные каталитические системы (NPs, nanoscale catalysts). Важной задачей является оптимизация каталитических систем для повышения активности и выявление ключевых факторов, влияющих на стабильность каталитических центров [1]. В работе предложена новая методология исследования одноатомных и наноразмерных каталитических систем с использованием электронной микроскопии, масс-спектрометрии и обработкой данных алгоритмами искусственного интеллекта [2,3]. В работе представлена концепция 4D-катализа - отслеживание положения каталитических центров в пространстве (3D) с течением времени (+1D): изучение эволюции конкретных металлических частиц катализатора на различных масштабных уровнях с течением времени (до и после каталитической реакции). Исследование раскрывает новые возможности для дизайна эффективных каталитических систем.

Литература

1. Galushko A.S., Boiko D.A., Pentsak E.O., Eremin D.B., Ananikov V. P. "Time-Resolved Formation and Operation Maps of Pd Catalysts Suggest a Key Role of Single Atom Centers in Cross-Coupling", *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, 145, 16, 9092-9103. <https://doi.org/10.1021/jacs.3c00645>
2. Eremin D.B., Galushko A.S., Boiko D.A., Pentsak E.O., Chistyakov I.V., Ananikov V. P., "Toward Totally Defined Nanocatalysis: Deep Learning Reveals the Extraordinary Activity of Single Pd/C Particles", *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144, 13, 6071–6079. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c01283>
3. Boiko D.A., Kozlov K.S., Burykina Yu.V., Ilyushenkova V.V., Ananikov V.P. "Fully Automated Unconstrained Analysis of High-Resolution Mass Spectrometry Data with Machine Learning", *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144, 32, 14590-14606. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c03631>

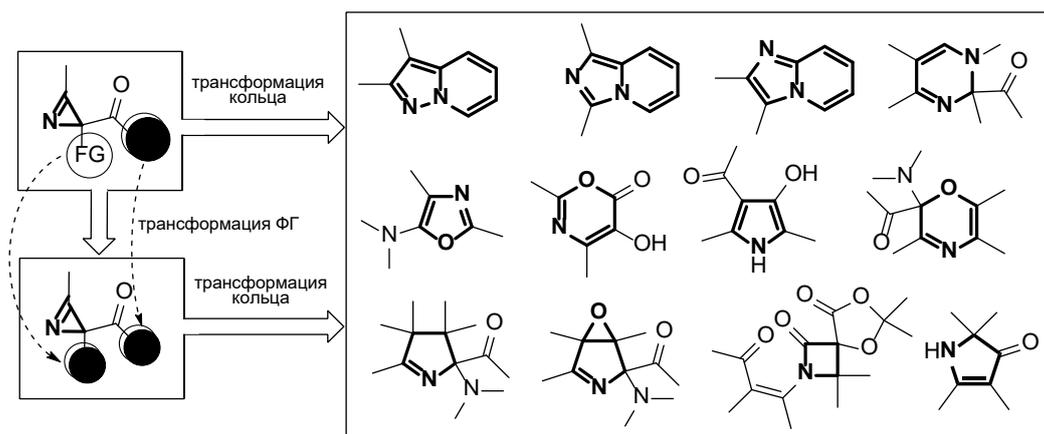
Автор выражает благодарность за поддержку гранту РФФ 22-13-00247.

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НА ОСНОВЕ С2-ФУНКЦИОналиЗИРОВАННЫХ АЗИРИНОВ

Новиков М.С.

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,
Санкт-Петербург, Россия
e-mail: m.novikov@spbu.ru

Значительные успехи, достигнутые в последнее десятилетие в использовании 2*H*-азиринов в органическом синтезе[1-3], диктуют неуклонно растущие потребности в синтетически доступных азириновых субстратах с разнообразными функциональными группами, находящимися непосредственно при трехчленном цикле. Такая функциональная группа может выполнять в реакциях азиринов принципиально разные роли. Она, например, может выдерживать условия трансформации трехчленного кольца и переноситься неизменной в целевую молекулу для реализации дальнейшей модификации структуры, а может, наоборот, трансформироваться в нужную функциональность при сохранении целостности азириновой системы. Кроме того, функциональная группа бывает необходимой для переключения реакционной способности самой азириновой системы либо путем ослабления тех или иных связей кольца, либо как результат ее работы в качестве “направляющей” или “запирающей” группы. В докладе, посвященном последним достижениям химии С2-функционализированных азиринов применительно к синтезу моно- и полициклических гетероциклов, представлены примеры всех перечисленных выше стратегий использования функциональной группы для направленной трансформации азиринового цикла.



Литература

1. A. V. Agafonova, P. A. Sakharov, I. A. Smetanin, N. V. Rostovskii, A. F. Khlebnikov, M. S. Novikov *Org. Chem. Front.* 2022, **9**, 4118.
2. N. V. Rostovskii, M. S. Novikov, A. F. Khlebnikov *Organics* 2021, **2**, 313
3. A. F. Khlebnikov, M. S. Novikov, N. V. Rostovskii *Tetrahedron* 2019, **75**, 2555.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, (грант 23-13-00115). Исследования проводились с использованием оборудования ресурсных центров Санкт-Петербургского государственного университета: РЦ МРМИ, РЦ МАСВ, РЦ РДМИ и РЦ ВЦ.

ПОЛИГЕТЕРОАТОМНЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ: НОВЫЕ СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ

Ферштат Л.Л.

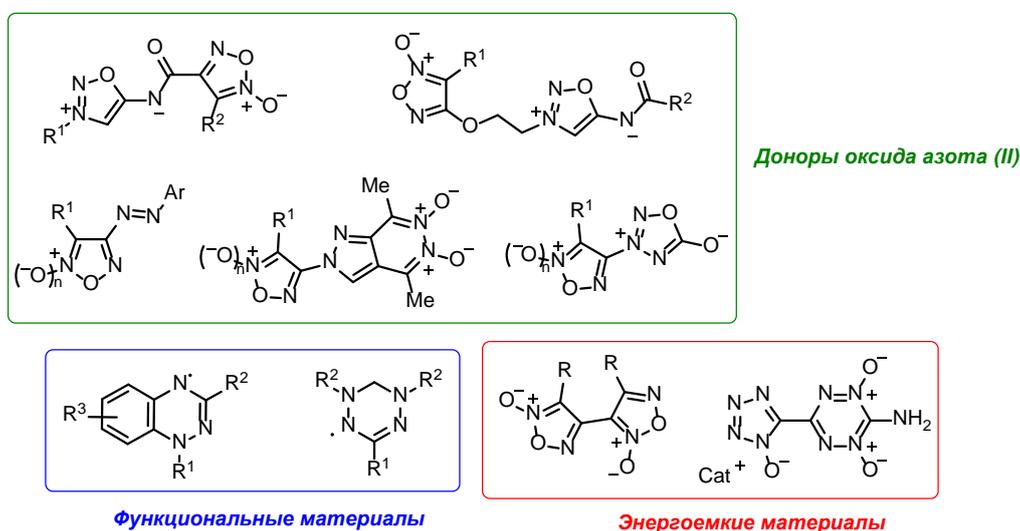
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,

Москва, Россия.

e-mail: fershtat@bk.ru

Современный этап развития науки и технологий обуславливает необходимость постоянного поиска новых органических материалов с улучшенными прикладными свойствами. С точки зрения молекулярного строения таких органических материалов, одним из наиболее перспективных классов соединений являются сопряженные полигетероатомные гетероциклические системы. Такие структуры, как правило, обладают рядом преимуществ, включая высокую термическую стабильность, возможность стабилизации неспаренного электрона, сбалансированность физико-химических и фотофизических свойств. Такой обширный потенциал органических молекулярных систем, построенных на основе азотсодержащих гетероциклов, объясняет их многоцелевое использование в различных наукоемких сферах деятельности. Поэтому разработка новых подходов к направленному конструированию полиазотных гетероциклических систем сохраняет высокую актуальность.

В настоящем докладе будут представлены последние достижения нашей научной группы по разработке новых методов синтеза полиазотных гетероциклических структур различного назначения. За последние 5 лет нам удалось создать перспективные синтетические стратегии сборки самых разнообразных гетероциклических систем, к числу которых относятся 1,2,5-оксадиазолы и их *N*-оксиды (фуразаны и фуроксаны), мезоионные сиднонимины и азасидноны, пиридазинди-*N*-оксиды, тетразолы и тетразинди-*N*-оксиды, а также стабильные гетероциклические радикалы (радикалы Блаттера и вердазилы). Практически значимые свойства синтезированных гетероциклических ансамблей и перспективы их применения в качестве доноров оксида азота (II), функциональных или энергоемких материалов также будут представлены в докладе.



Литература

1. L. L. Fershtat, N. N. Makhova *ChemPlusChem*, 2020, **85**, 13.
2. A. A. Larin, L. L. Fershtat *Mendeleev Commun.*, 2022, **32**, 703.
3. E. S. Zhilin, A. N. Pivkina, I. V. Ananyev, L. L. Fershtat *Dalton Trans.*, 2022, **51**, 14088.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 21-73-10109).

АКТИВАЦИЯ МАЛЫХ МОЛЕКУЛ С ТРОЙНЫМИ СВЯЗЯМИ ЭЛЕМЕНТ-АЗОТ

Цховребов А.Г.

Активация малых молекул представляет собой важную фундаментальную и практическую задачу современной химии. Многие промышленные многотоннажные процессы базируются на такого рода реакциях. Превращения малых молекул в химические продукты с высокой добавленной стоимостью всегда были в фокусе внимания научного сообщества и химической промышленности. Нитрилы ($C\equiv N$ тройная связь), представляют собой привлекательные строительные блоки для синтеза азотсодержащих органических соединений. Другая малая молекула, N_2O , веселящий газ, содержит тройную связь $N\equiv N$. В последние годы N_2O привлекает к себе повышенный интерес исследователей. В первую очередь это связано с тем, что выбросы данного соединения в атмосферу считают одной из основных причин разрушения озонового слоя и существенных климатических изменений, происходящих на нашей планете. Данный факт сделал химию оксида азота(I) актуальной темой современных исследований. Важность и актуальность развития химии закиси азота заключается в том, что оксид азота(I), является недооцененным химическим сырьем, которое возможно применить для синтеза продуктов с высокой добавленной стоимостью, а не просто проводить его термическую деструкцию, как это делается в промышленности в настоящий момент.

В докладе будут освещены наши успехи в области разработки эффективных способов активации малых молекул с тройными связями элемент-азот, таких как закись азота и нитрилы, и создание на их основе новых реакций, в которых малые молекулы используются в качестве реагентов при синтезе более сложных органических соединений.

Избранные публикации по теме работы

1. *Cryst. Growth Des.* **2023**, 23, 2018–2023.
2. *Cryst. Growth Des.* **2022**, 22, 313–322.
3. *Dalton Trans.* **2021**, 50, 10689–10691.
4. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 8834–8838.
5. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 8089–8094.
6. *Inorganic Chemistry* **2018**, 57, 930–934.
7. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 1289–1292
8. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 1471–1473.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 22-73-10007.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

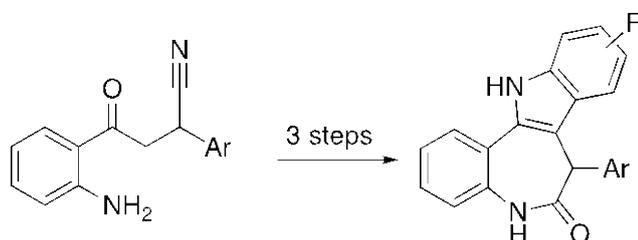
ПОЛУЧЕНИЕ РАНЕЕ НЕИЗВЕСТНЫХ 7-АРИЛ ЗАМЕЩЕННЫХ ПАУЛЛОНОВ ИЗ 4-(2-АМИНОФЕНИЛ)-4-ОКСО-2-АРИЛБУТАННИТРИЛОВ.

Аксенов Д.А., Акулова А.С., Аксенов А.В., Аксенов Н.А., Александрова Е.В. Леонтьев А.В.

*Северо-Кавказский Федеральный Университет, Химико-Фармацевтический Факультет, Россия, 355009, Россия, Ставрополь, ул. Пушкина, д.1а
e-mail: daksenov@ncfu.ru*

Пауллоны представляют собой важный класс биологически активных соединений, которые являются эффективными ингибиторами различных киназ. Также, этот тип структур проявляет: противоопухолевую, противовоспалительную, антипаразитарную и противовирусную активность.

В нашей лаборатории был разработан метод получения 7-арил замещенных пауллонов используя 4-(2-аминофенил)-4-оксо-2-арилбутаннитрил в качестве исходного соединения.



Полученные соединения, представленные в данной работе, также могут проявлять высокую биологическую активность

Литература

Aksenov, D. A., Akulova, A. S., Aleksandrova, E. A., Aksenov, N. A., Leontiev, A. V., & Aksenov, A. V.. *Molecules*, 2023, 28, 2324.

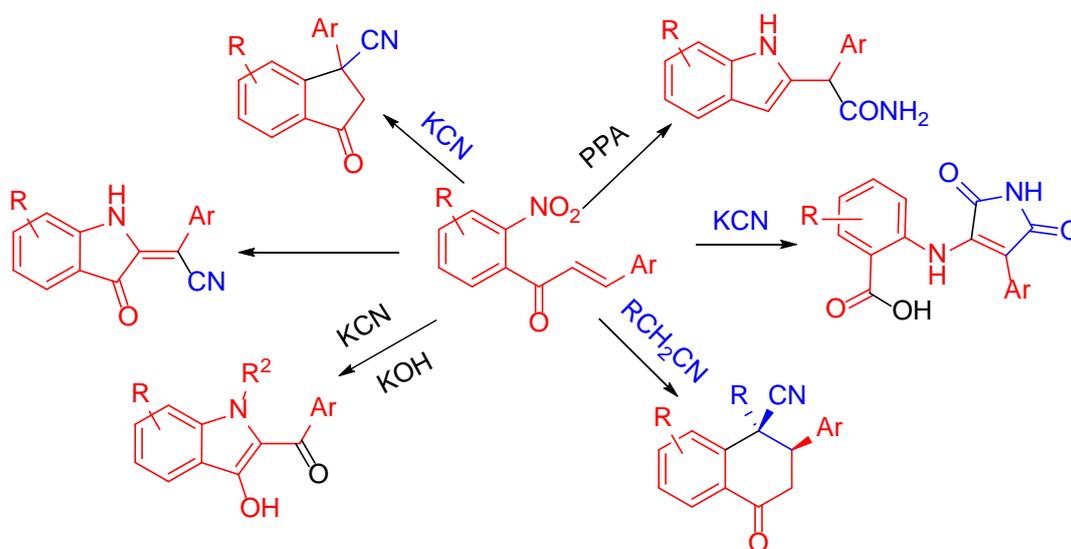
«Данное исследование было поддержано Министерством образования РФ (государственное задание 073-00077-21-02 «Поиск новых регио- и стереоселективных синтетических платформ направленных на получение новых биологически активных скаффолдов для медицинской химии и разработку новых средств защиты растений и животных (FSRN-2023-0005)».

2'-НИТРОХАЛКОНЫ: УНИВЕРСАЛЬНЫЕ БИЛДИНГ-БЛОКИ В СИНТЕЗЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Аксенов Н.А.,^a Аксенов А.В.,^a Аксенов Д.А.,^a Аксенова Д.С.^a

^aСеверо-Кавказский федеральный университет, 355017, г. Ставрополь, ул. Пушкина 1,
e-mail: naksenov@ncfu.ru

Химия халконов, в равной степени, как и их биологическая активность долгие годы является важным направлением исследований среди химиков-синтетиков. В тоже время, 2'-замещенные халконы являются значительно менее изученными или даже неописанными в литературе. В данном докладе мы продемонстрируем новую главу в химии халконов на примере их 2'-нитрозамещенных производных, открывающих путь к широкому кругу карбо- и гетероциклических соединений.



Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-10029,
<https://rscf.ru/project/21-73-10029/>

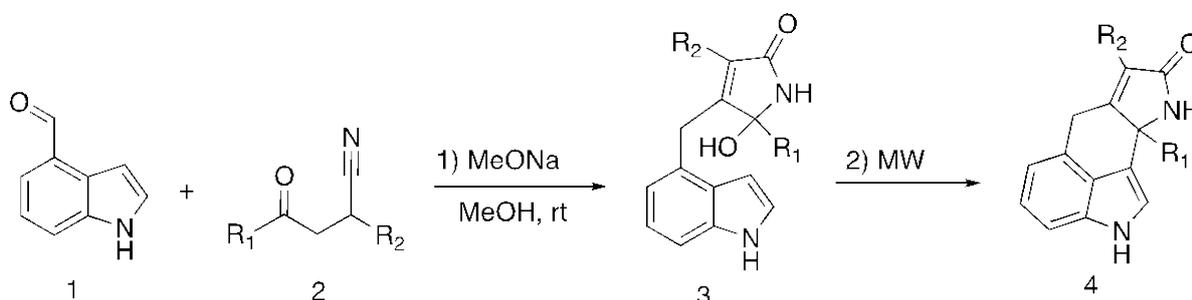
ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИЯДЕРНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ИНДОЛА ПОСРЕДСТВОМ РЕАКЦИИ γ -ГИДРОКСИБУТИРОЛАКТАМОВ И ИНДОЛ-4-КАРБОЛЬДЕГИДА.

Акулова А.С., Аксенов Д.А., Аксенов А.В., Аксенов Н.А., Александрова Е.В., Куренков И.А., Леонтьев А.В.

Северо-Кавказский Федеральный Университет, Химико-Фармацевтический Факультет, Россия, 355009, Россия, Ставрополь, ул. Пушкина, д.1а.
e-mail: alesya.akulova@gmail.com

В природе существует огромное количество производных индола, которые долгое время были источником для открытия различных терапевтических средств. В особенности интерес представляют структуры, содержащие ацетамидный фрагмент, который имеет большой потенциал в синтетической химии и в разработке биологически активных медицинских препаратов. Примером являются ранее полученные нами 2-арил-2-(3-индолил)ацетамиды, обладающие высокой противораковой активностью.

В нашей лаборатории была показана возможность получения полициклических соединений (4) из 2,4-диарил-4-оксобутиронитрила (2) и индол-4-карбальдегида (1). В ходе конденсации Кноэвенагеля мы получили продукт (3), который в дальнейшем термически преобразуется в желаемый продукт (4) с хорошими выходами.



Литература:

1. Abaev, V. T., Aksenov, N. A., Aksenov, D. A., Aleksandrova, E. V., Akulova, A. S., Kurenkov, I. A., ... & Aksenov, A. V. *Molecules*, 2023, 28, 3162.
2. Aksenov, A.V.; Smirnov, A.N.; Magedov, I.V.; Reisenauer, M.R.; Aksenov, N.A.; Aksenova, I.V.; Pendleton, A.L.; Nguyen, G.; Johnston, R.K.; Rubin, M.. *J. Med. Chem.* 2015, 58, 2206–2220.

«Данное исследование было поддержано Министерством образования РФ (государственное задание 073-00077-21-02 «Поиск новых регио- и стереоселективных синтетических платформ направленных на получение новых биологически активных скаффолдов для медицинской химии и разработку новых средств защиты растений и животных (FSRN-2023-0005)».

ПОИСК СОЕДИНЕНИЙ С АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТЬЮ В РЯДУ N-БЕНЗОТИАЗОЛИЛПИРАЗОЛА

Аненко Д.С.^а, Нижибовская Д.К.^б, Агеев Я.И.^б, Бобров П.С.^б, Абисалова И.Л.^в

^аФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет», 355017, г. Ставрополь, ул. Пушкина, 1, кафедра фармацевтической химии и технологии лекарств, к.фарм.н, ассистент

^бФГБОУ ВО Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева, 660037, г. Красноярск, просп. им. газ. «Красноярский рабочий», 31, кафедра ОХТ

^вПятигорский медико-фармацевтический институт – филиал ФГБОУ ВО ВолгГМУ, 357532, г.

Пятигорск, ул. Калинина 11, кафедра патологии

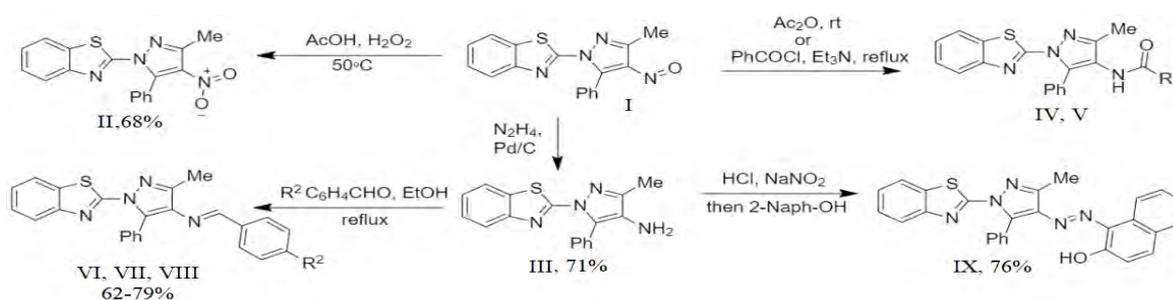
e-mail: anencko@gmail.com

Известно, что N-бензотиазолилпиразолы обладают антибактериальной, противогрибковой и антиоксидантной активностью [1]. Кроме этого пиразолы, содержащие амидную группу [2], арилазогруппу [3] и иминогруппу [4], проявляют антиоксидантную активность.

Все исследуемые соединения обладают лекарствовподобием *per os* согласно правилу Липински. Антиоксидантное действие исследуемых соединений было изучено *in vitro* на модели Fe²⁺-индуцированного перекисного окисления липидов, используя в качестве субстрата желточные липопротеиды [5]. Концентрация липидов в полученном субстрате составляла 40 мг/мл [6].

В результате исследований успешно осуществлено масштабирование синтеза исходного 2-(3-метил-4-нитрозо-5-фенил-1H-пиразол-1-ил)бензо[d]тиазола. Показано, что из бензотиазолилнитрозопиразола могут быть успешно синтезированы ранее неизвестные нитро-, amino-, N-ацетиламино-, имино-, бензамидо- и азопроизводные.

Проведённые скрининговые исследования показали, что все ранее неизвестные соединения обладают разной степенью выраженности антиоксидантной активностью.



IV: R¹ = Me, 73%; V: R¹ = Ph, 78%;

VI: R² = H, 79%; VII: R² = NO₂, 73%; VIII: R² = OH, 62%

Данное исследование было поддержано Министерством образования РФ (государственное задание 075-03-2023-224 «Поиск новых регио- и стереоселективных синтетических платформ направленных на получение новых биологически активных скаффолдов для медицинской химии и разработку новых средств защиты растений и животных (FSRN-2023-0005)»).

Литература

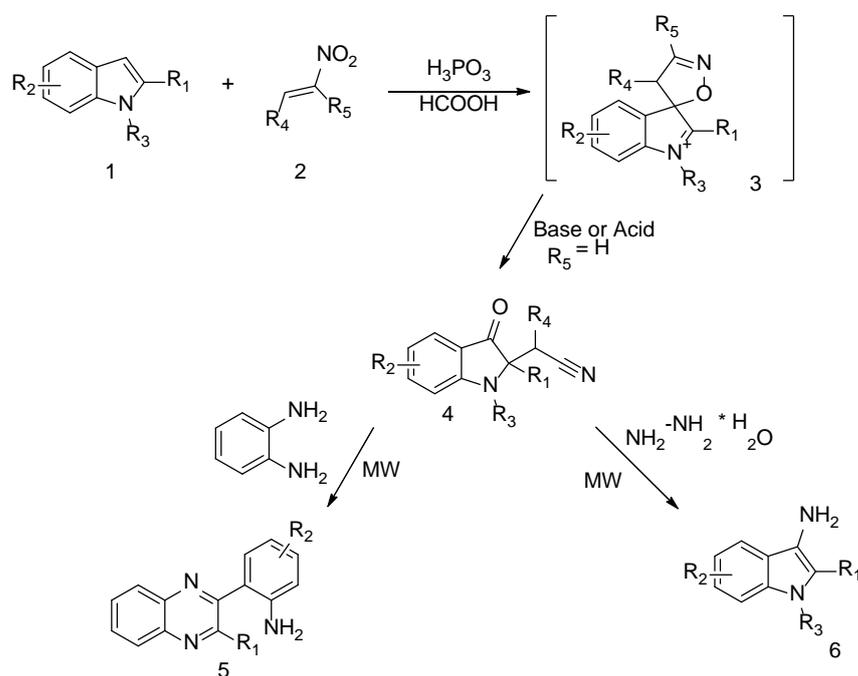
1. R. Bala, P. Kumari, S. Sood, V. Kumar, N. Singh, K. Singh *J. Het. Chem.* 2018, 2507–2515.
2. S. Durgamma, P. Reddy, V. Padmavathi, A. Padmaja *J. Het. Chem.* 2016, 738–747.
3. A. Mohammadi, B. Khalili, M. Tahavor *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* 2015, 799–805.
4. A. Fekri, E. Keshk, A-G. Khalil, I. Taha *Mol Divers.* 2022, 781–800.
5. P.S. Bobrov [et al] *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2022 15(4), 496–506.
6. Л.П. Мельянцева *Журн. микробиологии эпидемиологии и иммунобиологии.* 1994, 14–17.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2-(3-ОКСО-2-ФЕНИЛИНДОЛИН-2-ИЛ)-2-ФЕНИЛАЦЕТОНИТРИЛОВ С АЗАНУКЛЕОФИЛАМИ

Арутюнов Н.А., Аксенов Д.А., Момотова Д.С., Зацепилина А.М., Аксенов Н.А., Аксенов А.В.

*Северо-Кавказский Федеральный Университет, Химико-Фармацевтический Факультет, химический факультет, Ставрополь, Россия
e-mail: naarutiunov@ncfu.ru*

Исследование реакции 2-(3-оксо-2-фенилиндолин-2-ил)-2-фенилацетонитрилов, недавно полученными в нашей лаборатории, с различными нуклеофильными агентами является интересной темой для исследования ввиду наличия двух реакционноспособных групп. После изучения реакции данных соединений с O-нуклеофилами [1], нами была проведена работа по взаимодействию данных оксо-ацетонитрилов с азануклеофилами, в ходе которой были получены хиноксалины [2] **5** и 3-аминоиндолы **6**.



Литература

1. Aksenov, A. V., Aleksandrova, E. V., Aksenov, D. A., Aksenova, A. A., Aksenov, N. A., Nobi, M. A., & Rubin, M. *J. Org. Chem.*, 2022, 87(2), 1434-1444.
2. Aksenov, A. V., Arutiunov, N. A., Aksenov, D. A., Samovolov, A. V., Kurenkov, I. A., Aksenov, N. A., Aleksandrova E. V., Momotova D.S., Rubin, M. *Int. J. Mol. Sc.*, 2022, 23(19), 11120.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 21-73-20051).

КЕТОЦИАНИНЫ РЯДА 2-АРИЛИДЕН-5- ((ДИМЕТИЛАМИНО)МЕТИЛЕН)ЦИКЛОПЕНТАНОНА: СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

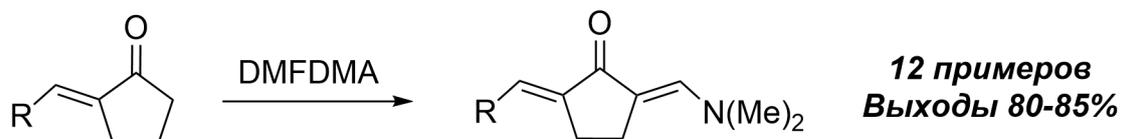
Баталин С.Д.

*Северо-Кавказский федеральный университет,
Химико-фармацевтический факультет, Ставрополь, Россия.
e-mail: batalinsd@bk.ru*

Несимметричные кросс-сопряженные циклопентаноны нашли своё применение как биологически активные соединения [1], push-pull системы [2], красители для двух фотонной фотодинамической терапии [3], а также являются интересными химическими интермедиатами из-за неэквивалентных реакционных центров на β -атомах углерода, что позволяет получать различные продукты, чью структуру будут определять природа заместителей во 2 и 5 положениях циклопентанона.

2-арилиден-5-((диметиламино)метилден)циклопентаноны являются не изученным типом кросс-сопряженных систем, которые можно рассматривать как новые кетоцианиновые красители и как ценные интермедиаты в синтезе сложно построенных гетероциклических структур.

В ходе данной работы разработан простой и эффективный метод синтеза 2-арилиден-5-((диметиламино)метилден)циклопентанонов с хорошими выходами по реакции доступных 2-арилиденциклопентанонов с диметилацеталем диметилформамида (DMFDMA), а также определены оптимальные условия для получения целевых структур в граммовых количествах. Для полученных кросс-сопряженных систем изучены фотофизические свойства в зависимости от природы ароматического ядра в заместителе 2-арилиден и полярности растворителя.



Литература

1. G. Li, Y. Zheng, J. Yao, L. Hu, Q. Liu, F. Ke, W. Feng, Y. Zhao, P. Yan, W. He, H. Deng, P. Qiu, W. Li, J. Wu, *ACS Chem. Neurosci.* 2019, **10**, 4545-4557
2. C. A. Zoto, J. C. MacDonald, *J. Mol. Struct.* 2017, **1146**, 458-466.
3. Y. Zhao, W. Wang, F. Wu, Y. Zhou, N. Huang, Y. Gu, Q. Zou, W. Yang, *Org. Biomol. Chem.* 2011, **9**, 4168-4175.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (FSRN-2023-0005)

ОРГАНОФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ N-АРИЛИРОВАНИЕ АМИНОВ В УСЛОВИЯХ ПРОТОЧНОГО МИКРОРЕАКТОРА

Боронин Е.Н.^а, Нючев А.В.^а

^аНижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия.
e-mail: egor_boronin@mail.ru

Показана возможность проведения реакций N-арилрования аминов (Схема 1) в условиях проточного микрореактора.

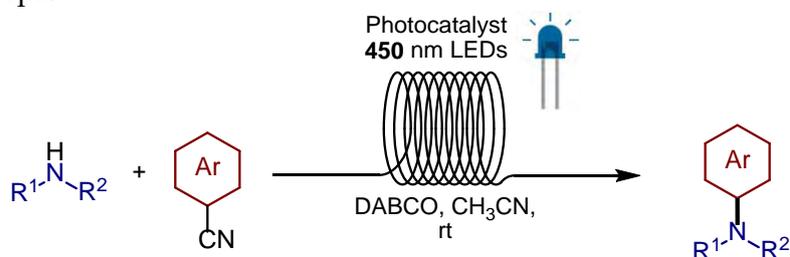


Схема 1. Фотохимическая реакция C–N сочетания в проточном микрореакторе.

Такая фотохимическая реакция C–N сочетания [1] обладает большим потенциалом: протекает в мягких условиях (комнатная температура), используются «зелёные» растворители и органические фотокатализаторы. Это решает актуальную проблему очистки продуктов от остатков переходных металлов, что особенно важно при синтезе биологически активных молекул. Для активации каталитического процесса используется свет видимого диапазона, являющийся безопасным и «безотходным» реагентом.

Использование проточного реактора позволяет значительно интенсифицировать фотохимические реакции и преодолеть трудности при масштабировании таких синтезов.

Литература

1. Zhou, C.; Lei, T.; Wei, X. Z.; Ye, C.; Liu, Z.; Chen, B.; Tung, C. H.; Wu, L. Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (39).

Работа выполнена в Научно-исследовательской лаборатории химии природных соединений и их синтетических аналогов, созданной в рамках ГЗ при НОЦ «Техноплатформа 2035» (FSWR-2021-014).

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОТИВООПУХОЛЕВЫХ АГЕНТОВ НА ОСНОВЕ ФОТОАКТИВИРУЕМЫХ КОМПЛЕКСОВ Pt (IV)

Бублей А.А.^а, Спектор Д.В.^а, Красновская О.О.^а, Костюков А.А.^б, Кузьмин В.А.^б, Белоглазкина Е.К.^а

^аМосковский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия.

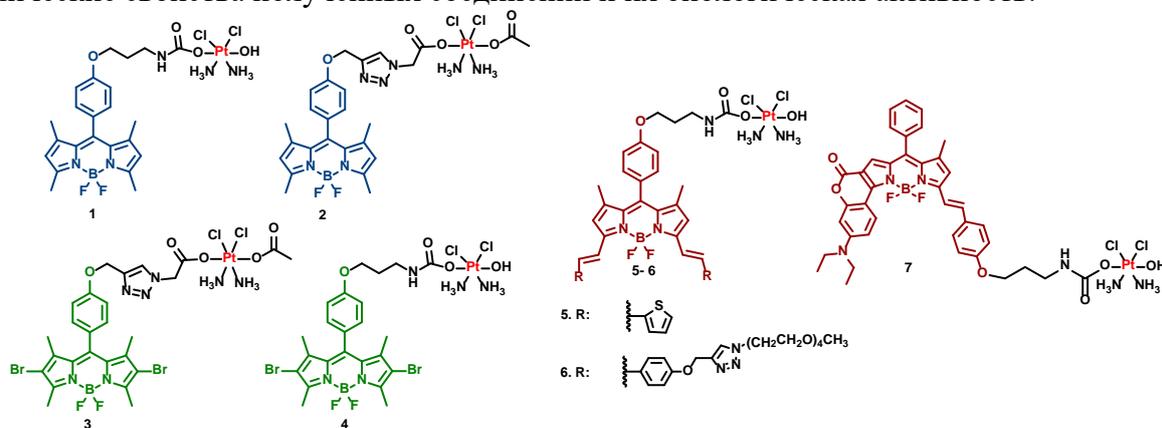
^бФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики
им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия

E-mail: anka.bublely@yandex.ru

На сегодняшний день фотоактивируемые пролекарства Pt (IV) рассматриваются как перспективные агенты фотохимиотерапии. Преимуществом данных комплексов является контролируемое высвобождение цитотоксичных соединений Pt (II) при облучении светом с заданной длиной волны. При этом аксиальный лиганд может выступать не только как фотокатализатор восстановления Pt (IV) до Pt (II), но и как самостоятельный биологически активный агент фотодинамической терапии [1].

Флуорофоры на основе бордипиррометенов (BODIPY) могут применяться как аксиальные лиганды в фотоактивируемых комплексах Pt (IV) [2]. Для повышения эффективности фотохимиотерапии необходимо сместить максимум поглощения BODIPY в красную область спектра (650-900 нм). Также возможно стабилизировать триплетное состояние BODIPY путем введения таких тяжелых атомов, как Br и I, что приведет к генерации активных форм кислорода при облучении [3].

В данной работе были синтезированы новые модельные комплексы Pt (IV) **1-2**, комплексы **3-4**, способные генерировать синглетный кислород, а также комплексы **5-7** с максимумом поглощения в красной области спектра. Полученные соединения были выделены и охарактеризованы методами ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрией высокого разрешения. Также были изучены фотохимические свойства полученных соединений и их биологическая активность.



Литература

1. Spector D., Pavlov K., Beloglazkina E., Krasnovskaya O. Recent Advances in Light-Controlled Activation of Pt(IV) Prodrugs // *Int. J. Mol. Sci.* 2022. Vol. 23. N 23. P. 14511.
2. Bera A., Gautam S., Sahoo S., Pal A.K., Kondaiah P., Chakravarty A.R. Red light active Pt(IV)–BODIPY prodrug as a mitochondria and endoplasmic reticulum targeted chemo-PDT agent // *RSC Med. Chem.* 2022. Vol. 13. N 12. P. 1526–1539.
3. Malacarne M.C., Gariboldi M.B., Caruso E. BODIPYs in PDT: A Journey through the Most Interesting Molecules Produced in the Last 10 Years // *Int. J. Mol. Sci.* 2022. Vol. 23. N 17. P. 10198.

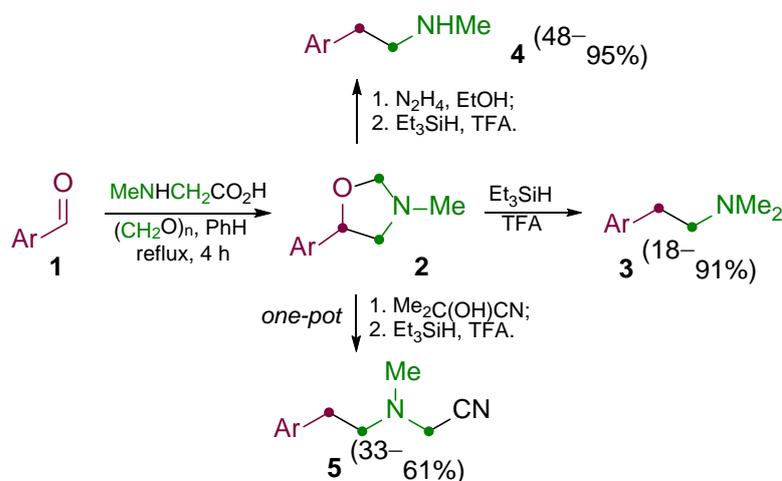
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (22-15-00182)

РЕГУЛИРУЕМЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ АРИЛЭТИЛАМИНОВ ИЗ АРОМАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ ЧЕРЕЗ 5-АРИЛОКСАЗОЛИДИНЫ

Бувев Е.М., Смородина А.А., Мошкин В.С., Сосновских В.Я.

Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина,
Институт естественных наук и математики, Екатеринбург, Россия
e-mail: evgenybujev@yandex.ru

5-Арилоксазолидины **2**, легко получаемые по реакции [3+2] циклоприсоединения нестабилизированных азометин-илидов к ароматическим альдегидам **1**, представляют собой универсальные интермедиаты в синтезе различных азагетероциклов и ациклических аминов [1,2]. Реакция 5-арилоксазолидинового цикла с триэтилсиланом в среде трифторуксусной кислоты протекает по пути двойного восстановления образующихся иминиевого и бензильного катионов и приводит к образованию β-арилэтиламинов **3** с выходами от 18 до 91%.



Введение стадий предварительного деметилирования оксазолидинов или их циклораскрытия циановодородом позволяет модифицировать заместители при атоме азота получаемых этиламинов **3**, что открывает дополнительные возможности в использовании этих молекул в качестве билдинг-блоков для нужд фармацевтической химии. Таким образом, нами был получен ряд вторичных арилэтиламинов **4** и аминокетонитрилов **5**. Данный подход является одним из кратчайших путей синтеза β-арилэтиламинов путем восстановительного алкиламинометилирования ароматических альдегидов.

Литература

1. A. G. Meyer and J. H. Ryan *Molecules*, 2016, **21**, 935.
2. E. M. Buev, A. A. Smородина, V. S. Moshkin, V. Y. Sosnovskikh *J. Org. Chem.*, 2021, **86**, 15307.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 22-73-10008).

СИНТЕЗ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ 4-ПИРИДОНОВ ЧЕРЕЗ РАСКРЫТИЕ КОЛЬЦА 3-ГИДРОКСИ-3,4-ДИГИДРОПИРИДО[2,1-с][1,4]ОКСАЗИН-1,8-ДИОНОВ

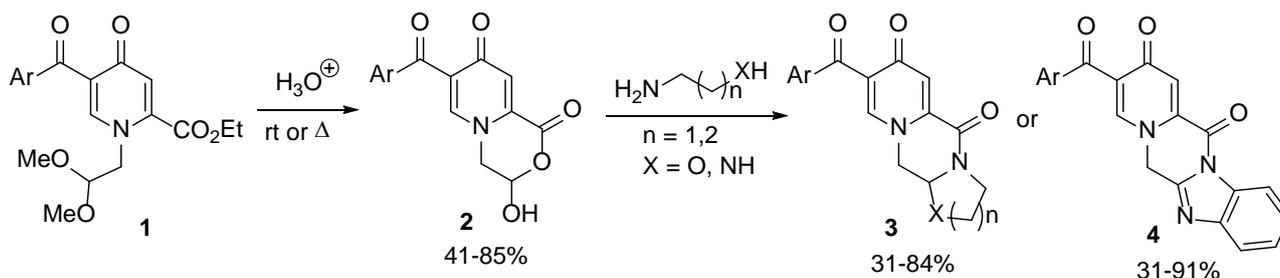
Викторова В.В., Обыденнов Д.Л., Сосновских В.Я.

Уральский федеральный университет им. первого президента России Б. Н. Ельцина,
Институт естественных наук и математики, Екатеринбург, Россия.

e-mail: vvicktoria@mail.ru

Пиридоны являются важным классом шестичленных гетероциклических соединений, представляющих интерес благодаря своим разнообразным видам полезной биологической активности. Особое значение имеют полициклические 4-пиридоны, к которым относятся современные ингибиторы ВИЧ-интегразы, долутегравир и биктегравир [1].

В данной работе в качестве исходных соединений был использован ряд эфиров 5-ацилкомановых кислот, поскольку они являются реакционноспособными субстратами и способны вступать в реакции раскрытия цикла под действием нуклеофилов. Этиловые эфиры 5-ацил-4-пирон-2-карбоновых кислот при взаимодействии с 2,2-диметоксиэтанаминном дают 4-пиридоны **1**, которые подвергаются гидролизу с образованием 3-гидрокси-3,4-дигидропиридо[2,1-с][1,4]оксазин-1,8-дионов **2**. Соединения **2** содержат полуацетальный гидроксил в морфолиноновом фрагменте, благодаря чему существует возможность участия в кольчато-цепной таутомерии и взаимодействия с нуклеофильными реагентами. Субстраты **2** реагируют с N,O- и N,N-бинуклеофилами хемоселективно и способны давать полициклические пиридоны **3** и **4**, содержащие гетероциклический остов известных лекарственных соединений [2].



Литература

1. D. L. Hughes, *Org. Process. Res. Dev.*, 2019, **23**, 716-729.
2. D. L. Obydenov, V. V. Viktorova, E. V. Steparuk, V. Ya. Sosnovskikh, *Molecules.*, 2023, **28**, 1285.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 22-73-10236).

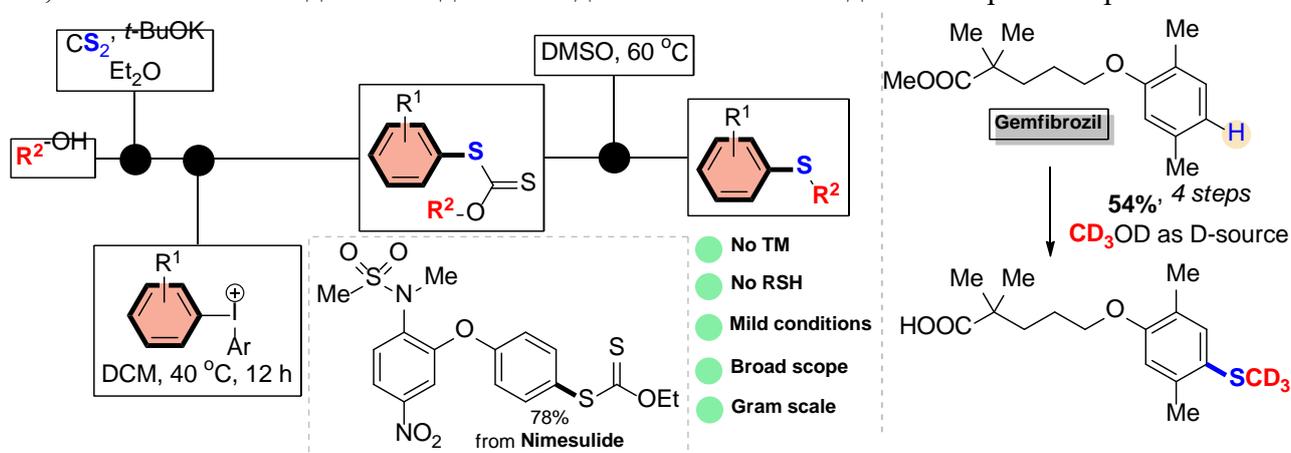
S-АРИЛИРОВАНИЕ ДИАРИЛИОДОНИЕВЫМИ СОЛЯМИ: НОВЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА S-АРИЛ-O-АЛКИЛКСАНТОГЕНАТОВ И АРИЛАЛКИЛСУЛЬФИДОВ

Волков А.А.^a, Бугаенко Д.И.^a, Андрейчев В.В.^a, Карчава А.А.^a

^aМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия.
e-mail: volkov.aa@mail.ru

Ароматические соединения, содержащие атом серы в различных степенях окисления, обладают широким спектром фармацевтически и индустриально важных свойств. Наиболее общий подход к синтезу соединений такого рода заключается в использовании арилтиолов в качестве исходных соединений, однако их неприятных запах, высокая токсичность и склонность к окислению делают актуальным разработку новых синтетических методологий с использованием суррогатов арилтиолов, не обладающих подобными недостатками.

S-Арил-O-алкилксантогенаты могли бы служить универсальными суррогатами арилтиолов, однако, известные на сегодняшний день методы синтеза этих соединений крайне ограничены.



Мы разработали новый подход к синтезу S-арил-O-алкилксантогенатов, основанный на S-арилровании неорганических O-алкилксантогенатов солями диарилиодония[1]. Реакция протекает в мягких условиях, не требует катализа переходными металлами и позволяет получать соединения, содержащие арильные фрагменты разной электронной и стерической природы, недоступные другими методами. Более того, получение O-алкилксантогенатов из соответствующих первичных и вторичных спиртов и CS_2 с последующим S-арилрованием можно выполнить одnoreакторно без существенной потери в выходах целевых соединений. Дальнейшее взаимодействие полученных таким образом S-арил-O-алкилксантогенатов с соответствующими O-алкилксантогенатами калия позволило получить ряд ценных алкил арилтиоэфиров, содержащих синтетически полезные функциональные группы. Предложенная одnoreакторная методология представляет собой новый путь к коммерчески и фармакологически важным производным тиофенолов и арилалкилсульфидов, не требующий использования токсичных тиолов и дорогостоящих катализаторов. Разработанный метод применим для региоселективной C–H-функционализации сложных органических молекул, в том числе лекарственных препаратов.

Литература

1. D. I. Bugaenko, A. A. Volkov, V. V. Andreychev, A. V. Karchava *Org. Lett.*, 2023, **25**, 272.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 21-73-00104).

ПРОИЗВОДНЫЕ 5-АМИНО-[1,2,3]ТРИАЗОЛО[4,5-*c*][1,2,5]ОКСАДИАЗОЛА

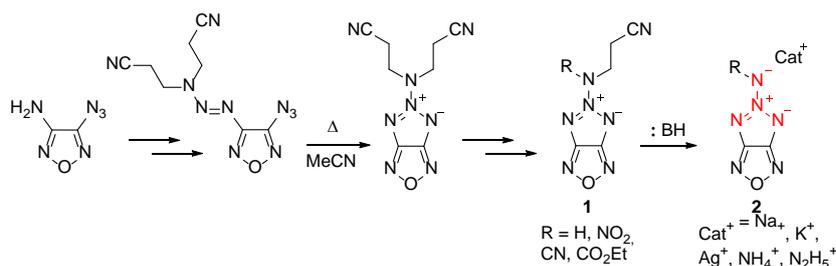
Воронин А. А.,^a Балабанова С. П.,^a Федянин И. В.,^b Чураков А. М.,^a Кленов М. С.,^a Тартаковский В. А.^a

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

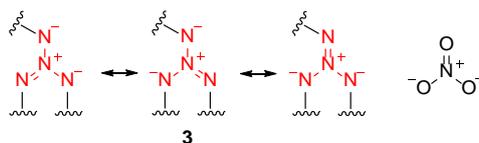
^bИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
119991 Москва, ул. Вавилова, 28.

e-mail: voronin@ioc.ac.ru

Разработана стратегия синтеза производных 5-амино-[1,2,3]триазоло[4,5-*c*][1,2,5]оксадиазола (триазолофуразана) **1** и их солей **2**. Ключевой стадией данной стратегии является ранее неизвестная в фуразановом ряду внутримолекулярная термическая циклизация азидо- и бис(2-цианоэтил)триазеновой групп.

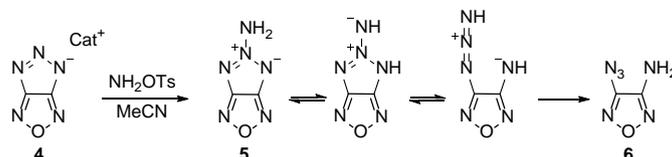


Соли **2** содержат в своём составе трипоидную анионную сопряженную систему **3**, состоящую из четырех атомов азота, которая изоэлектронна нитратному аниону.



Особое внимание уделено изучению структуры новых молекул с помощью монокристаллической рентгеновской кристаллографии. Проанализировано распределение заряда и альтернатива связей в трипоидном фрагменте солей **2**. Изучена термическая стабильность новых соединений с применением дифференциальной сканирующей калориметрии. Показано, что полученные соединения обладают относительно высокой термической стабильностью, что позволяет рассматривать производные 5-аминотриазолофуразана в качестве нового перспективного класса энергоёмких веществ.

Показано, что при аминировании солей **4** *O*-(*p*-толилсульфонил)гидроксиламином вместо ожидаемого 4-аминотриазолофуразана **5** образуется 4-азидо-3-аминофуразан **6** (выход 31%). Предположительно этот фуразан **6** является продуктом перегруппировки 5-аминотриазолофуразана **5**.



Литература

1. A.A. Voronin, S.P. Balabanova, I.V. Fedyanin, A.M. Churakov, A.N. Pivkina, Yu.A. Strelenko, M.S. Klenov, V.A. Tartakovskiy *Molecules*, 2022, **27**, 6287.
2. Заявка на патент № 2023106217 от 16.03.2023.
3. С.П. Балабанова, А.А. Воронин, А.М. Чураков, М.С. Кленов, В.А. Тартаковский *Докл. РАН. Химия, науки о материалах*, 2023 (в печати).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 22-13-00089).

НАХОДКИ В ОБЛАСТИ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИЧЕСКОЙ СТЕРЕОХИМИИ: ФЕНОМЕН «ДВОЙНОЙ ЭНАНТИОФОБНОСТИ» ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАЦЕМИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Герасимова Д.П.^а, Файзуллин Р.Р.^а, Захарычев Д.В.^а, Сайфина А.Ф.^а, Лодочникова О.А.^а

^аИнститут органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия.

e-mail: darya.p.gerasimova@mail.ru

Спонтанное разделение энантиомеров при кристаллизации представляет значительный интерес в контексте гомохиральности в жизни и абсолютного асимметрического синтеза в твердом состоянии. Одним из практикуемых подходов к изучению конгломератной кристаллизации является исследование серии структурно подобных соединений, различающихся природой одного заместителя, и выявление влияния последнего на тип кристаллизации.

Нами впервые обнаружен, сформулирован и исследован феномен «двойной энантиофобности» при кристаллизации рацемических смесей хиральных соединений, состоящий в способности дважды спонтанно расщепляться на энантиомеры с образованием двух кристаллохимически различных конгломератов (рис. 1). Для обнаруженных уникальных систем «конгломерат 1 – конгломерат 2» [1] и «конгломерат 1 – конгломерат 2 – рацемический кристалл» [2] построены фазовые диаграммы, не имеющие аналогов в стерео- и кристаллохимической литературе. С привлечением комплекса квантово-химических расчётов и структурного анализа выявлено фундаментальное различие гоми- и гетерохирального типов связывания в ключевой серии соединений, что представляет собой важную теоретическую базу для понимания движущих сил спонтанного разделения энантиомеров.

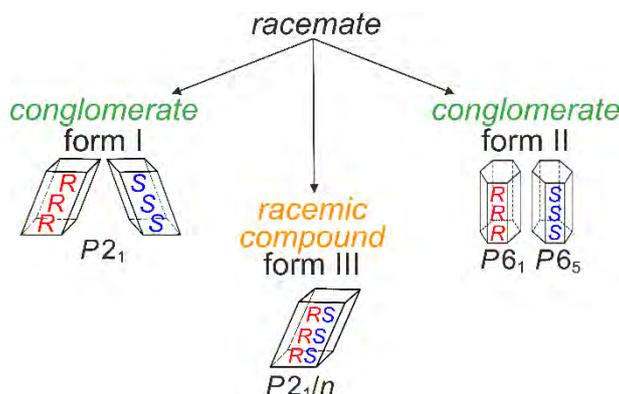


Рис. 1. Уникальная система, обнаруженная в серии производных 3-пирролин-2-она.

Литература

1. D.P. Gerasimova, A.F. Saifina, D.V. Zakharychev, R.R. Fayzullin, A.R. Kurbangalieva, O.A. Lodochnikova *CrystEngComm*, 2021, **23**, 3907.
2. D.P. Gerasimova, D.V. Zakharychev, A.F. Saifina, R.R. Fayzullin, A.R. Kurbangalieva, O.A. Lodochnikova *Cryst. Growth Des.*, 2022, **22**, 7273.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 22-13-00284).

СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НОВОГО ТРИЦИКЛИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДНОГО 1,5-ДИМЕТИЛ-3,7-ДИАЗАБИЦИКЛО[3.3.1]НОНАНА

Голубева Е.А.^а, Лавров М.И.^а, Радченко Е.В.^а, Топчий М.А.^б, Асаченко А.Ф.^б, Замойский В.Л.^в, Григорьев В.В.^{а,в}, Палюлин В.А.^а

^аМосковский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия.

^бИнститут нефтехимического синтеза имени А.В.Топчиева Российской академии наук, Москва,
Россия.

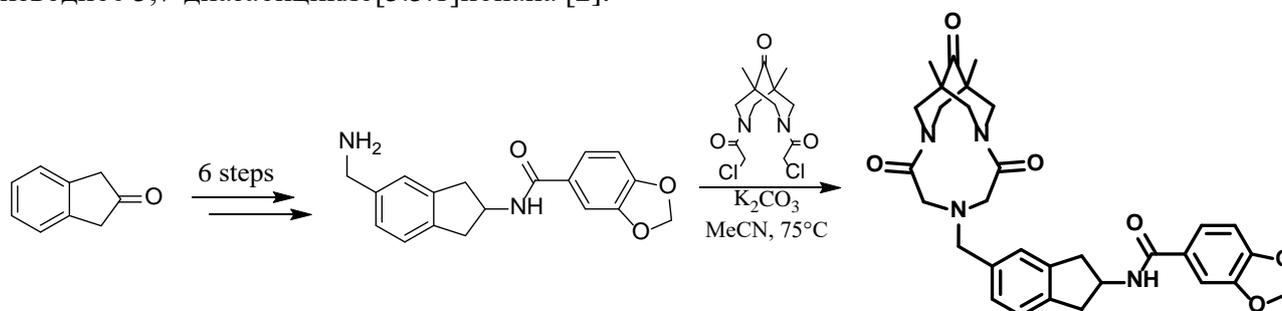
^вИнститут физиологически активных веществ Федерального исследовательского центра проблем
химической физики и медицинской химии Российской академии наук, Черноголовка, Московская
область, Россия.

e-mail: elena.a.golubeva@gmail.com

Синтез новых соединений с заданной физиологической активностью является одной из важнейших задач современной органической химии. Весьма перспективное направление в данной области заключается в создании новых препаратов, действующих на ЦНС. Основной биологической мишенью таких препаратов служит глутаматергическая система – главная возбуждающая медиаторная система мозга млекопитающих. Среди активаторов глутаматергической системы наиболее интересным классом являются аллостерические модуляторы AMPA-рецептора. Такие соединения принимают активное участие в регуляции процессов формирования памяти и регенерации нервной ткани. Данные особенности позволяют рассматривать их как основу для создания лекарственных препаратов для борьбы с различными психоневрологическими и нейродегенеративными расстройствами.

Ранее было показано, что трициклические производные 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана проявляют высокую активность по отношению к AMPA-рецептору [1]. В связи с этим весьма актуальны синтез и исследование соединений этого класса.

В настоящей работе в результате семистадийного синтеза было получено новое трициклическое производное 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана [2].



Для полученного соединения были проведены исследования *in vitro* электрофизиологическим методом *patch clamp*, продемонстрировавшие его положительную модулирующую активность по отношению к AMPA-рецептору в широком диапазоне концентраций (0,01 нМ – 10 нМ).

Литература

1. M.I. Lavrov, P.N. Veremeeva, E.A. Golubeva, E.V. Radchenko, V.L. Zamoyski, V.V. Grigoriev, V.A. Palyulin. *Mendeleev Commun.*, 2022, **32**, 360.
2. E.A. Golubeva, M.I. Lavrov, P.N. Veremeeva, E.M. Bovina, E.V. Radchenko, M.A. Topchiiy, A.F. Asachenko, V.L. Zamoyski, V.V. Grigoriev, V.A. Palyulin. *Mendeleev Commun.*, 2023, **33**, 70.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 22-15-00041).

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 4-ГИДРОКСИХИНОЛИН-2(1H)-ОНА

Гришин Д.А., Колмаков И.Г., Шарковская К.И., Белоглазкина Е.К.

Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия.
e-mail: dag.ownpofile@gmail.com

Производные на основе 4-гидроксихинолин-2(1H)-она представляют существенный интерес, поскольку проявляют весьма широкий спектр фармакологической активности, в частности антибактериальной [1]. В результате антибактериального скрининга получен ряд соединений, структурообразующим фрагментом которых является 6-галоген-4-гидроксихинолин-2(1H)-он (рис. 1).

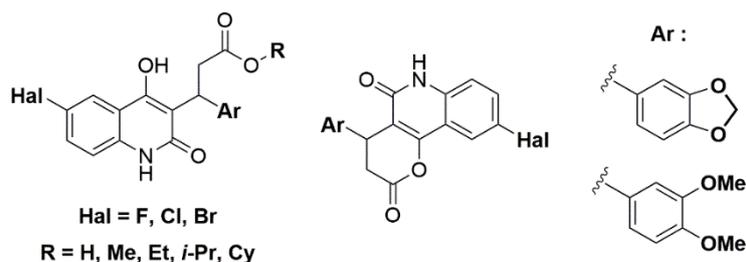


Рис. 1. Общие структурные формулы синтезируемых целевых соединений – производных 4-гидроксихинолин-2(1H)-она. Слева – ациклическое производное. Справа – циклический сложный эфир – пиранохинолин. Указаны варьируемые заместители в структурах целевых соединений.

Исходя из соображений структурной аналогии с уже описанными в литературе эффективными антибактериальными препаратами, предполагается, что вещества, обладающие данным структурным мотивом, потенциально могут являться перспективными антибиотиками. Наличие атома галогена в шестом положении гетероциклического остова продиктовано основными концепциями разработки лекарственных препаратов, а также обусловлено тем, что соединения с подобными структурными фрагментами уже продемонстрировали значительные фармакологические свойства [2].

Нами разработаны подходы к получению целевых веществ из коммерчески доступных реагентов. Завершён этап синтеза серии соединений, содержащих основополагающий фрагмент 6-галоген-4-гидроксихинолин-2(1H)-она, оптимизируются методики проведения реакций и выделения их продуктов. Стоит отметить, что синтез конечных структур осуществляется посредством четырёхкомпонентной реакции, разработанной на основе уже известных мультикомпонентных реакций [3] (рис. 2).

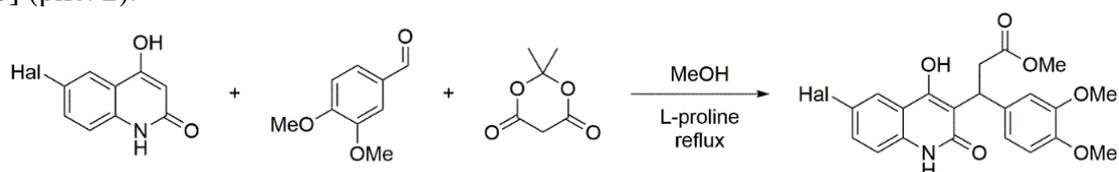


Рис. 2. Пример использования ключевой в данной работе мультикомпонентной реакции с целью получения одного из производных 4-гидроксихинолин-2(1H)-она.

Литература

1. Abdou M.M. Chemistry of 4-Hydroxy-2(1H)-quinolone. Part 1: Synthesis and reactions. // Arab. J. Chem. 2017. Т. 10.
2. Ferretti M.D., Neto A.T., Morel A.F., Kaufman T.S., Larghi E.L. Synthesis of symmetrically substituted 3,3-dibenzyl-4-hydroxy-3,4-dihydro-1H-quinolin-2-ones, as novel quinoline derivatives with antibacterial activity. // Eur. J. Med. Chem. 2014. Т. 81. С. 253–266.
3. Du B.X., Li Y.L., Lin W., Hu M.H., Huang Z. Bin, Shib D.Q. L-Proline-catalysed three-component cascade reaction for the facile synthesis of 3,4-dihydro-2H-pyrano[3,2-c]quinolin-2,5(6H)-dione derivatives. // J. Chem. Res. 2013. Т. 37, № 2.

ЛИНЕЙНЫЕ И МАКРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ТРИС(3-АМИНОПРОПИЛ)АМИНА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ ДЕТЕКТОРОВ

Гусев Д.И.¹, Кулюхина Д.С.², Аверин А.Д.², Белецкая И.П.²

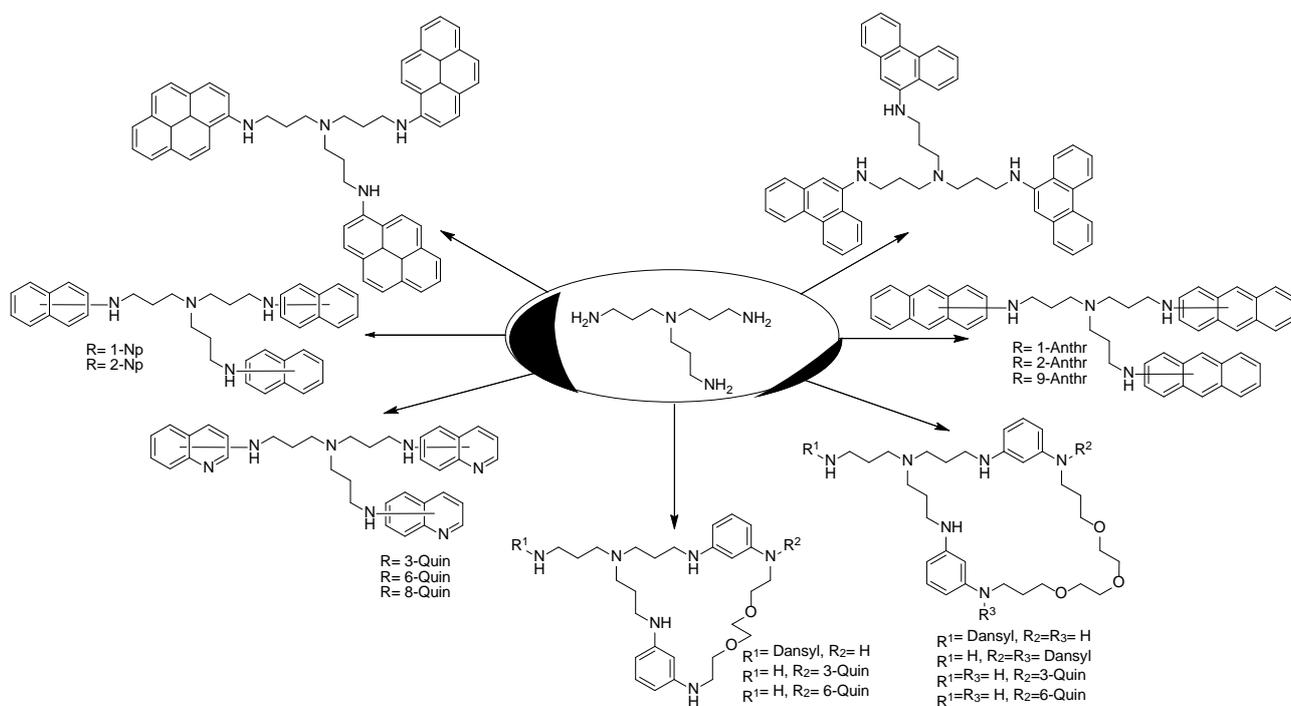
¹Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И. Менделеева,
ВХК РАН, 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет,
119991, Москва, Ленинские Горы, д. 1, стр.3,
e-mail: danya.gusev@gmail.com

Одной из актуальных задач современной химии является поиск высокочувствительных и надежных способов детектирования различных заряженных и нейтральных аналитов, таких как катионы металлов, анионы, полярные органические молекулы. Один из наиболее эффективных методов использует координирующие способности соединений с флуоресцентными свойствами, что приводит к изменению спектров поглощения и эмиссии при комплексообразовании. Данный подход активно развивается в лаборатории элементоорганических соединений химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

В настоящей работе были получены новые производные трис(3-аминопропил)амин, содержащие в своем составе различные арильные, гетероарильные, а также макроциклические фрагменты, полученные реакцией Pd(0)-катализируемого аминирования по Бухвальду-Хартвигу. Были изучены закономерности протекания каталитических реакций в зависимости от природы арилгалогенидов и условий. Целевые соединения содержат различные флуорофорные группы (различные изомерные хинолины, нафталины, антрацены, фенантрен, пирен, дансиламид), что позволяет исследовать их с помощью спектроскопии поглощения и флуоресценции на предмет детектирования таких аналитов, как катионы металлов, и их возможности выступать в качестве хемосенсоров и молекулярных проб.

Полученные соединения показали свою эффективность при детектировании таких катионов, как Cu^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} . В присутствии данных ионов наблюдается селективное сильное изменение интенсивности флуоресценции и сдвиги максимума эмиссии.



СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНЫЙ МУЛЬТИКОМПОНЕНТНЫЙ СИНТЕЗ ПИРИДИНИЕВЫХ СОЛЕЙ ПИПИРИДИН-2-ОНОВ С ТРЕМЯ И ЧЕТЫРЬМЯ СТЕРЕОЦЕНТРАМИ

Я. В. Деркач^{1,2}, К. А. Карпенко^{1,2}, А. Н. Верещагин¹

¹Институт органической химии РАН им. Н. Д. Зелинского 119991, Россия, г. Москва, Ленинский пр-кт, д. 47

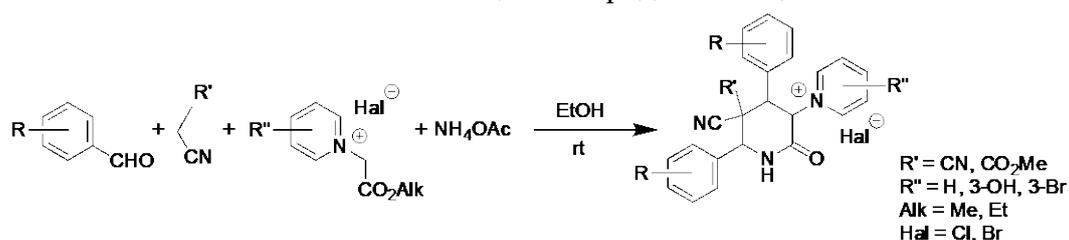
²Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, 125047, Россия, г. Москва, Миусская площадь, д. 9

E-mail: 4yannna@gmail.com

В современном мире разработка новых фармацевтических препаратов, отвечающих принципам зелёной химии, является актуальной проблемой, один из насущных вопросов – получение новых веществ, обладающих биоцидной активностью. Нами был произведён синтез серии соединений, относящихся к классу четвертичных аммониевых солей (ЧАС). Важной особенностью этих веществ является их потенциальная биологическая активность. Основной областью применения ЧАС является фармакология[1]. Эти вещества обладают антисептической и фунгицидной активностью[2], при этом многие из наиболее эффективных ЧАС содержат катион пиридиния. Синтезированные соединения содержат также пиперидиновый фрагмент. Вещества этого класса применяются в различных областях медицины, таких как лечение опухолей, болезни Альцгеймера и других [3].

Нами был предложен ресурсосберегающий и простой метод мультикомпонентного синтеза пиридиновых солей полизамещённых пипиридин-2-онов, главными преимуществами которого является методика проведения (мягкие условия, короткое время протекания реакции), низкий расход растворителей, высокая атомная эффективность и зачастую отсутствие необходимости очистки целевого соединения.

Была синтезирована серия соединений, содержащих 3 и 4 стереоцентра с заранее известной конфигурацией, при этом продукты были выделены в виде единственного диастереомера. Варьировались заместители в бензольном кольце и в пиридиновом цикле.



Литература

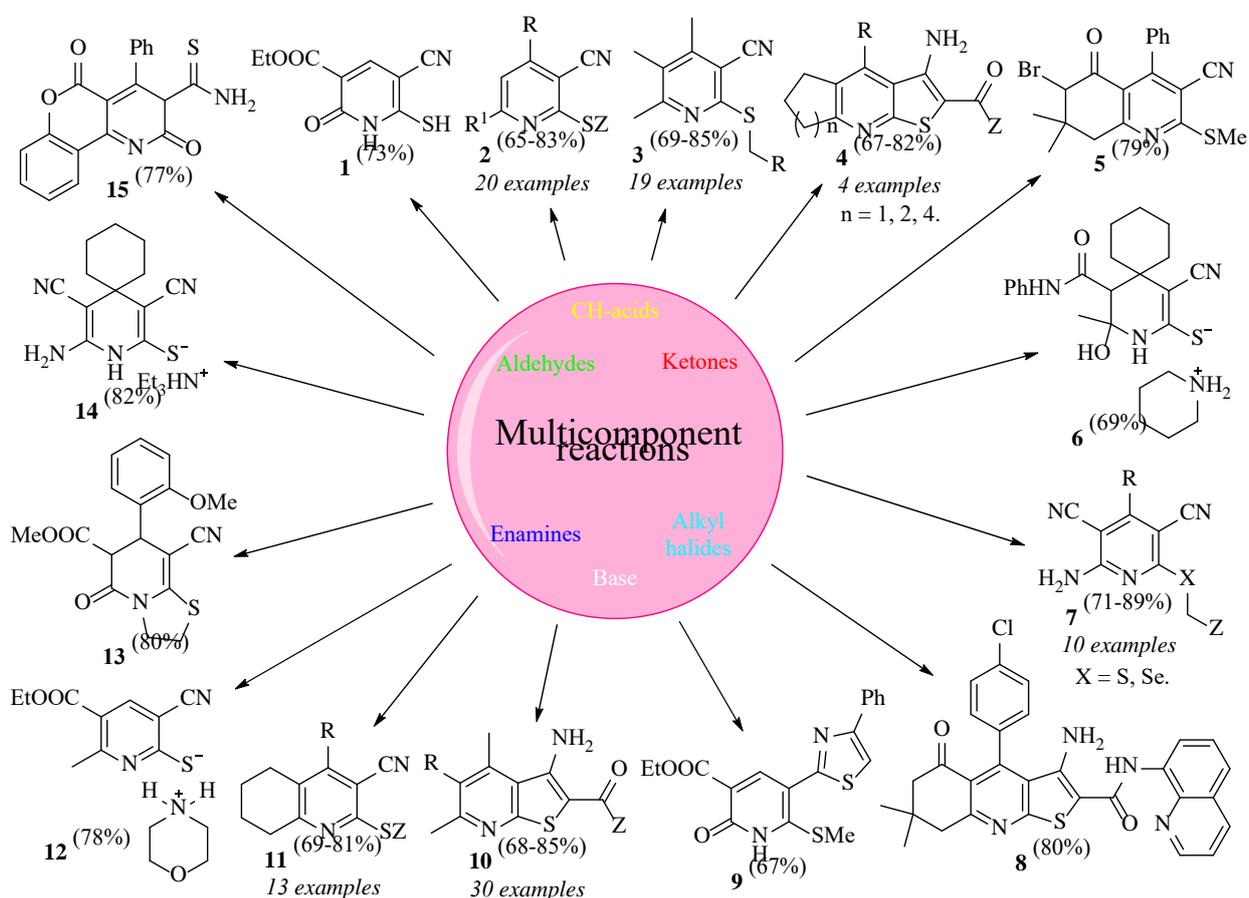
1. Elena P., Miri K. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. – 2018. – Vol. 169. – P. 195–205.
2. Kamanina O.A., Saverina E.A., Rybochkin P.V., Arlyapov V.A., Vereshchagin A.N., Ananikov V.P. Nanomaterials. – 2022. – Vol. 12, № 7. – P. 1086.
3. Frolov N.A., Vereshchagin A.N. International Journal of Molecular Sciences. – 2023. – Vol. 24, № 3. – P. 2937.

МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ СИНТЕЗЫ ХАЛЬКОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ АЗИНОВ, ИНИЦИИРУЕМЫЕ РЕАКЦИЕЙ КНЁВЕНАГЕЛЯ

Дяченко И.В.^a

^aЛуганский государственный педагогический университет,
факультет естественных наук, Луганск, Россия
e-mail: ivladya87@mail.ru

Открытая ещё в XIX веке Эмилем Кнёвенагелем конденсация карбонильных соединений с метиленактивными производными в присутствии оснований позволяет получать реакционноспособные активированные алкены [1]. Данная реакция применяется в качестве первоначальной стадии в разработанных нами многокомпонентных однореакторных синтезах ранее неизвестных халькогензамещенных азинов **1–15**. Многокомпонентные реакции позволяют существенно ускорить и упростить процесс получения сложных и труднодоступных молекул, а также повысить выходы конечных целевых продуктов, снизить трудоемкость и энергозатратность метода [2]. Благодаря варьированию исходных реагентов и условий в данных реакциях удастся существенно расширить и разнообразить библиотеку получаемых перспективных практически важных гетероциклических соединений.



Строение синтезированных соединений доказано комплексом современных методов анализа, таких как ИК-, масс-, ЯМР ¹H-, ¹³C-спектроскопия и РСА.

Литература

1. E. Knoevenagel *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 1898, **31**, 2596.
2. В. Г. Ненайденко *Успехи химии*, 2020, **89**, 1274.

ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНОЕ Rh(I)-КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ВИНИЛФОСФОНАТОВ

Зимарев В.С.^{а,б}, Бондаренко Г.Н.^а, Гулюкина Н.С.^{а,б}

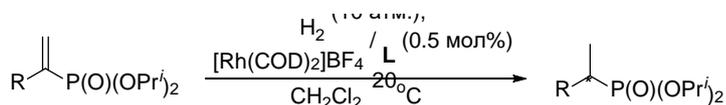
^аМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия.

^бРязанский государственный университет имени С.А. Есенина, Москва, Россия.

e-mail: zimarjovvladislav@gmail.com

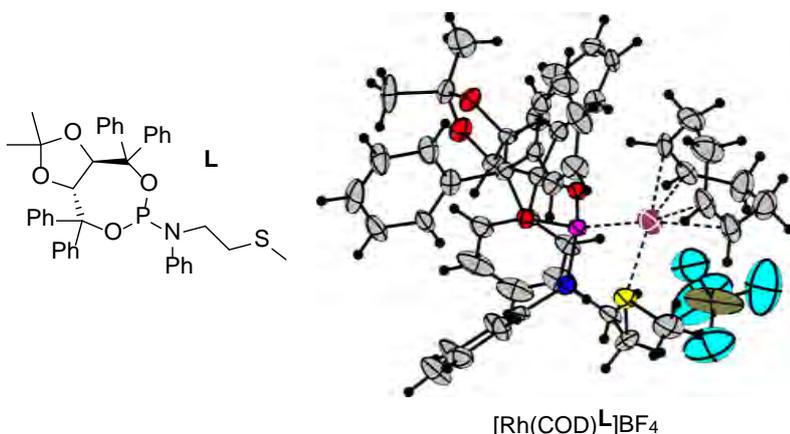
1-Арилэтилфосфонаты (фосфорные аналоги 2-арилпропионовых кислот – известного класса нестероидных противовоспалительных и болеутоляющих препаратов) обладают интересной биологической активностью. Поскольку, как известно, биоактивность энантиомеров может значительно, а иногда и кардинально различаться, актуальной является задача стереоселективного синтеза соединений этого класса. Наиболее перспективным подходом представляется энантиоселективное гидрирование доступных прохиральных α,β -ненасыщенных предшественников.

Большая серия эфиров 1-арилэтилфосфоновых кислот получена с энантиомерным избытком 81-99% в результате Rh-катализируемого гидрирования винилфосфонатов с использованием ранее не описанного *P,S*-бидентатного лиганда на основе (*R,R*)-TADDOL.



Было изучено влияние условий проведения реакции (давление, температура, природа растворителя, количество и концентрация катализатора), характера и положения заместителя в ароматическом кольце и объема алкильного фрагмента на стереоселективность процесса. Предпринята также попытка распространить метод на синтез эфиров 1-гетероарилэтил- и 1-бензилэтил- и 1-арилпропилфосфонатов.

Строение хелатного комплекса $[\text{Rh}(\text{COD})\text{L}]\text{BF}_4$ подтверждено методами спектроскопии ЯМР, масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа.



R	Конверсия, % ^б	ee, %
Ph	100	95
4-BrC ₆ H ₄	100 ^а	93
3-ClC ₆ H ₄	100 ^а	95
4-ClC ₆ H ₄	100	94
4-FC ₆ H ₄	100	90
3,4-F ₂ C ₆ H ₃	100 ^а	90
4-Me ₂ NC ₆ H ₄	100 ^б	93
3-NO ₂ -C ₆ H ₄	100 ^б	82
2-MeOC ₆ H ₄	100 ^{г,д}	81
3-MeOC ₆ H ₄	100 ^а	96
4-MeOC ₆ H ₄	100	95
4-MeC ₆ H ₄	100	96
4-Bu ^t C ₆ H ₄	100	97
4-CyC ₆ H ₄	100	99
5,6,7,8-тетрагидро-2-нафтил	100 ^а	98
4-PhC ₆ H ₄	100	96
2-Napht	100 ^а	96
6-MeO-2-Napht	100	96
1-Napht	90 ^{г,е}	5
3-Indolyl	100 ^{г,е}	47
PhCH ₂	100 ^г	13
$\text{Ph-CH=CH-P(O)(OPr}^i\text{)}_2$	50 ^{а,е}	55

Если не указано иное, время реакции 3 часа;
^а за 5 часов; ^б за 6 часов; ^в за 16 часов; ^г за 24 часа; ^д 2 мол% кат.; ^е 5 мол% кат.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 19-13-00197).

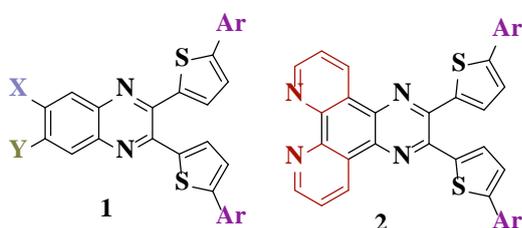
МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ 2,3-БИС(АРИЛТИЕНИЛ)-ХИНОКСАЛИНА: СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

А. Е. Копотилова, Т. Н. Мошкина, Э. В. Носова

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19.
e-mail: kopotilova.alexandra@yandex.ru

В настоящее время производные бензазинов активно применяются в качестве компонентов оптоэлектронных устройств. Флуорофоры хиноксалинового ряда представляют особый интерес благодаря интенсивной эмиссии [1].

Ранее нами были исследованы V-образные структуры на основе 2,3-бис(арилтиенил)хиноксалина [2]. В данной работе реализована модификация структур за счёт введения заместителей в бензольное кольцо и аннелирования пиридинового фрагмента, приводящая к усилению электроноакцепторного характера хиноксалинового ядра. Хиноксалины **1** и **2** были синтезированы путём Pd-катализируемых реакций кросс-сочетания Сузуки из соответствующих бромпроизводных и арилбороновых кислот.



Соед.	X	Y	Ar	Фотофизические свойства в ТГФ		
				λ_{abs} , нм	λ_{em} , нм	QY, %
1a	F	F	4-диэтиламинофенил	449	663	< 1
1b	F	F	4-дифениламинофенил	430	627	1.3
1c	F	F	4-(9H-карбазол-9-ил)фенил	389	529	7.4
1d	F	F	4-пирен	350	547	5.0
1e	CN	H	4-диэтиламинофенил	475	719	< 1
1f	CN	H	4-дифениламинофенил	451	674	1.3
1g	CN	H	4-(9H-карбазол-9-ил)фенил	405	565	7.4
1h	CN	H	4-пирен	349	590	2.7
1i	H	H	4-пирен	349	523	7.3
2	-	-	4-(9H-карбазол-9-ил)фенил	414	516	9.3

Для

некоторых

соединений исследованы сольватохромизм, механохромизм, эффект протонирования, изучены фотофизические свойства при двухфотонном возбуждении. В настоящее время проводятся синтез и исследование фотофизических свойств 6-фтор- и 6-трифторметилзамещенных аналогов соединений **1**.

Литература

1. E. V. Nosova, S. Achelle, G. N. Lipunova, V. N. Charushin, O. N. Chupakhin *Russ. Chem. Rev.*, 2019, **88**, 1128.
2. T. N. Moshkina, E. V. Nosova, A. E. Kopotilova, G. N. Lipunova, M. S. Valova, L. K. Sadieva, D. S. Korchuk, P. A. Slepukhin, R. Zalesny, B. Osmialowski, V. N. Charushin *Asian J. Org. Chem.*, 2020, **9**, 673.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 21-13-00304).

ONE-POT СИНТЕЗ α,β -НЕНАСЫЩЕННЫХ АЛЬДЕГИДОВ ИЗ ПРОИЗВОДНЫХ СТИРОЛА КАТАЛИЗИРУЕМЫЙ КИСЛОТАМИ ЛЬЮИСА

Кудряшова Е.С.^а, Отвагин В.Ф.^а, Федоров А.Ю.^а,

^аНижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород

E-mail: katyachurkina@mail.ru

Разработан новый one-pot метод синтеза α,β -ненасыщенных альдегидов посредством катализируемого $ZnCl_2/LiCl/H_2O$ превращения стиролов с помощью аминотилирующих агентов (рис.1.):

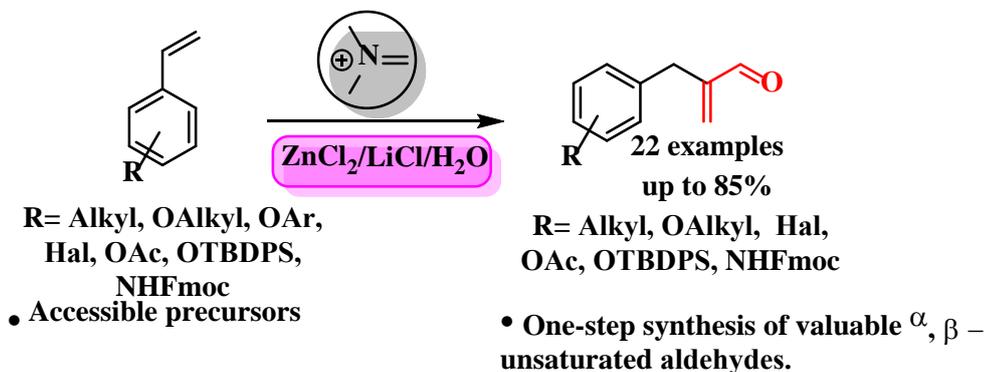


Рис.1.

Методика была опробована на различных субстратах – производных стирола, а также была проверена толерантность условий реакции к различным защитным группам.

На основе экспериментальных и вычислительных исследований предложен основной механизм, включающий электрофильное присоединение и перенос гидрогена катионами иминия. Изучено влияние комбинации $LiCl/ZnCl_2/H_2O$ на выход реакции, демонстрирующее их участие в активации иминиевого электрофила. Ключевым этапом механизма является изомеризация промежуточного продукта иминия, предположительно, через стабилизированные $ZnCl_2$ азометинилиды, как это было показано при проведении реакции с дейтерированными реагентами.

Структура α,β -ненасыщенного альдегида является распространенным строительным фрагментом, поэтому данная реакция может быть использована для создания новых методов синтеза известных соединений с биологической активностью.

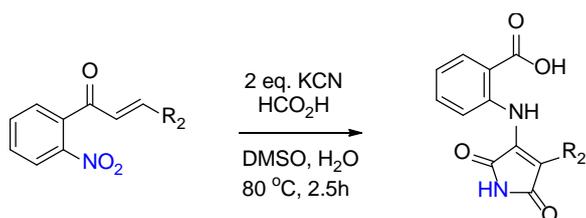
Работа выполнена в Научно-исследовательской лаборатории химии природных соединений и их синтетических аналогов, созданной в рамках ГЗ при НОЦ "Техноплатформа 2035" (FSWR-2021-014).

СИНТЕЗ 2-КАРБОКСИАНИЛИН-ЗАМЕЩЕННЫХ МАЛЕИМИДОВ ИЗ 2'-НИТРОХАЛКОНОВ

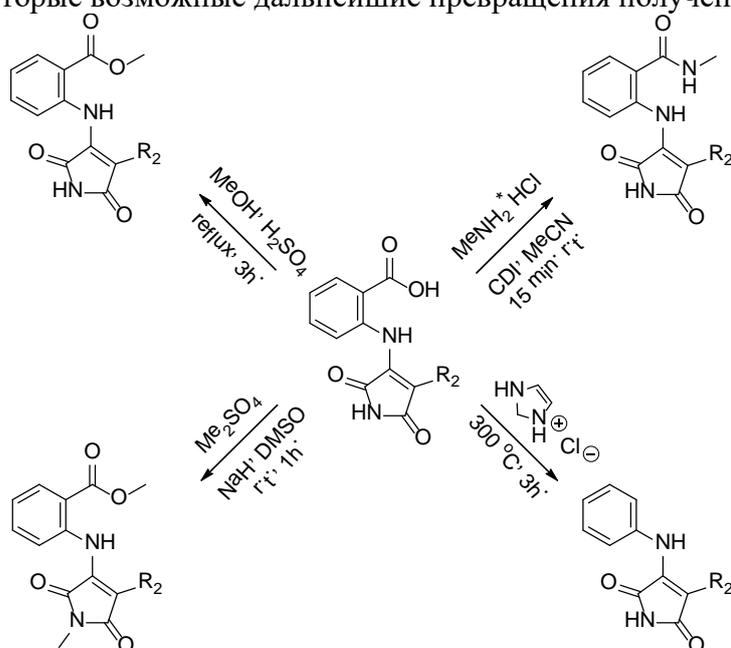
Куренков И.А.^а, Аксенов Н.А.^а, Аксенов Д.А.^а, Ганусенко Д.Д.^а, Леонтьев А.В.^а, Аксенов А.В.^а

^аСеверо-Кавказский Федеральный Университет, Ставрополь, Россия.
e-mail: kurenkman@icloud.com

Разработан практичный одnoreакторный синтез 3-анилино-4-(гет)арилмалеимидов путем простого нагревания раствора 2'-нитрохалконов в водном ДМСО с цианистым калием в присутствии муравьиной кислоты. Эта новая реакция обеспечивает эффективный доступ к множеству β-замещенных α-аминомалеимидов, которые в последнее время вызывают интерес в качестве небольших, легко модифицируемых и чувствительных к окружающей среде флуоресцентных зондов.



Также показаны некоторые возможные дальнейшие превращения полученных малеимидов [1]:



Литература

1. Aksenov, N.A., Aksenov, D.A., Ganusenko, D.D., Kurenkov, I.A., Leontiev, A.V., & Aksenov, A.V. *Org. Biomol. Chem.*, 2023, **21**, 3156-3166

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-10029,
<https://rscf.ru/project/21-73-10029/>

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ АМИНИРОВАНИЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПОЗИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ – ПРОДУКТОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ CuFe_2O_4

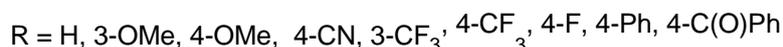
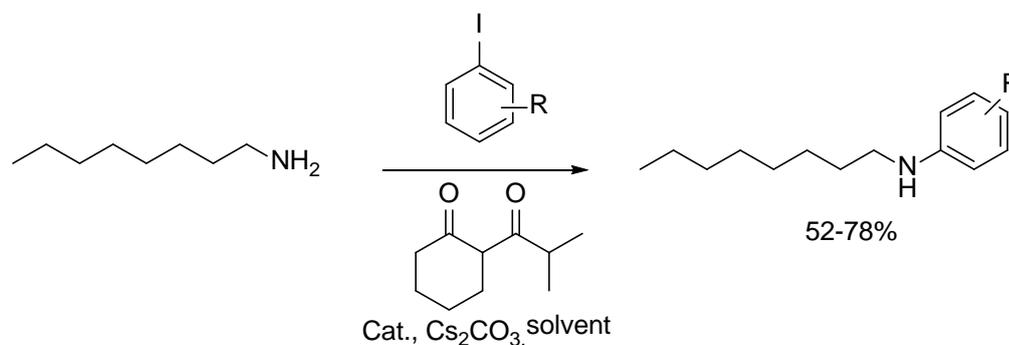
Малышева А.С., Малышев С.А., Аверин А.Д., Шляхтин О.А.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия.
e-mail: annette9513@yandex.ru

В настоящее время каталитическое аминирование находит широкое применение в органическом синтезе. Одним из перспективных направлений является использование в качестве гетерогенного катализатора аминирования свободных наночастиц металлической меди, способных эффективно заменить более дорогостоящие соединения палладия и обладающих возможностью рециклизации [1].

В данной работе проведено исследование возможности использования медьсодержащих металлооксидных наноконкомпозитов в качестве катализаторов аминирования арилгалогенидов с образованием связи $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-N}$. Синтез композитных катализаторов проводили с помощью восстановления сложного оксида CuFe_2O_4 со структурой шпинели. Медьсодержащие композиты были получены восстановлением шпинели CuFe_2O_4 (CF) в токе водорода при 250 и 350 °С (CF-250 и CF-350 соответственно). По данным рентгенофазового анализа они состоят из металлических частиц Cu^0 и оксидной фазы магнетита Fe_3O_4 .

С использованием реакций аминирования иодбензола и его производных, а также 2-иодпиридина модельным *n*-октиламином была проведена серия экспериментов с использованием в качестве катализаторов как исходной шпинели, так и металлооксидных наноконкомпозитов. Установлено, что наиболее высокие выходы аминирования (до 80%) наблюдаются в случае наноконкомпозитов CF-250 и CF-350. Показано, что в качестве растворителя могут применяться ДМСО и ДМФА, а в качестве лиганда использовали 2-изобутирилциклогексанон. В ходе исследования Cu -катализируемого аминирования исследована зависимость выходов продуктов аминирования от положения заместителей в арилиодидах. Показано, что при введении в реакцию *мета*- и *пара*-замещенных иодбензолов наибольшие выходы наблюдаются для соединений с метокси-заместителем в *пара*-положении и с CF_3 группой в *мета*-положении.



Литература

1. A. Murashkina, D. Kuliukhina, A. Averin, A. Abel, E. Savelyev, B. Orlinson, I. Novakov, C. Correia, I. Beletskaya *Mendeleev Commun.*, 2022, **32**. 91.

РЕАКЦИИ СИАЛИЛХЛОРИДА *N*-АЦЕТИЛ НЕЙРАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ С МЕТАНОЛОМ И ИЗОПРОПАНОЛОМ БЕЗ ПРОМОТОРА

Мамиргова З.З.^а, Кононов Л.О.^а

^аИнститут органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия.
e-mail: zarina_96@list.ru

Сиаловые кислоты представляют собой класс девятиуглеродных сахаров, которые в избытке содержатся в гликопротеинах и гликолипидах, а также в олигосахаридах молока, в некоторых поверхностных гликанах микроорганизмов. Будучи широко распространенными в клетках позвоночных, сиаловые кислоты выполняют множество функций, обусловленных наличием отрицательного заряда, таких как регуляция межклеточных взаимодействий, стабилизация белка, связывание и транспорт ионов. Учитывая вышеизложенное, естественно, что сиаловые кислоты представляют интерес для области фармакологии и биохимии [1].

На сегодняшний день накоплено немало знаний о химической модификации производных сиаловых кислот [1–2], причем подавляющее большинство результатов связано с использованием производных метилового эфира *N*-ацетилнейраминавой кислоты, тогда как упоминаний о производных самой кислоты довольно мало [3–5]. Обычно авторы синтетических работ по умолчанию переводят карбоксильную функциональную группу в метиловый эфир не объясняя, почему они это делают. Можно предположить, что карбоксильная группа в молекуле защищенного сахара просто не очень удобна, т.к. усложняет хроматографическую очистку (вещества с карбоксильной группой требуют индивидуального подбора элюентов) и экстракцию, при которой данное вещество будет заметно растворимо как в воде, так и в органических растворителях.

Мы решили восполнить этот пробел и сравнили реакционную способность хлорида *N*-ацетилнейраминавой кислоты **1** и его сложноэфирного аналога (схема 1). Оказалось, что карбоксильное производное **1** в отсутствие промотора реагирует с метанолом практически мгновенно (<1 мин) [5], со вторичным изопропиловым спиртом за ночь, в то время как сложноэфирное производное реагирует с метанолом за 60 мин [5], а с изопропиловым спиртом в отсутствие промотора не реагирует вовсе (схема 1).

Эти экспериментальные данные дают основания полагать, что именно производные *N*-ацетилнейраминавой кислоты, а не ее сложноэфирных аналогов стоит вводить в реакции гликозилирования, где в качестве гликозил-акцептора могут выступать не только простые спирты, но и другие углеводы, а также фенолы.

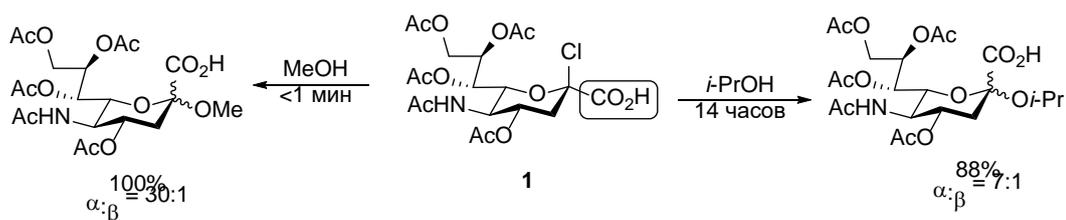


Схема 1. Примеры реакций сиалилхлорида **1** с простыми спиртами.

Литература:

1. A. Varki, X. Chen X. *ACS Chemical Biology*, 2010, **5**, 163.
2. C. De Meo, B.T. Jones. *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, 2018, **75**, 215.
3. P. Meindl, H. Tuppy. *Monatsh. Chem.*, 1965, **96**, 802.
4. K. Okamoto, T. Goto. *Tetrahedron*. 1990, **46**, 5835.
5. L.O. Kononov, G. Magnusson. *Acta Chem. Scand.* 1998, **52**, 141.

ВЫБОР ПОЛОЖЕНИЙ ВНЕАТОМНЫХ ЗАРЯДОВ ДЛЯ МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНОЙ МЕХАНИКИ ПРИ ПОМОЩИ АНАЛИЗА ТОПОЛОГИИ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ

Мезенцев И.А.^{а,б}, Кривошапов Н.В.^а, Лысенко К.А.^в, Медведев М.Г.^а

^а *Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*

^б *Российский химико-технологический институт имени Д.И. Менделеева,
Высший химический колледж РАН, Москва, Россия*

^в *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия*

email: mezentsev.igor@gmail.com

Молекулярная механика широко применяется для описания систем, состоящих из сотен и тысяч атомов, что находит своё применение в биологии и науках о материалах [1, 2]. Для многих систем довольно важным является качественное описание невалентных взаимодействий, в частности, электростатических; которые обычно рассматриваются как взаимодействия точечных зарядов, расположенных в центрах атомов, по закону Кулона.

Для молекул, содержащих гетероатомы, использование точечных зарядов приводит к неточному описанию электростатических взаимодействий [3]. Одним из способов учёта анизотропии электронной плотности является использование внеатомных зарядов, положение которых определяется на основании химической интуиции или подбора для наилучшего описания молекулярного электростатического потенциала или энергии взаимодействия.

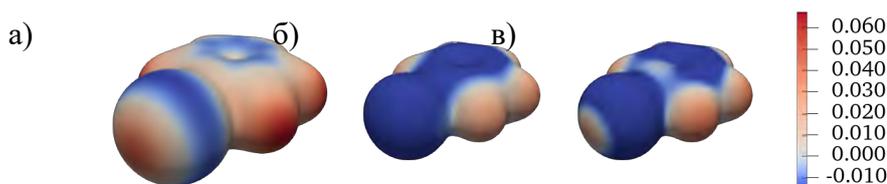


Рисунок 1. Молекулярный электростатический потенциал (в $e \cdot a_0^{-1}$) молекулы бромбензола, нанесённый на изоповерхность электронной плотности $0.005 e \cdot a_0^{-3}$:

а) с использованием теории функционала плотности,

б) с использованием точечных зарядов,

в) с использованием внеатомных зарядов вдоль связи C–Br и в центре ароматического кольца.

В данной работе предлагается использовать внеатомные заряды, расположенные в критических точках функций, использующихся для анализа топологии электронной плотности. Предложенный метод позволяет автоматизировать процесс выбора внеатомных зарядов, а также сделать выбор этих положений более физически обоснованным. Показано, что подобранные таким образом внеатомные заряды улучшают оценку энергий взаимодействий биологически релевантных взаимодействий и взаимодействий в галогенированных молекулах по сравнению с существующими силовыми полями.

Литература

1. Chen Z. и др. Performance characteristics of asphalt materials based on molecular dynamics simulation – A review // *Construction and Building Materials*. 2018. Т. 189. С. 695–710. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.09.038.
2. Cisneros G.A. и др. Classical Electrostatics for Biomolecular Simulations // *Chem. Rev.* 2014. Т. 114, № 1. С. 779–814. DOI: 10.1021/cr300461d.
3. Inakollu V.S. и др. Polarisable force fields: what do they add in biomolecular simulations? // *Current Opinion in Structural Biology*. 2020. Т. 61. С. 182–190. DOI: 10.1016/j.sbi.2019.12.012.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 22-73-10124).

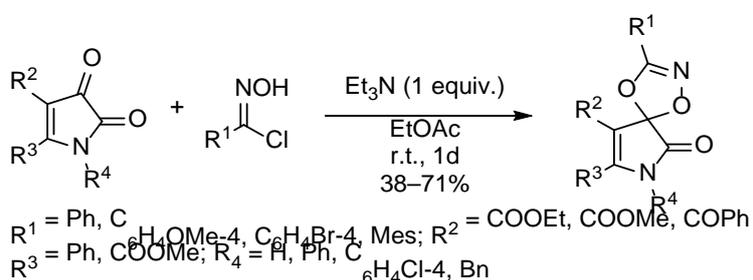
РЕГИОСЕЛЕКТИВНОЕ [3+2] ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ НИТРИЛОКСИДОВ К 1H-ПИРРОЛ-2,3-ДИОНАМ: СИНТЕЗ СПИРО[ПИРРОЛДИОКСАЗОЛОВ]

Мороз А.А.^а, Дмитриев М.В.^а, Масливец А.Н.^а

^аПермский государственный национальный исследовательский университет,
химический факультет, Пермь, Россия.
e-mail: anna.moroz@mail.ru

Нитрилоксиды являются привлекательным классом 1,3-диполей, поскольку способны реагировать с широким спектром диполярофилов, таких как алкены, алкины, аллены, имины, карбонильные соединения и т.д., с образованием разнообразных изоксазолов или их окса(аза) аналогов [1-4].

1,3-Диполярное циклоприсоединение 1H-пиррол-2,3-дионов и нитрилоксидов, генерируемых *in situ* из N-гидроксibenзимидаил хлоридов под действием триэтиламина, протекает региоселективно с образованием 1,4,2-диоксазолов, спироаннелированных пиррол-2-оновым фрагментом [5].



Литература

1. Nitrile oxides, nitrones and nitronates in organic synthesis: novel strategies in synthesis; Feuer, H., Ed.; John Wiley & Sons, 2008.
2. Roscales, S.; Plumet, J. *Org. Biomol. Chem.*, 2018, **44**, 8446.
3. Livingstone, K.; Little, G.; Jamieson, C. *Synthesis*, 2021, **53**, 2395.
4. Hu., F.; Szostak, M. *Adv. Synth. Catal.*, 2015, **12**, 2583.
5. Moroz, A. A., Dmitriev, M. V., Maslivets, A. N. *Chem. Heterocycl. Comp.*, 2021, **57**, 1230.

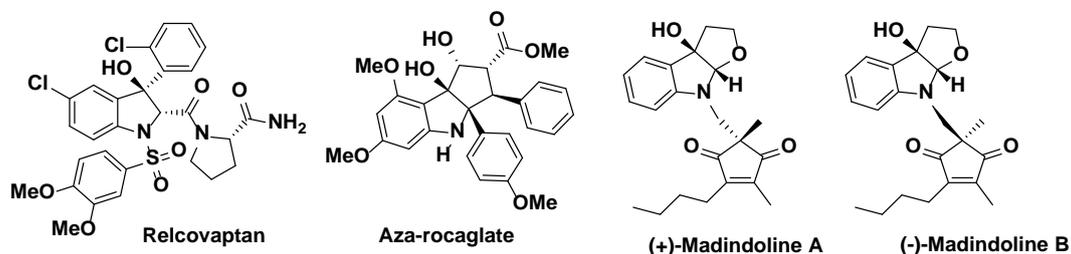
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и правительства Пермского края (грант 20-43-596008).

КАТИОННАЯ ДОМИНО-РЕАКЦИЯ В СИНТЕЗЕ 3-ГИДРОКСИИНДОЛИНОВ

Прохоров Д.А.^a, Куратова А.К.^a, Воронцова М.А.^a, Сагитуллина Г.П.^a

^a Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского
Химический факультет, Омск, Россия

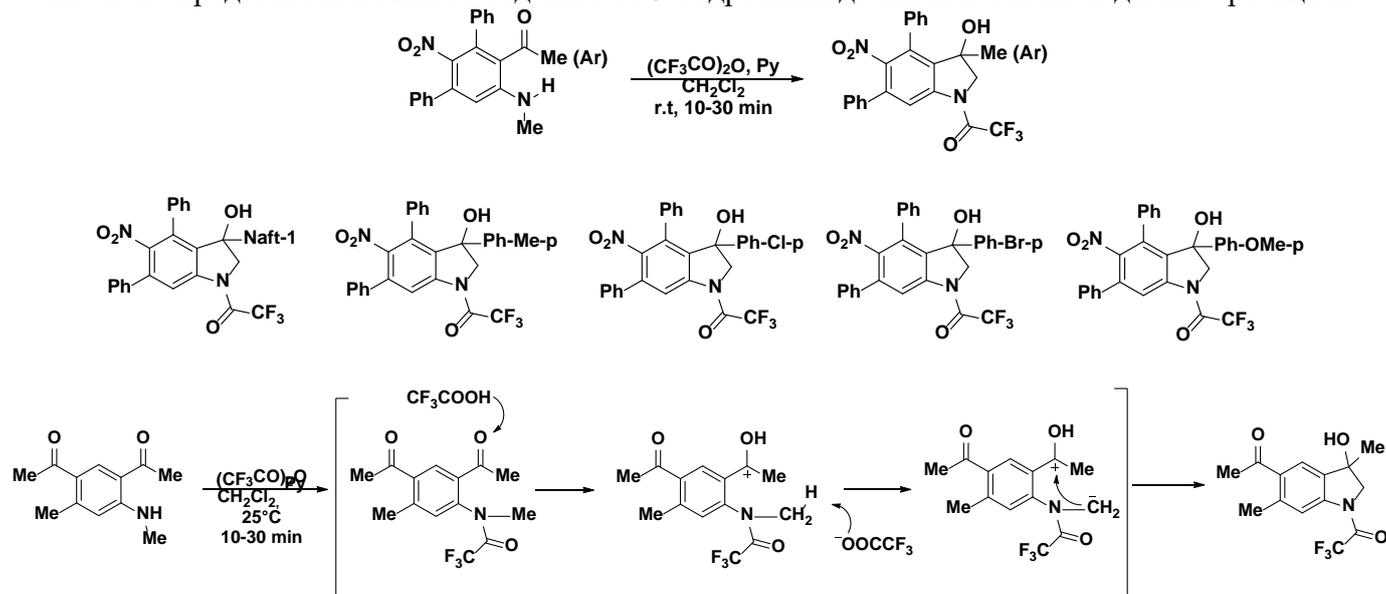
e-mail: sagitullina@chemomsu.ru



Индолин является важным структурным фрагментом, присутствующим в нескольких биологически активных соединениях как природного, так и синтетического происхождения. Интерес к этим соединениям обусловлен биологической активностью, которую они проявляют.[1]

Опубликовано два метода синтеза 3-гидроксииндолинов: катализируемой трифенилфосфином реакцией [4+1] аннелирования *o*-аминофенилкетонов карбонатами Морита-Бейлиса-Хиллмана [2]; тандемной реакцией замещения-циклизации аринов с α -аминокетонами.[3]

На схеме представлен новый метод синтеза 3-гидроксииндолинов катионной домино-реакцией.



Литература

1. T.S.Silva, F.S.Fernandes, F.Coelho *Tetrahedron*, 2019, 75, 2063.
2. Z.Qin, W.Liu, D.Wang, Z.He *J. Org. Chem.*, 2016, 81, 4690.
3. J-X Pian, L.He, G-F. Du, H. Guo, B. Dai *J. Org. Chem.*, 2014, 79, 5820.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ (№ 23-23-00622).

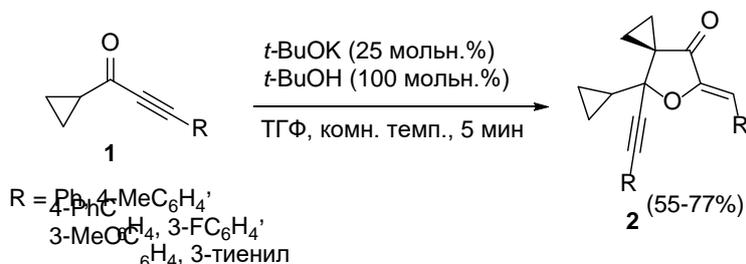
НОВЫЕ КАСКАДНЫЕ СБОРКИ НА ОСНОВЕ С-Н АКТИВНЫХ АЦЕТИЛЕНОВЫХ КЕТОНОВ В УСЛОВИЯХ СУПЕРОСНОВНОЙ АКТИВАЦИИ

С.О. Самульцева, Д.А. Шабалин

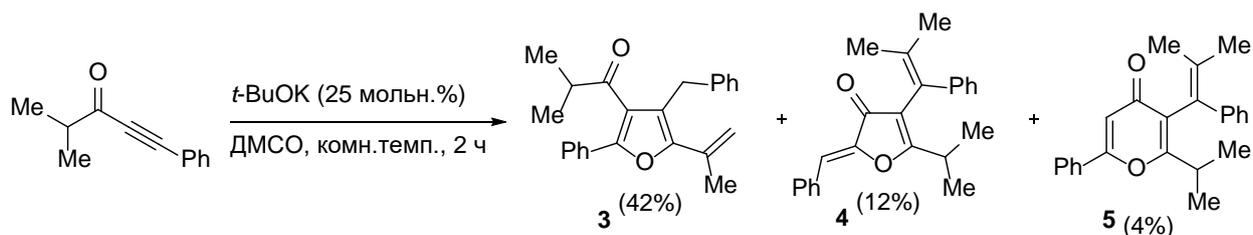
Иркутский институт химии имени А. Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук, Российская Федерация, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1.
e-mail: samultceva@mail.ru

В настоящее время поиск простых и эффективных методов синтеза сложных молекулярных систем с использованием доступных реагентов и катализаторов является одной из важных задач в органической химии. В этом направлении привлекательными являются открытые и систематически развиваемые в Иркутском институте химии им. А. Е. Фаворского каскадные реакции с участием ацетиленов и кетонов, инициируемые суперосновными каталитическими системами [1].

В продолжение этих исследований, мы предположили, что сочетание аналогичных реакционных центров – ацетиленовой связи, карбонильной и С-Н активной группы – в одной молекуле может послужить открытию новых каскадных реакций. В настоящем докладе обсуждаются первые результаты по успешному применению суперосновных каталитических систем в химии ацетиленовых кетонов (алкинонов). Найдено, что каскадная реакция димеризации С-Н активных алкинонов **1** в присутствии доступной и безопасной в работе суперосновной системы *t*-BuOK/*t*-BuOH/ТГФ завершается образованием функционализированных ауриноподобных соединений **2** – спиро-аналогов известных антиоксидантов [2].



Следует отметить, что природа алкильного заместителя при карбонильной группе исключительным образом влияет на направление каскадных превращений. Показано, что замена циклопропильного заместителя на изопропильный фрагмент полностью ингибирует образование аурана типа **2**, приводя вместо этого к сборке 2-алкенилфурана **3**, 4-алкенилфуранона **4** и 3-алкенилпирона **5**.



Таким образом, полученные результаты демонстрируют потенциал ранее неизведанной области органической химии – химии С-Н активных ацетиленовых кетонов в условиях суперосновной активации, ставящей актуальные вызовы перед химическим сообществом.

Литература

1. B. A. Trofimov, E. Yu. Schmidt, Acc. Chem. Res. 2018, **51**, 1117.
2. S. O. Samultceva, M. Yu. Dvorko, D. A. Shabalin, I. A. Ushakov, A.V. Vashchenko, E. Yu. Schmidt, B. A. Trofimov, Org. Biomol. Chem. 2022, **20**, 5325.

ФОТОХИМИЯ ФЛЮОРЕСЦЕНТНЫХ ДИАРИЛЭТЕНОВ

Семионова Вероника,^{1*} Глебов Е.М.,¹ Ширинян В.З.,² Львов А.Г.^{3,4}

¹Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, Институтская 3, 630090, Новосибирск, Россия

²Институт органической химии РАН им. Н.Д. Зелинского, ленинский проспект 47, 119991, Москва, Россия

³Иркутский институт химии имени А. Е. Фаворского СО РАН, Фаворского 1, Иркутск, 664033, Россия

⁴Иркутский Национальный Исследовательский Технический университет, Лермонтова 83, Иркутск, 664074, Россия

* E-mail: semveronica22122@gmail.com

Введение push-pull-системы между карбонильной и диметиламиновой группами в этеновом мостике диарилэтена (ДАЭ) позволяет создавать физические и химические факторы (УФ и видимый свет, полярность растворителя, pH). Проведено исследование люминесцентных и фотохромных свойств трех ДАЭ (рис. 1, [1]). Показано, что за люминесценцию отвечает состояние с внутримолекулярным переносом заряда (ICT), что определяет сильную зависимость эмиссионных свойств от полярности растворителя. Кинетическое поведение люминесценции объясняется моделью, основанной на равновесии между двумя изомерами открытой формы ДАЭ. Диалкиламинобензильденный фрагмент в сочетании с циклопентеноновым мостиком обеспечивает уникальную возможность переключения люминесценции с использованием видимого света.

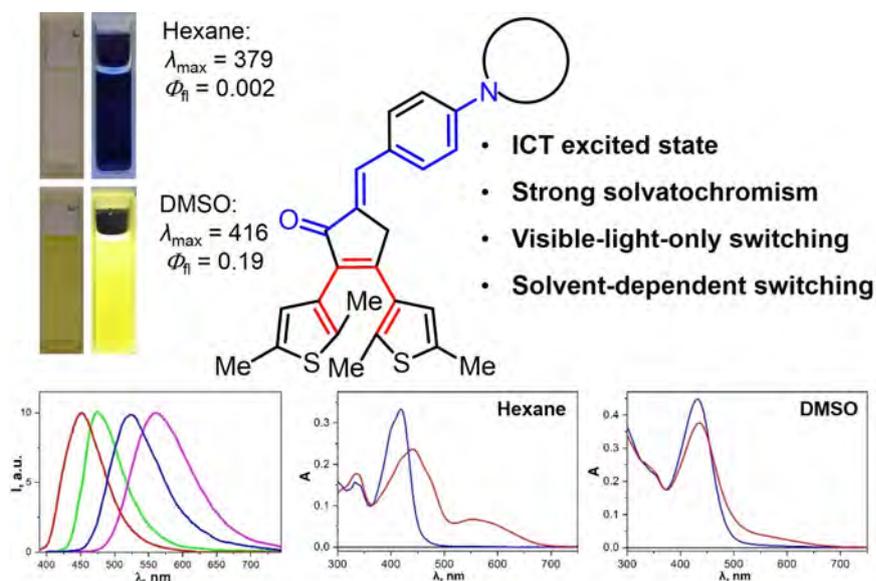


Рисунок 1. Сольватохромные и фотохромные свойства люминесцентных диарилэтеннов.

Литература

1. E.M. Glebov, V.V. Semionova, S.K. Lazareva, A.B. Smolentsev, R.G. Fedunov, V.Z. Shirinian, A.G. Lvov, *J. Lumin.* **2022**, 241, Article 118472.

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ФЛУОРОФОРОВ НА ОСНОВЕ 4-МЕТИЛЕН-1,4-ДИГИДРОПИРИДИНОВ С ПОМОЩЬЮ РЕАКЦИИ ЕНАМИНИРОВАНИЯ

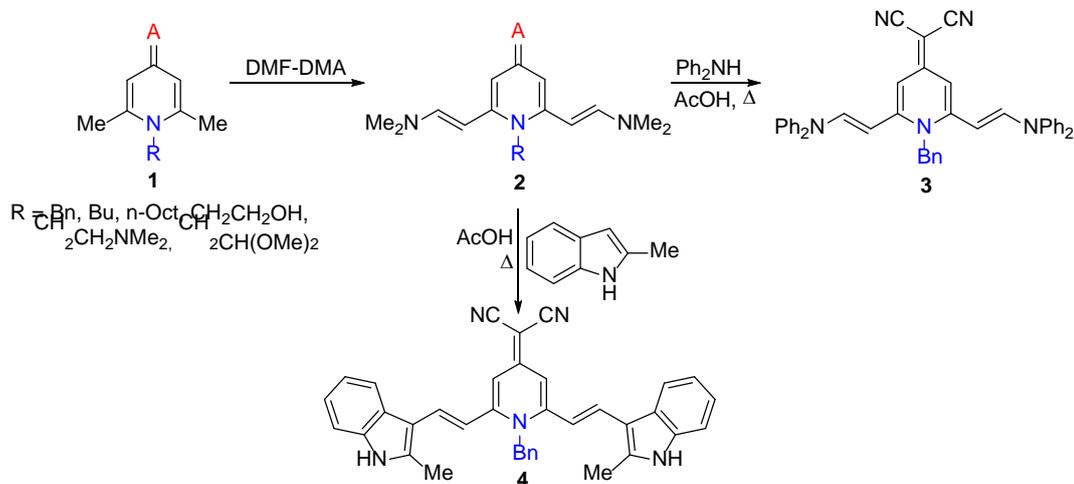
Симбирцева А.Е., Обыденнов Д.Л., Сосновских В.Я.

Уральский федеральный университет им. первого президента России Б.Н. Ельцина,
Институт естественных наук и математики, Екатеринбург, Россия.
e-mail: a.simbirtseva13@gmail.com

4-Метилден-1,4-дигидропиридины относятся к одному из важных классов органических соединений, нашедших свое применение в качестве красителей. Природными аналогами данных соединений являются беталаины, придающие красную и оранжевую окраску, и содержащиеся, например, в свекле и растениях рода *Caryophyllales*. Мероцианиновые красители на основе дистирилзамещенных 4-метилден-1,4-дигидропиридинов привлекают внимание за счет своих механофлуорохромных свойств и агрегационно-индуцированной флуоресценции (AIE).

В данной работе предложена новая стратегия модификации 4-метилден-1,4-дигидропиридинов с помощью реакции енаминирования с использованием ДМА-ДМФА в качестве енаминирующего реагента на основе ранее найденного подхода [1]. Условия реакции енаминирования были распространены на различные 2,6-диметил-4-метилден-1,4-дигидропиридины **1**. Бис-енаминозамещенные продукты **2** были получены с выходами 47–75%. Реакция всегда приводила к енаминированию двух метильных групп.

Были изучены химические свойства полученных 2,6-бис(енамино)-4-метилден-1,4-дигидропиридинов с различными нуклеофильными реагентами. Мы обнаружили, что удобными условиями проведения реакций оказался нагрев в AcOH. Длительное кипячение с дифениламином приводит к замещению обеих диметиламиногрупп и образованию продукта **3** с выходом 33%. При использовании в качестве C-нуклеофила 2-метилиндола бис(индолилвинил)замещенный 4-метилден-1,4-дигидропирин **4** был получен с выходом 37%.



1. D. L. Obydenov, A. E. Simbirtseva, A. S. Shirinkin, M. Y. Kornev, V. Y. Sosnovskikh, *Org. Biomol. Chem.*, 2023, **21**, 600.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 22-73-10236).

СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА α -(*N*-БИФЕНИЛ)-ЗАМЕЩЕННЫХ 2,2'-БИПИРИДИНОВ ПРОИЗВОДНЫХ «ПУШ-ПУЛЬНЫХ» ФЛУОРОФОРОВ

Старновская Е.С.^{a,b}, Копчук Д.С.^{a,b}, Хасанов А.Ф.^a, Тания О.С.^a, Никонов И.Л.^{a,b}, Валиева М.И.^{a,b}, Павлюк Д.Е.^a, Новиков А.С.^{c,d}, Зырянов Г.В.^{a,b}, Чупахин О.Н.^{a,b}

^a Химико-технологический институт, Уральский Федеральный Университет, ул. Мира 19, 620002, Екатеринбург, Россия

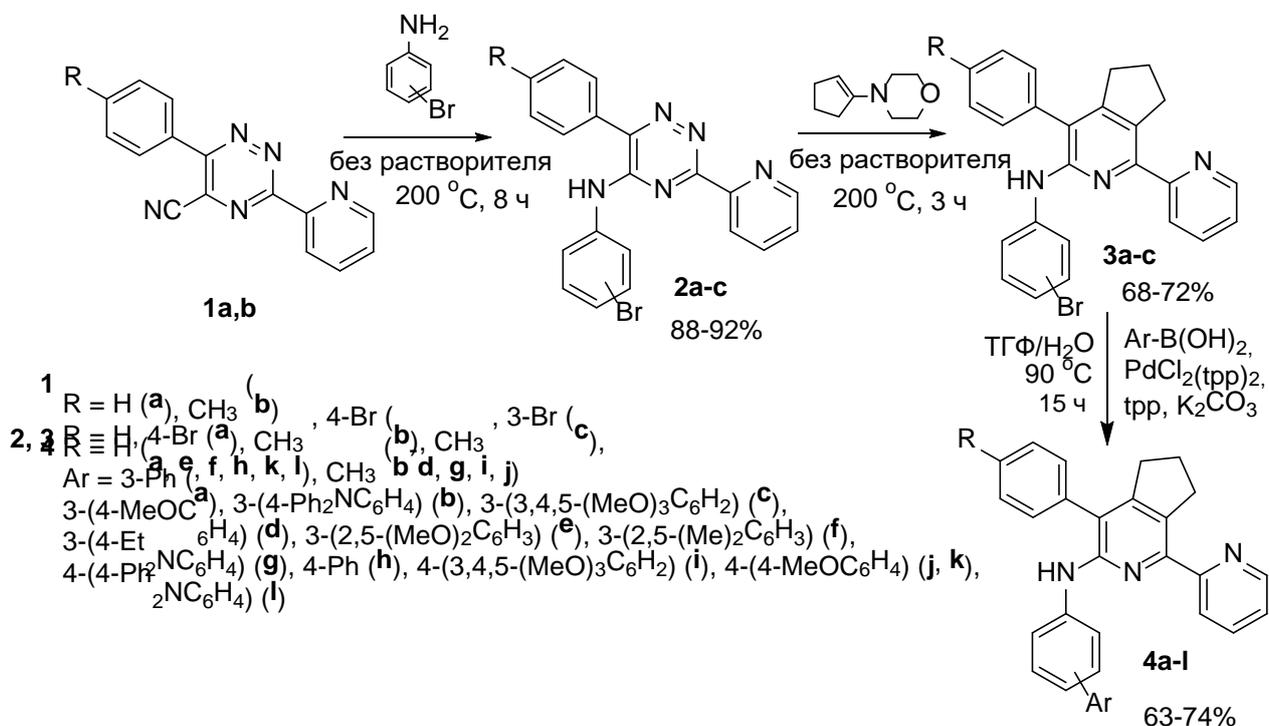
^b Институт Органического синтеза, Уральское отделение российской академии наук, ул. С. Ковалевской 3, 620041 Екатеринбург, Россия

^c Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, ул. Университетская набережная 7/9, 199034, Санкт-Петербург, Россия

^d Объединенный институт химических исследований (РУДН), ул. Миклухо-Маклая, 6, 117198, Москва, Россия

E-Mail: katest5@yandex.ru

В данной работе описывается серия новых производных α -(*N*-бифенил)-замещенных 2,2'-бипиридинов, которые были получены из исходных 5-циано-1,2,4-триазинов путем последовательных реакций ипсо-замещения в положении С5 цианогруппы, реакции *aza*-Дильса-Альдера и кросс-сочетания по Сузуки.



Для новых соединений были изучены фотофизические свойства, в том числе сольватохромные свойства, проведен математический анализ с использованием уравнения Липперта-Матаги, исследованы АИЕ/АИЕЕ-эффекты, в которых лучше всего себя проявили флуорофоры **4l** и **4b**. В свою очередь флуорофоры **4a** и **4h** продемонстрировали перспективную способность к детектированию нитросодержащих взрывчатых веществ. Структуры полученных соединений подтверждены данными ЯМР ¹H, ¹³C спектроскопии и масс-спектрометрии. Кроме этого, структура соединения **4a** подтверждена данными РСА.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 19-73-10144-П).

ДИЗАЙН НОВЫХ МАГНИТОАКТИВНЫХ КЛАСТЕРОВ Fe (III), Mn (II/III) НА ОСНОВЕ (ТИА)КАЛИКС[4]АРЕНОВ И ИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

Стрельникова Ю.В.^{a,b}, Шутилов И.Д.^a, Овсянников А.С.^b, Исламов Д.Р.^b, Дороватовский П.В.^c, Лазаренко В.А.^c, Губайдуллин А.Т.^b, Литвинов И.А.^b, Соловьева С.Е.^{a,b}, Антипин И.С.^{a,b}

^aКазанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

^bИнститут органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия

^cНациональный Исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

e-mail: JStrelnikova@yandex.ru

Каликс[4]арены (CA), а также их аналоги тиакаликс[4]арены (TCA) (Рис. 1) в течении последних лет хорошо зарекомендовали себя в качестве эффективных кластерообразующих лигандов с различными катионами как *d*-, так и *f*- металлов. Особый интерес среди них представляют комплексы, способные проявлять свойства молекулярного магнетизма, что может быть использовано для развития квантовых технологий в вычислительной технике [1]. При этом магнитные свойства таких твёрдофазных систем можно настраивать за счёт варьирования различных параметров: а) природы заместителей верхнего обода макроцикла, б) природы кластерного ядра, в) числа и природы *N, O*-атомов координационной сфере металла.

В данной работе представлен подход в целенаправленном синтезе новых магнитоактивных комплексов на основе (тиа)каликс[4]аренов и их функциональных производных с катионами Fe (III), Mn (II/III) [2-4]. На основе анализа данных монокристаллографического PCA, а также магнитометрии и ⁵⁷Fe Мёссбауэрской спектроскопии установлены факторы, влияющие на их структуру и магнитные свойства.

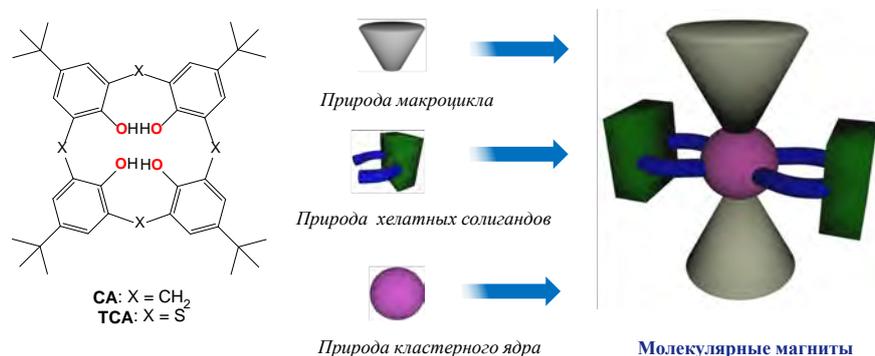


Рисунок 1. Настройка магнитных свойств супрамолекулярных *d*- комплексов на основе каликс[4]арена (CA) и тиакаликс[4]арена (TCA).

Литература

1. R.O. Fuller, G. A. Koutsantonis, M.I. Ogden, *Coord.Chem.Rev.*, **2020**, V. 402, P. 213066.
2. S.M. Aldoshin, I.S. Antipin, V.I. Ovcharenko, S. E. Solovieva, A. S. Bogomyakov, D.V. Korchagin, G.V. Shilov, E.A. Yurieva, F.B. Mushenok, K.V. Bozhenko, A. N. Utenyshev, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, **2013**, V. 62, P. 536 -542.
3. S.M. Aldoshin, I.S. Antipin, S.E. Solovieva, N.A. Sanina, D.V. Korchagin, G.V. Shilov, F.B. Mushenok, A.N. Utenyshev, K.V.Bozhenko, *J. of Mol. Structure*, **2015**, V. 1081, P. 227.
- 4ю S.M. Aldoshin, I.S. Antipin, M.V. Kniazeva, D.V. Korchagin, R.B. Morgunov, A.S. Ovsyannikov, A.V. Palii, N.A. Sanina, G.V. Shilov, S.E. Solovieva, *Israel Journal of Chemistry*, **2020**, V. 60. P. 600-606.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант №19-73- 20035).

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЛАТФОРМЫ НА ОСНОВЕ 2-ГИДРОКСИФЕНИЛБЕНЗОКСАЗОЛА

**И.О. Тупаева^а, Е.В. Ветрова^а, Е.А. Гусаков^а, Т.А. Красникова^а, Ю.А. Саяпин^б, В.И. Минкин^а,
А.В. Метелица^а**

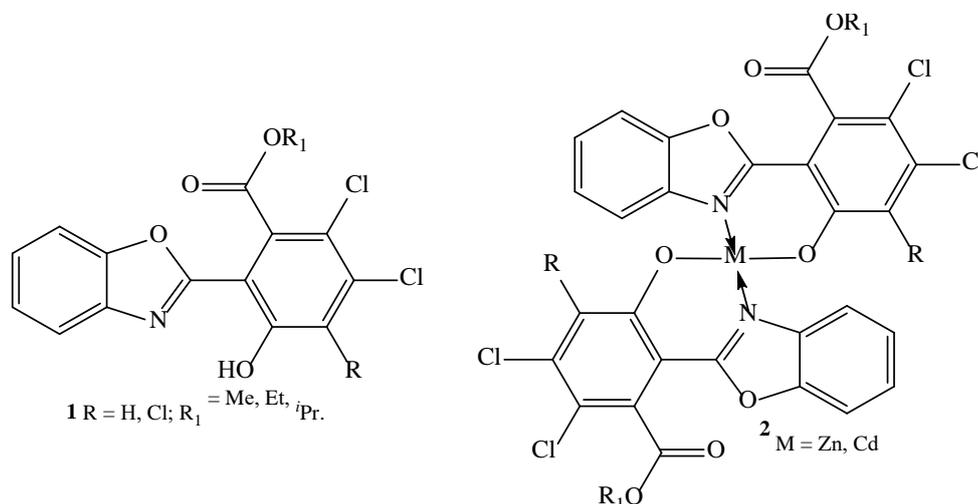
^аНаучно-исследовательский институт физической и органической химии, Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия.

e-mail: iotupaeva@sfedu.ru

^бФедеральный исследовательский центр «Южный научный центр Российской академии наук», Ростов-на-Дону, Россия.

В настоящее время одним из перспективных направлений в области хромогенных материалов является создание новых материалов на основе полихромогенных молекулярных систем, представляющих собой сочетание нескольких хромогенных свойств в одной молекуле, и разработка молекулярных платформ, способных проявлять более двух различных хромогенных свойств с возможностью варьирования их за счет структурной модификации ядра [1]. Так, фотохромизм и флуоресценция позволяют получать флуоресцентные молекулярные переключатели, фотохромизм и ионохромизм – фотодинамические хемосенсоры, фотохромизм и термохромизм – ТТІ сенсоры, а сочетание различных свойств – логические вентили.

Ранее нами была получена и исследована серия замещенных 2-гидроксифенилбензоксазолов **1** [2,3].



Было установлено, что замещенные 2-гидроксифенилбензоксазолы **1** представляют собой полихромогенные молекулярные системы, проявляющие сольватохромизм, фотохромизм, флуоресценцию, а также способность к взаимодействию с ионами металлов с образованием флуоресцентных комплексов **2**. Кроме того, гидроксифенилбензоксазолы **1** демонстрируют увеличение квантовых выходов ESIPT флуоресценции с аномальным стоксовым сдвигом в твердом состоянии по сравнению с раствором в 4–5 раз, достигая значений 0,8–0,95, что связано с эффектом ограничения внутримолекулярного вращения в кристаллическом состоянии.

Литература

1. A.V. Metelitsa et al. *Dyes Pigm.*, 2022, **207**, 110703.
2. Y.A. Sayapin et al. *Beilstein J. Org. Chem.*, 2015, **11**, 2179.
3. E.V. Vetrova et al. *Dyes Pigm.*, 2020, **180**, 108417.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-13-00185, <https://rscf.ru/project/19-13-00185/>, в Южном федеральном университете.

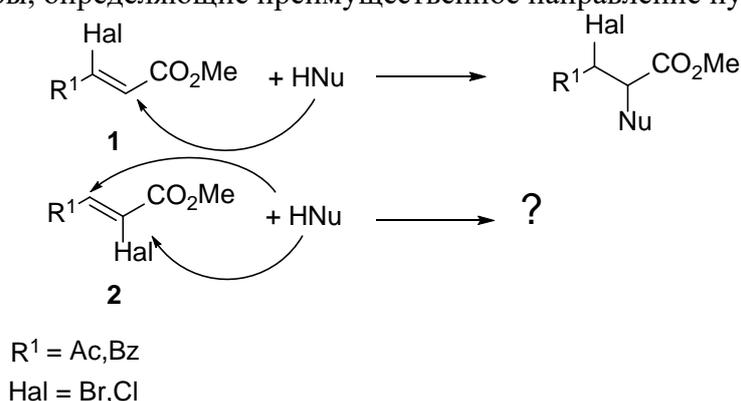
РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТЬ ПРИСОЕДИНЕНИЯ N-НУКЛЕОФИЛОВ К ГАЛОГЕНЗАМЕЩЁННЫМ 4-ОКСОЕНОАТАМ

И. А. Тюменцев, А. Ю. Рулёв

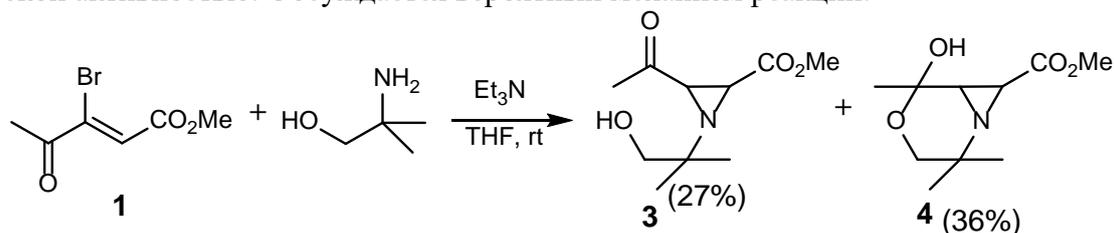
Иркутский институт химии имени А. Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук, Российская Федерация, 664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1.
e-mail: tyumentsev.ilya@outlook.com

Алкены, содержащие акцепторные группы у соседних олефиновых атомов углерода (т. н. пулпульные алкены), интересны как с теоретической, так и с практической точек зрения. Совместное влияние индуктивного, мезомерного и стерического эффектов заместителей затрудняет *a priori* предсказание региоселективности присоединения к этим субстратам, которое до сих пор нередко основано лишь на интуиции химика [1]. Важность решения этой проблемы связана с ролью пулпульных алкенов в сборке молекул, которые используются в синтетической и фармацевтической химии. Недавно было показано, что взаимодействие β -оксоеноатов с аминами предсказуемо завершается образованием α -аминоэфиров [2]. Введение атома галогена в положения 2 или 3 исходного оксоеноата превращает их в высоко реакционноспособные полифункциональные производные.

Нами изучена селективность нуклеофильного присоединения первичных и вторичных аминов к алкил-оксоеноатам **1** и **2**, содержащим атом галогена в α - или β -положении к алкоксикарбонильной группе, найдены факторы, определяющие преимущественное направление нуклеофильной атаки.



Введение в реакцию с избранными субстратами N,N- или N,O-бинуклеофилов открывает возможность каскадной сборки разнообразных гетероциклов, обладающих потенциальной биологической активностью. Обсуждается вероятный механизм реакций.



Литература

1. A. Yu. Rulev, I. A. Tyumentsev, *Adv. Synth. & Catal.* **2022**, 364, 1622-1642.
2. A. Yu. Rulev, I. N. Zubkov, I. A. Ushakov, V. A. Semenov, A. V. Vashchenko, J. Maddaluno, *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, 2021, 3278-3288.

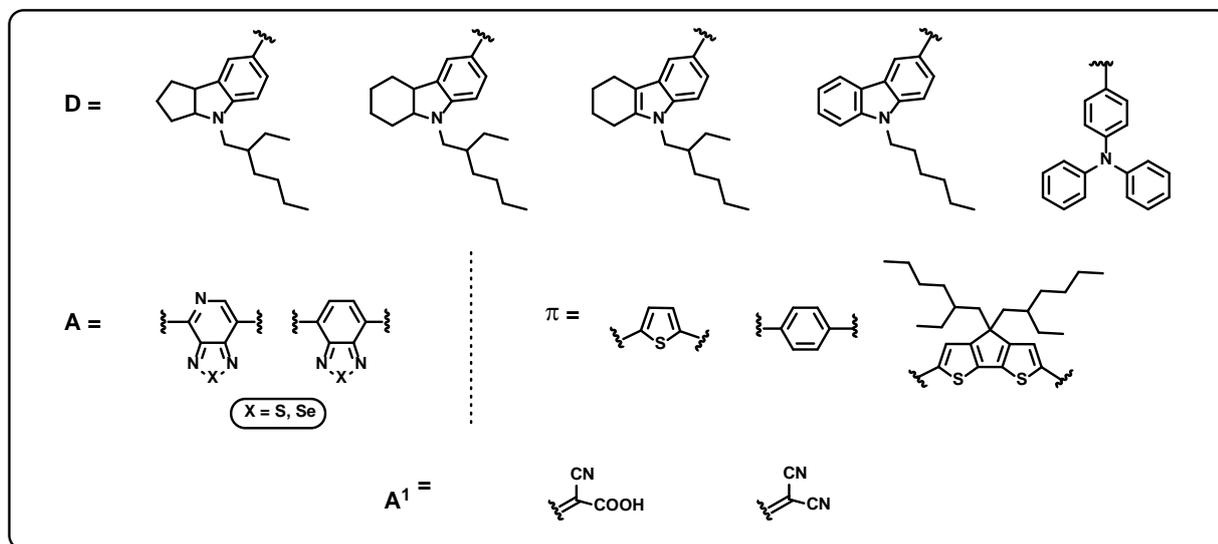
НОВЫЕ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ КРАСИТЕЛИ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНАДИАЗОЛОВ ДЛЯ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Устименко О.О.,^{a,b} Гудим Н.С.,^b Князева Е.А.^b, Ракитин О.А.^b

^aМосковский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия.

^bИнститут органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия.
e-mail: oustimenko99@gmail.com

Поиск новых фотоэлектрических материалов на основе органических соединений становится все более важной исследовательской задачей в свете увеличивающихся потребностей человечества в возобновляемой энергии. Среди них рядом преимуществ обладают фотовольтаические элементы, сенсibilизированные красителями различных архитектурных типов, сочетающих в органическом каркасе различные электронодонорные и акцепторные фрагменты [1]. Подбор самих структурных фрагментов, а также порядка их взаимного связывания в молекуле красителя позволяет осуществлять тонкую настройку энергетических уровней целевых соединений и совершенствовать их фотофизические характеристики, что позволяет получать органические вещества с требуемыми свойствами.



В ходе данной работы были получены и изучены новые красители структурных типов D-A, D- π -A, D-A- π -A, D-A-D с использованием структурных фрагментов, представленных на схеме. Было показано, что все полученные красители являются перспективными компонентами для создания фотовольтаических устройств на их основе.

Литература

1. Князева Е. А.; Ракитин О. А.; Усп. Хим. 2016, **85**, 1146.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ №22-73-00102

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО АРИЛИРОВАНИЯ АМИНОВ В ПРИСУТСТВИИ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ

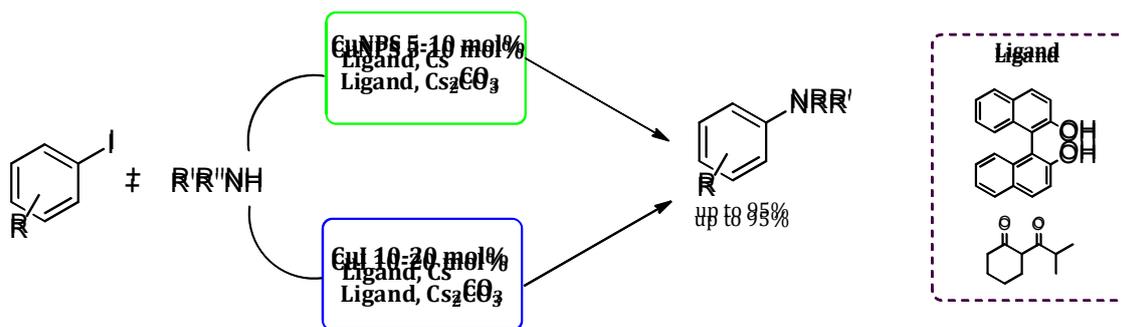
Фоменко В.И., Мурашкина А.В., Аверин А.Д., Белецкая И.П.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет,
119991, Москва, Ленинские Горы, д. 1, стр.3,
e-mail: varvara.fomenko@chemistry.msu.ru

В настоящее время важным аспектом развития каталитического аминирования является замена дорогостоящего палладия на соединения более дешевой меди. Использование соединений меди в каталитических количествах в реакциях кросс-сочетания для образования связей углерод-гетероатом (C-N, C-O, C-S) в значительно более мягких условиях по сравнению с традиционной Ульмановской химией стало возможным благодаря использованию различных азот- и кислородсодержащих лигандов [1].

В настоящей работе исследуются возможности использования в качестве катализаторов соединений меди разной валентности, представляющих собой как широко используемый иодид меди (I), так и малоизученные свободные наночастицы меди и ее оксидов. Методом электронной микроскопии были предварительно определены реальные размеры коммерчески доступных наноразмерных порошков меди и ее оксидов. Далее проведено всестороннее исследование возможности использования в качестве катализаторов образования связи C-N наночастиц меди различного размера (средний размер 25, 53, 72, 86 нм), оксидов меди (I) и (II) – как обычных микроразмерных порошков, так и наноразмерных (Cu₂O 68 и 87 нм, CuO 65 нм). С использованием модельных реакций арилирования *n*-октиламина, ряда адамантансодержащих аминов и некоторых азолов показано, что как наночастицы меди, так и обычные оксиды меди (I) и (II) могут быть с успехом использованы для данной цели при условии правильно подобранного лиганда и растворителя.

Сравнительный анализ с CuI-катализируемым арилированием аминов показывает, что в гомогенных условиях далеко не всегда возможно добиться высокого выхода продукта, а также нет возможности рециклизации катализатора. Было показано, что возможно проведение реакций с использованием наночастиц меди (25 и 53 нм) и наноразмерного оксида меди (II) в 4-8 циклах без заметного падения выхода продукта арилирования [2].



Литература

1. Averin A.D., Abel A.S., Grigorova O.K., Latyshev G.V., Kotovshchikov Y.N., Mitrofanov A.Y., Bessmertnykh-Lemeune A., Beletskaya I.P. *Pure Appl. Chem.*, **2020**, 92, 1181.
2. Fomenko V.I., Murashkina A.V., Averin A.D., Shesterkina A.A., Beletskaya I.P. *Catalysts*, **2023**, 13, 331.

ФОТОРЕДОКС КАТАЛИЗ В РЕАКЦИЯХ БИФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ АЛКЕНОВ СОЛЯМИ ДИАЗОНИЯ

Харламова А.Д., Абель А.С., Аверин А.Д., Белецкая И.П.

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет,
119991, Москва, Ленинские горы 1с3,

e-mail: alisa-harlamova@mail.ru

Модификация активированных и неактивированных двойных связей является удобным методом введения в молекулу различных функциональных групп. В последние годы актуальным стало одновременное введение сразу двух функциональных групп в одну стадию в результате трехкомпонентной реакции присоединения в условиях редокс катализа (бифункционализация). Осуществление реакции солей диазония с алкенами, которая в классических условиях катализируется солями меди (реакция Меервейна), в условиях фоторедокс катализа под действием видимого света представляется перспективным методом модификации олефинов как путем присоединения или СН-ариллирования. Соли арилдиазония широко используются в качестве арилирующих агентов в фоторедокс катализе благодаря их способности в мягких условиях образовывать арил-радикал. Однако реакции такого рода крайне чувствительны к выбору каталитической системы и дополнительных факторов в зависимости от природы реагирующих субстратов и вводимых функциональных групп.

В данной работе изучены особенности проведения реакций арилирования и анион-ариллирования алкенов солями диазония с использованием фоторедокс катализа под действием видимого света. Изучена возможность модификации различных активированных олефинов, таких как стиролы, акрилаты и малеимиды различного строения. Показана возможность осуществления анион-ариллирования стиролов с введением различных нуклеофилов, а также бис-ариллирования малеимидов с сохранением двойной связи. Выявлены закономерности протекания реакций в зависимости от природы субстратов, а также найдены условия (катализатор, сокатализатор, добавка и т.д.) обеспечивающие хорошие выходы целевых продуктов.



В результате исследования получен ряд неописанных ранее соединений, разработаны методы синтеза арил-производных различных малеимидов, а также цианоариллирования и трифторэтоксарилирования стиролов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ (грант № 19-13-00223П).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ДАННЫХ НА ПУТИ К МАТЕРИАЛАМ И МЕЖФАЗОВЫМ ДЕСКРИПТОРАМ

Хризанфоров М.Н.^{а,б}, Загидуллин А.А.^а, Безкишко И.А.^а, Шекуров Р.П.^а, Милюков В.А.^а

^а ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Россия, Республика Татарстан, 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, дом 8.

^б Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия

420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18.

e-mail: khizanforov@gmail.com

Электрохимические методы иногда демонстрируют возможности, далеко выходящие за рамки классической вольтамперометрии. В дополнение к стандартным окислительно-восстановительным переходам можно анализировать размер молекулярных агломератов, например, используя хроноамперометрические данные. Используя дифференциальные и интегральные формы классических линейных и циклических вольтамперограмм, можно получить более точные данные о переносе электрона в соединениях сложной структуры, таких как координационные полимеры, металлоорганические каркасы, наночастицы и кластеры. В данной работе изучались различные производные ферроцена, содержащие атом фосфора, а также другие соединения сложного состава.

Показаны электрохимические, электрокаталитические (восстановление CO₂ (схема 1) и другие), хроноамперометрические и другие свойства ферроценил-*R*-фосфинатов, мультиферроценов и других сложных структур. Показано, как дифференциальный анализ позволяет оценивать, а в ряде случаев и прогнозировать свойства синтезируемых веществ. На примере наночастиц были проведены хроноамперометрические испытания, показавшие прямую зависимость между током и размером. Для подтверждения размера использовали микроскопические измерения. Дифференциальный метод обработки полученных данных позволяет получить распределение наночастиц в объеме коллоидного раствора.

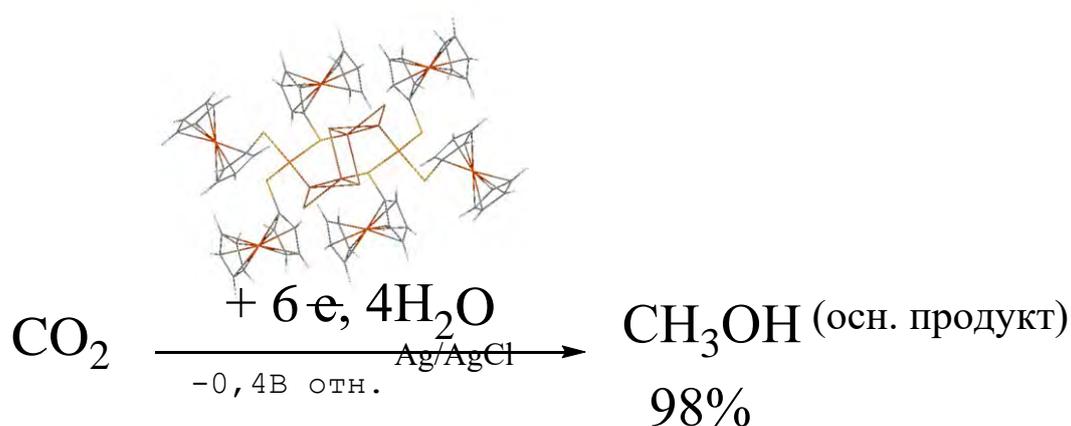


Схема 1. Реакция восстановления CO₂ в присутствии четырёхъядерного комплекса Си, стабилизированного мультиферроценильными лигандами на основе фосфора.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 22-73-10173).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КЛЕТОЧНОГО ЭФФЕКТА НА ФОТОИНДУЦИРОВАННУЮ МИГРАЦИЮ ЦИМАНТРЕНА

**Чалый В.А.^{а,б}, Келбышева Е.С.^в, Езерницкая М.Г.^в, Стрелкова Т.В.^в,
Боченкова А.В.^г, Медведев М.Г.^{а,в}, Телегина Л.Н.^в.**

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

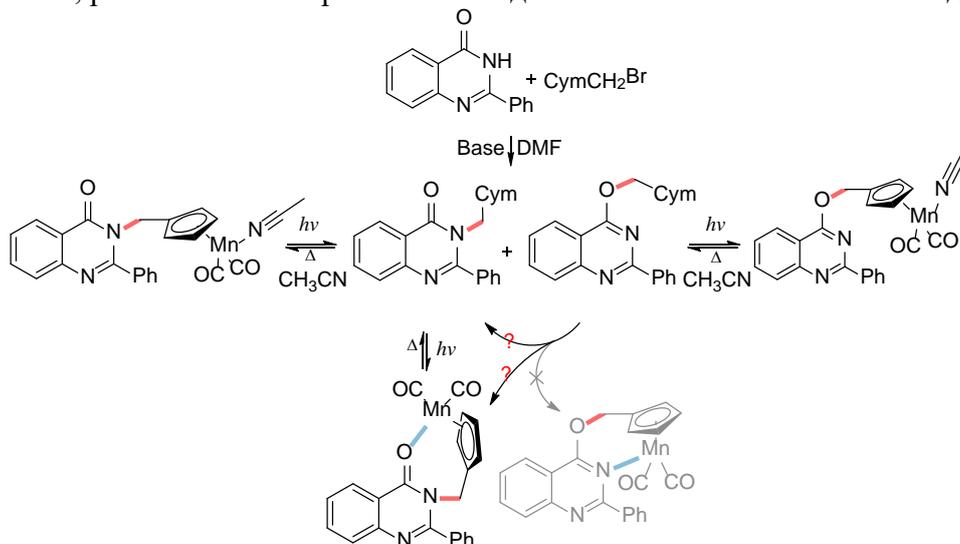
^б Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева,
Высший химический колледж Российской академии наук, Москва, Россия

^в Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

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

e-mail: chaliy1303vasiliy@gmail.com

Известно, что циклопентадиенилтрикарбонил марганца (цимантрен) подвергается фотохимическим реакциям с диссоциацией одного из СО-лигандов.[1,2] Мы представляем [3] первый пример фотоперегруппировки цимантренилметильного фрагмента, в которой он сохраняет все три лиганда. Совместное экспериментально-теоретическое исследование, основанное на DFT (теории функционала плотности), позволяет нам объяснить это неожиданное поведение: перегруппировка, действительно, начинается с диссоциации одного лиганда, но клеточный эффект растворителя [4,5] захватывает оторвавшуюся молекулу СО, позволяя ей быстро присоединиться обратно после внутримолекулярной перегруппировки. Нашу гипотезу мы доказали с помощью эксперимента в ультразвуковой бане, различных спектральных методов и квантово-химического моделирования.



Литература

1. T. T. To, E. J. Heilweil, T. J. Burkey, *J. Phys. Chem. A* 2006, **110**, 10669–10673.
2. L. N. Telegina, T. V. Strelkova, M. G. Ezernitskaya, M. G. Medvedev, E. S. Kelbysheva, *J. Organomet. Chem.* 2020, **926**, 121465.
3. V. A. Chaliy, E. S. Kelbysheva, M. G. Ezernitskaya, T. V. Strelkova, A. V. Bochenkova, M. G. Medvedev, L. N. Telegina, *Chem. – Eur. J.* e202203949, DOI: 10.1002/chem.202203949
4. J. Franck, E. Rabinowitsch, *Trans. Faraday Soc.* 1934, **30**, 120–130.
5. E. Rabinowitch, W. C. Wood, *Trans. Faraday Soc.* 1936, **32**, 1381–1387.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 22-73-10124).

ГЕМИЛАБИЛЬНЫЕ ДИАМИДОФОСФИТНЫЕ ЛИГАНДЫ С ТИОЭФИРНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ

Чучелкин И.В., Луканьков А. И., Васильев Р.М.

РГУ имени С.А. Есенина,
Лаборатория координационной химии, Рязань, Россия.
e-mail: chuchelkin1989@gmail.com

Изучено координационное поведение хиральных диамидофосфитных лигандов с тиоэфирными фрагментами в отношении Pd(II). Показано, что данные лиганды являются гемилабильными и могут образовывать *P,S*-хелаты, мостиковые комплексы «голова к голове» и «голова к хвосту», координационные полимеры, а также комплексы, в которых два лиганда связаны с металлом *P*-монодентатно. На тип координации помимо мольного отношения лиганд / палладий оказывает влияние строение фосфацикла и количество звеньев в экзоциклическом тиоэфирном фрагменте [1-3].

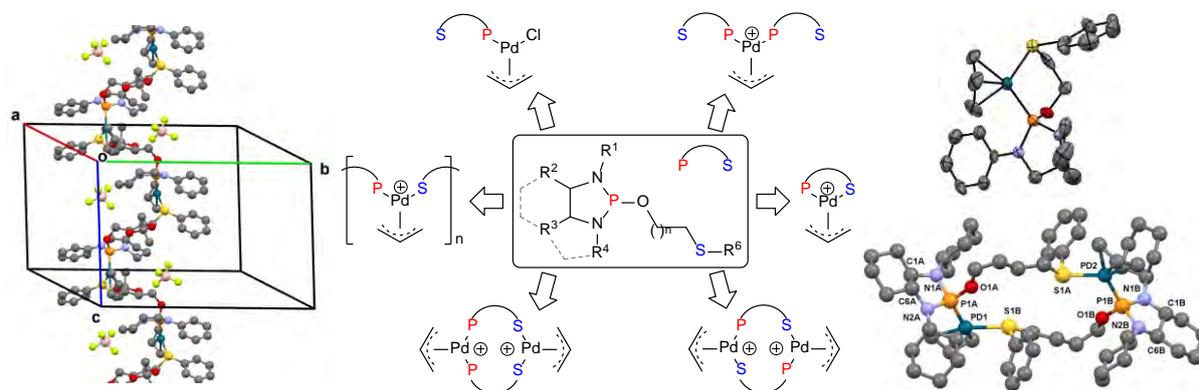


Рисунок 1. Координационное поведение диамидофосфитных лигандов с тиоэфирными фрагментами.

Диамидофосфиты в составе индивидуальных комплексов и композиций, формируемых *in situ*, были использованы в качестве индукторов хиральности в Pd-катализируемых асимметрических реакциях аллильного замещения. Установлена зависимость асимметрической индукции от типа координации лиганда [1-3].

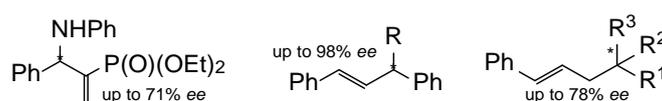


Рисунок 2. Продукты каталитических реакций.

Литература

1. I. V. Chuchelkin, K. N. Gavrilov, N. E. Borisova, A. M. Perepukhov, A. V. Maximychev, S. V. Zheglov, V. K. Gavrilov, I. D. Firsin, V. S. Zimarev, I. S. Mikhel, V. A. Tafeenko, E. V. Murashova, V. V. Chernyshev and N. S. Goulioukina, *Dalton Trans.*, 2020, **49**, 5625.
2. I. V. Chuchelkin, K. N. Gavrilov, V. K. Gavrilov, S. V. Zheglov, I. D. Firsin, A. M. Perepukhov, A. V. Maximychev, N. E. Borisova, I. A. Zamilatskov, V. S. Tyurin, C. Dejoie, V. V. Chernyshev, V. S. Zimarev and N. S. Goulioukina, *Organometallics*, 2021, **40**, 3645.
3. K. N. Gavrilov, I. V. Chuchelkin, V. K. Gavrilov, S. V. Zheglov, I. D. Firsin, V. M. Trunina, I. A. Zamilatskov, V. S. Tyurin, V. A. Tafeenko, V. V. Chernyshev, V. S. Zimarev and N. S. Goulioukina, *New J. Chem.*, 2022, **46**, 1751.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 19-13-00197).

НОВЫЕ ФТОРИРОВАННЫЕ В ЯДРЕ BODIPY КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ ФЛУОРОФОРЫ

Шамбалова В.Э., Алдошин А.С., Ненайденко В.Г.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы
1с3, e-mail: vshambalova00@gmail.com

Бордипиррометены (BODIPY) являются важным классом органических люминофоров и находят применение в качестве флуоресцентных сенсоров [1], флуоресцентных маркеров для биовизуализации [2], в фотодинамической терапии [3] и в фоторедокс катализе [4].

Известно, что фторирование безметалльных люминофоров оказывает положительное влияние на эффективность их ключевых параметров [5]. Например, даже неселективное электрофильное фторирование классических лазерных красителей улучшает их выходную мощность [6]. В то время как синтез различных галогенированных BODIPY хорошо известен, практически ничего не известно о BODIPY, фторированных в дипиррометеновом остове [7]. Данная работа посвящена синтезу новых фторированных BODIPY, а также изучению их физико-химических свойств (Схема 1).

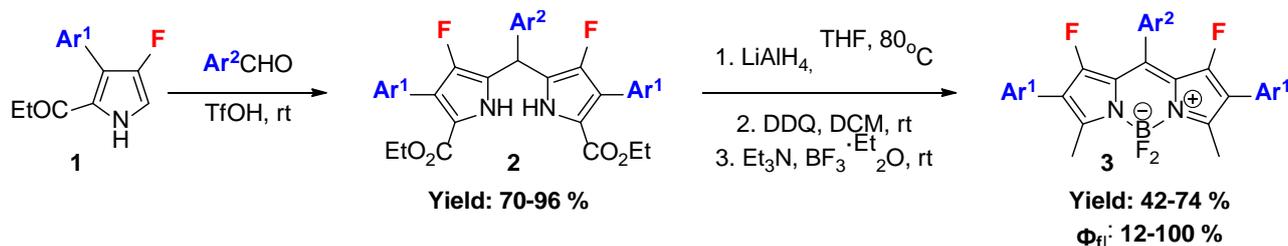


Схема 1. Получение новых фторированных в ядре BODIPY

Нами был разработан подход к синтезу новых фторированных BODIPY 3 на основе исчерпывающего восстановления сложноэфирных групп дипиррометанов 2 в метильные. Последующее окисление промежуточных продуктов до дипиррометенов и их комплексообразование с $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ привело к целевым продуктам 3 с выходами до 74 % на три стадии. В свою очередь, исходные дипиррометаны 2 были получены путем кислотно-катализируемой конденсации пирролов 1 с ароматическими альдегидами с выходами до 96 %. Было установлено, что полученные BODIPY 3 являются эффективными флуорофорами с квантовыми выходами флуоресценции до 100%.

Литература

1. L. Y. Niu, H. Li, L. Feng, Y. S. Guan, Y. Z. Chen, C. F. Duan, L. Z. Wu, Y. F. Guan, C. H. Tung, Q. Z. Yang, *Anal. Chim. Acta*, **2013**, 775, 93–99.
2. T. Kowada, K. Kikuchi, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 4953–4972.
3. A. Kamkaew, S. H. Lim, H. B. Lee, L. V. Kiew, L. Y. Chung, K. Burgess, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 77–88.
4. E. Bassan, A. Gualandi, P. G. Cozzi, P. Ceroni, *Chem. Sci.*, **2021**, 12, 6607–6628.
5. B. Milián-Medina, J. Gierschner, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2017**, 8, 91–101.
6. G. Duran-Sampedro, A. R. Agarrabeitia, T. Arbeloa Lopez, J. Bañuelos, I. López-Arbeloa, J. L. Chiara, I. Garcia-Moreno, M. J. Ortiz, *Laser Phys. Lett.*, **2014**, 11, 115818.
7. A. M. Huynh, J. Menges, M. Vester, T. Dier, V. Huch, D. A. Volmer, G. Jung, *ChemPhysChem*, **2016**, 17, 433–442.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-00014

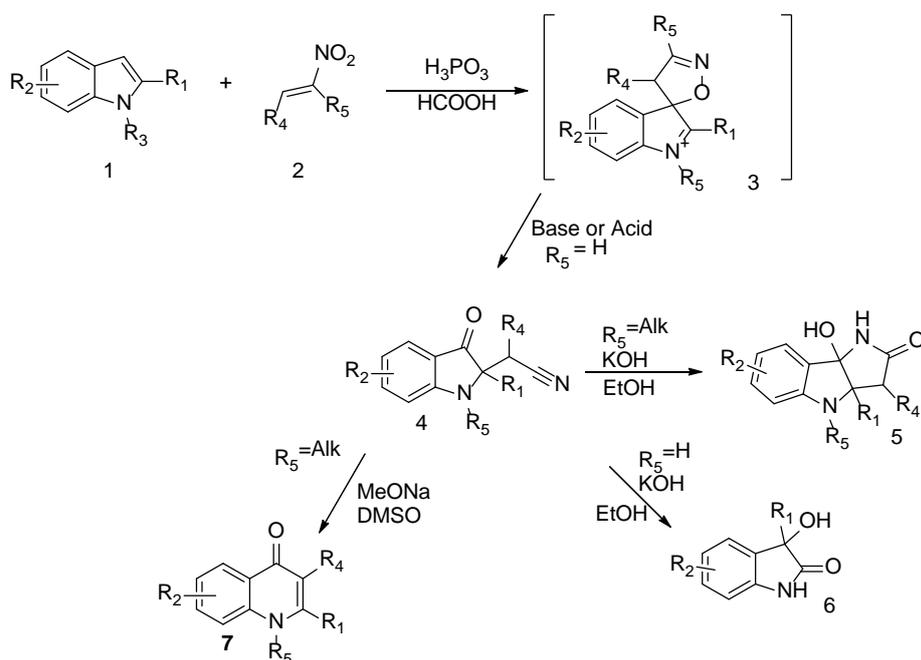
ФЛЭШ-ПРЕЗЕНТАЦИИ

РЕЦИКЛИЗАЦИЯ *N*-АЛКИЛИРОВАННЫХ 2-(3-ОКСО-2-ФЕНИЛИНДОЛИН-2-ИЛ)-2-ФЕНИЛАЦЕТОНИТРИЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОСНОВАНИЙ.

Аксенова А.А., Арутюнов Н.А., Аксенов Д.А., Аксенов Н.А., Аксенов А.В..

*Северо-Кавказский Федеральный Университет, Химико-Фармацевтический Факультет, Россия, 355009, Россия, Ставрополь, ул. Пушкина, д.1а
e-mail: anya.rubacheva@mail.ru*

Исследование реакции 2-(3-оксо-2-фенилиндолин-2-ил)-2-фенилацетонитрилов, недавно полученных в нашей лаборатории, с различными нуклеофильными агентами представляет широкий интерес с точки зрения разнообразия получаемых продуктов. Ранее нами была продемонстрирована реакция взаимодействия данных оксо-ацетонитрилов с щелочами, приводящая к циклическим лактамным структурам **5** [1]. В этой работе мы демонстрируем реакцию рециклизации с образованием 4-хинолоновых продуктов **7**, которые представляют интерес для дальнейших биологических исследований.



Литература

1. Aksenov, A. V., Aleksandrova, E. V., Aksenov, D. A., Aksenova, A. A., Aksenov, N. A., Nobi, M. A., & Rubin, M. *J. Org. Chem.*, 2022, 87(2), 1434-1444.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 21-73-20051).

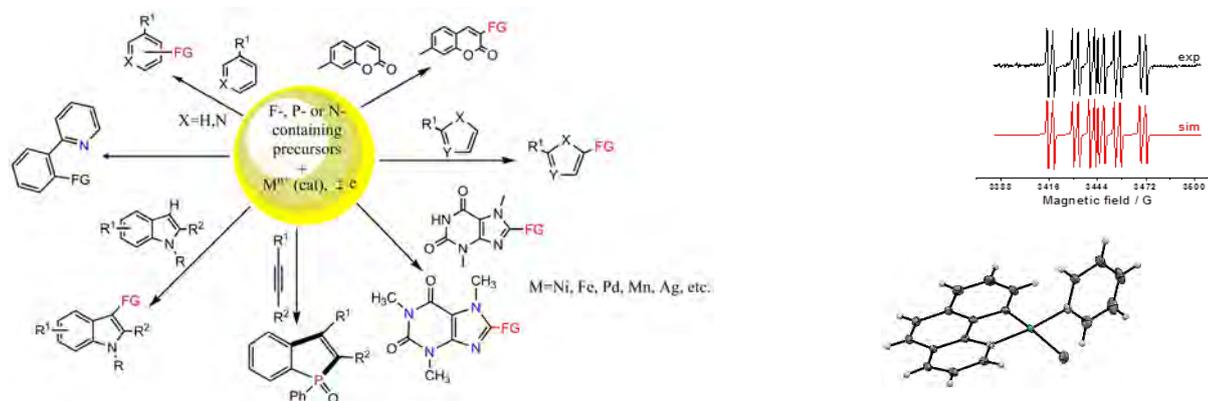
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ИНДУЦИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ ФУНКЦИОналиЗАЦИИ СВЯЗИ УГЛЕРОД-ВОДОРОД КАК НАПРАВЛЕНИЕ «ЗЕЛеноЙ ХИМИИ»

Будникова Ю.Г.

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

Производство широкого спектра веществ, необходимых современному обществу, экологически приемлемым путем представляет сложную и насущную задачу для химиков-синтетиков. Среди многих доступных стратегий, реакции, катализируемые переходными металлами, оказались одними из наиболее важных и перспективных путей к атом-экономному и сравнительно простому получению сложных органических структур. Сегодня все чаще решающим в выборе метода синтеза и технологии становится так называемый «зеленый» фактор, т.е. соответствие требованиям экологической приемлемости, и электрохимия внесла свой заметный вклад в решение этих проблем. Разработка эффективной стратегии направленного синтеза практически значимых химических соединений, базирующейся на прямой активации и последующей функционализации C(sp²)-H связи ароматических и гетероароматических соединений (с образованием новых C-P, C-N, C-C связей) в мягких электрокаталитических условиях, путем установления ключевых интермедиатов и их свойств, механизмов каталитических реакций, их закономерностей комплексом современных методов, в том числе методами электрохимии и ЭПР составляет предмет настоящего сообщения. Предлагаемая стратегия основана на управлении селективностью превращения потенциалом электролиза, обеспечивающем окисление конкретного участника процесса (либо металла, лиганда, металлоцикла со связью M-C, либо партнера сочетания), лежащего на пути реакции и определяющего эффективность всего каталитического цикла в целом.

Электрохимические методы следует использовать в сочетании с методами спектроскопии для получения подробной характеристики промежуточных соединений. Мы предлагаем «зеленый» одностадийный каталитический метод введения фтор-, фосфор- или азотсодержащих функциональных групп в различные соединения со связью C(sp²)-H с помощью электрохимического восстановления или окисления металлокомплексов в мягких условиях. Каталитически активная форма комплексов металлов в высокой степени окисления (Ni^{III} или Pd^{III}, Fe^{II}, Ag^I и др.) образуется и регенерируется на электроде без специально добавленных восстановителей (или окислителей). Выделены и охарактеризованы ключевые металлоорганические промежуточные соединения. В ряде случаев обнаружены радикальные механизмы. Показаны преимущества направленного электро- и металло-индуцированного ароматического C-H-фторалкилирования, фосфорилирования или аминирования.



Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 22-13-00017.

ПРЕРВАННАЯ ФУРАН-ИНОВАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ: ПУТЬ К АННЕЛИРОВАННЫМ ПИРИДАЗИНАМ

Васев Ю.А., Насибуллина Е.Р., Макаров А.С., Учускин М.Г.

*Пермский государственный национальный исследовательский университет,
химический факультет, Пермь, Россия.
e-mail: yuryvasev@psu.ru*

Одной из эффективных стратегий синтеза гетероциклических соединений является металлокатализируемая деароматизация фуранового ядра, поскольку верно подобранная каталитическая система, а также продуманный дизайн исходного вещества позволяют достичь формирования сложных функционализированных продуктов в рамках одной синтетической операции[1,2].

В независимых исследованиях фуран-иновых реакций фурилацетиленов, приводящих к образованию фенолов, исследовательские группы Хашми и Эхаваррена выделили минорные дикарбонильные продукты, предположительно образующиеся в результате атаки металлокарбенового центра водой[3,4].

Исходя из предположения о том, что такие высокофункционализированные соединения могут обладать высоким потенциалом в синтетической органической химии, мы подробно исследовали реакционный процесс и изучили их реакцию с гидразином приводящую к образованию аннелированных пиридазинов.

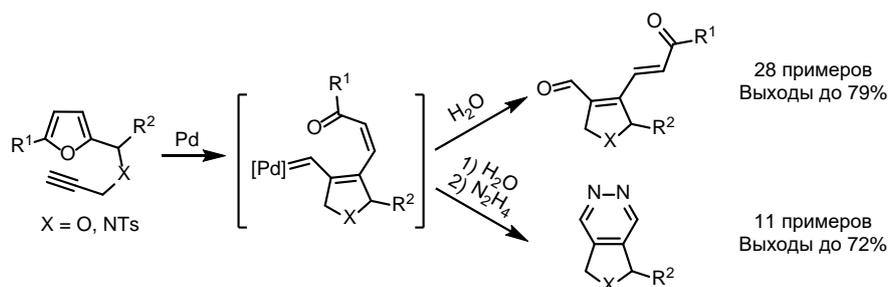


Схема 1. Синтез дикарбонильных соединений и пиридазинов.

Литература

1. S.P. Roche, J.A. Porco, Jr. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2011, **50**, 4068.
2. A. Furstner *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 3208.
3. A.S.K. Hashmi, T.M. Frost, J.W. Bats *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 11553.
4. B. Martin-Matute, D. J. Cardenas, A. M. Echavarren *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2001, **40**, 4754.

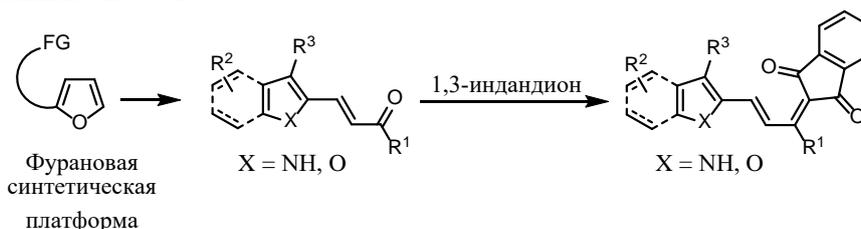
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 21-73-10063).

СТРАТЕГИЯ СИНТЕЗА PUSH-PULL ХРОМОФОРОВ НА ОСНОВЕ ФУРАНА, БЕНЗОФУРАНА, ПИРРОЛА И ИНДОЛА.

Вшивков Д.К., Бакиев А.Н., Ешметьева Д.А., Макаров А.С.

*Пермский государственный национальный исследовательский университет,
химический факультет, Пермь, Россия.
e-mail: danil.vshivkov@psu.ru*

Синтез π -сопряженных систем является одним из важных направлений создания органических материалов для молекулярной оптоэлектроники, в качестве альтернативы неорганическим материалам из-за низкой стоимости и простоты их производства. Нами были выбраны неаннелированные и бензаннелированные пирролы и фураны в качестве исходных субстратов для создания π -сопряженных систем.



Нами был использован оксоалкенильный фрагмент исходной гетероциклической матрицы, в качестве замаскированного линкера, соединяющего донорные и акцепторные фрагменты молекулы. В результате конденсации исходных карбонильных соединений с 1,3-индандионом были получены сопряженные молекулы. Были исследованы их физико-химические, оптические и электрохимические свойства, полученные результаты свидетельствуют о том, что данные соединения могут быть использованы в качестве органических полупроводников.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 22-23-00505).

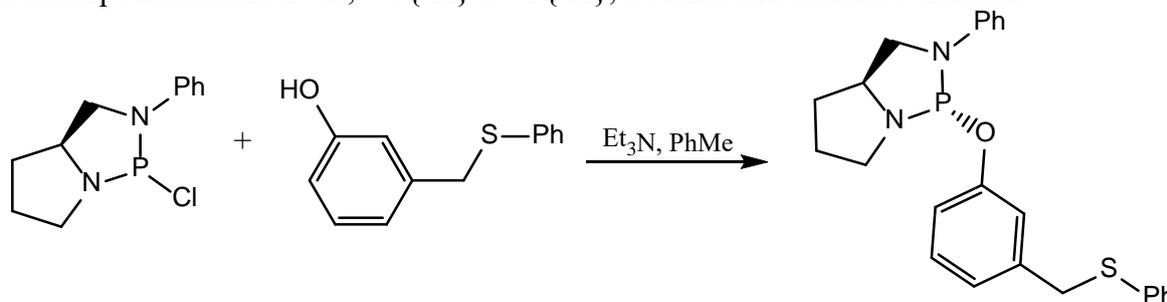
НОВЫЙ ДИАМИДОФОСФИТ КАК ХИРАЛЬНЫЙ ИНДУКТОР В Pd-КАТАЛИЗИРУЕМОМ АЛЛИЛЬНОМ ЗАМЕЩЕНИИ

Гаврилов В.К., Рудь Е.С., Гуськова Т.М.

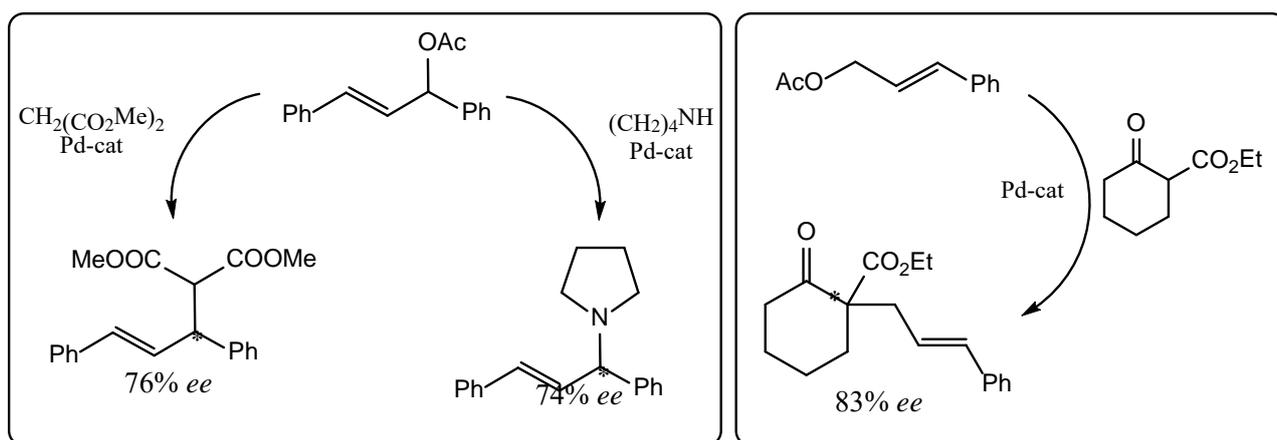
Рязанский государственный университет имени С.А. Есенина,
институт естественных наук, Рязань, Россия.
e-mail: samurayb@yandex.ru

Получение новых, недорогих и эффективных индукторов хиральности по-прежнему является актуальной задачей. Среди фосфорсодержащих лигандов особое положение занимают бисдиамидофосфиты, обладающие рядом преимуществ. Так, наличие двух азотных центров увеличивает электронную плотность на атоме фосфора и позволяет вести тонкую настройку лиганда, контролируя стерические и электронные характеристики, путём варьирования природы заместителей при атомах азота. Всё более широкое применение находят *P,S*-бидентатные гетеродонорные лиганды. *P*- и *S*-донорные центры характеризуются различающимися электронными эффектами и стерическими требованиями. Подобная асимметрия оказывает благоприятное влияние на активность и стереоселективность в каталитических реакциях.

Прямым фосфорилированием 3-((фенилтио)метил)фенола получен новый *P,S*-бидентатный диамидофосфит, располагающий стереогенным атомом фосфора. Строение лиганда подтверждено данными спектроскопии ЯМР ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, а также элементного анализа.



Новый индуктор хиральности был протестирован в Pd-катализируемых реакциях аллильного замещения с участием (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата и циннамилацетата. Стоит отметить, что достижение высоких значений энантиомерного избытка в формировании четвертичного C^* -стереоцентра представляется непростой задачей.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-13-00197.

***P,S*-БИДЕНТАТНЫЕ СТЕРЕОСЕЛЕКТЫ В МЕТАЛЛОКАТАЛИЗЕ**

Гаврилов К.Н.^а, Гулюкина Н.С.^б

^а *Рязанский государственный университет имени С.А. Есенина, Рязань, Россия.*

e-mail: k.gavrilov@365.rsu.edu.ru

^б *Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

химический факультет, Москва, Россия.

e-mail: goulioukina@org.chem.msu.ru

Совершенствование дизайна и синтеза новых, доступных и эффективных фосфорсодержащих индукторов хиральности по-прежнему является актуальной задачей. Гетеродонорные лиганды, имеющие пары различных по своей природе донорных атомов, находят все более широкое применение, поскольку разные электронные и стерические параметры этих атомов являются действенными элементами стереохимического контроля в металлокомплексном катализе. Наличие двух различных донорных центров существенно облегчает оптимизацию катализатора, поскольку они оба могут быть независимо модифицированы в целях повышения каталитической результативности. Особое внимание исследователей привлекают *P,S*-бидентатные гетеродонорные лиганды, характеризующиеся различающимися электронными эффектами *P*- и *S*-донорных центров (серы – слабый σ -донор и слабый π -акцептор, тогда как фосфор проявляет хорошие как π -акцепторную, так и σ -донорную способности), разным *транс*-эффектом различных по своей природе донорных центров, различающимися стерическими требованиями этих центров (сульфидный атом серы с двумя заместителями создает меньшие пространственные затруднения, чем атом фосфора с тремя заместителями) и C_1 -симметрией. Перечисленные факторы оказывают выраженное положительное влияние на активность и стереоселективность в каталитических процессах.

Проанализирована роль *P,S*-бидентатных лигандов в важнейших реакциях асимметрического металлокомплексного катализа. В первую очередь, это *Pd*-катализируемое аллильное замещение, толерантное к разнообразным функциональным группам в структуре субстратов и оперирующее широким рядом *C*-, *N*-, *O*-, *S*- и *P*-нуклеофилов. Оно успешно применяется на ключевых стадиях синтеза ценных биологически активных соединений. Кроме того, это *Rh*- и *Ir*-катализируемое гидрирование, в котором используются дешевый молекулярный водород, небольшие количества катализаторов, соблюдается принцип экономии атомов, и которое демонстрирует постоянно возрастающее успешное применение в промышленности [1-3].



Литература

1. J. Margalef, O. Pàmies, M. A. Pericàs, M. Diéguez *Chem. Commun.*, 2020, **56**, 10795.
2. J. Margalef, M. Biosca, P. de la C. Sánchez, J. Faiges, O. Pàmies, M Diéguez *Coord. Chem. Rev.*, 2021, **446**, 214120.
3. I. V. Chuchelkin, K. N. Gavrilov, V. K. Gavrilov, S. V. Zheglov, I. D. Firsin, A. M. Perepukhov, A. V. Maximychev, N. E. Borisova, I. A. Zamilatskov, V. S. Tyurin, C. Dejoie, V. V. Chernyshev, V. S. Zimarev, N. S. Goulioukina *Organometallics*, 2021, **40**, 3645.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 19-13-00197).

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ 1,3-ТРОПОЛОНОВ НА ОСНОВЕ 2,7 ДИМЕТИЛ-4-ХЛОР-1,8-НАФТИРИДИНА

**Е.А. Гусаков^а, Ю.А. Саяпин^б, Е.В. Ветрова^а, Е.А. Лукбанова^в, И.О. Тупаева^а,
Т.А. Красникова^а, А.А. Колодина^а, В.И. Минкин^а**

^аНаучно-исследовательский институт физической и органической химии, Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия.

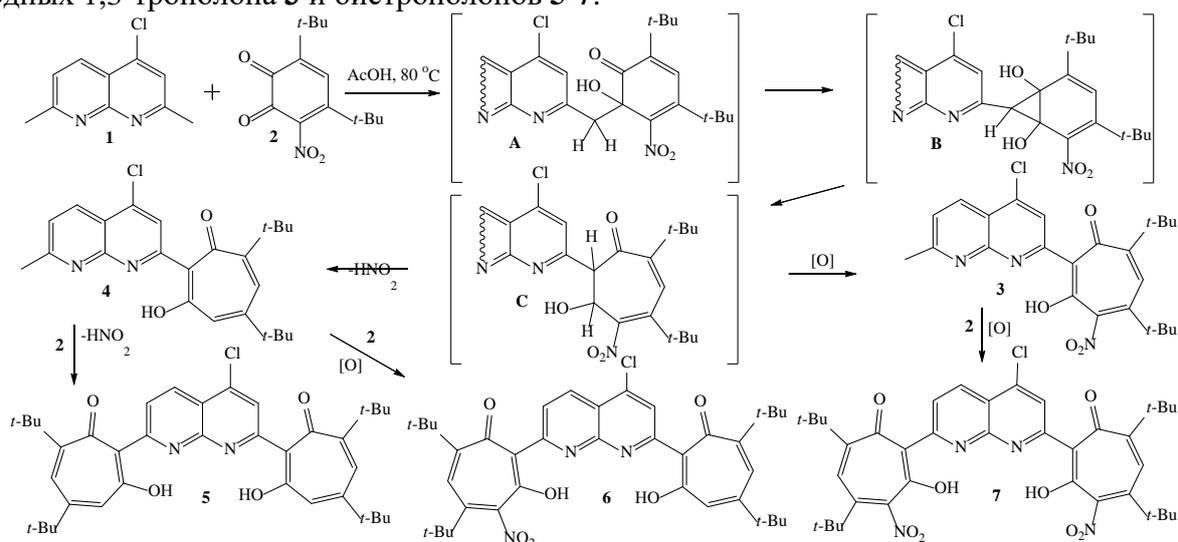
e-mail: egusakov@sfnu.ru

^бФедеральный исследовательский центр «Южный научный центр Российской академии наук», Ростов-на-Дону, Россия.

^вНациональный медицинский исследовательский центр онкологии, Ростов-на-Дону, Россия.

Высокую биологическую активность тропоноидов обуславливает наличие фармакофорного центра, в основе которого лежит семичленная карбоциклическая система [1,2]. Учитывая высокую биологическую активность тропонов, разработка методов синтеза производных этой системы является актуальной задачей. Один из эффективных подходов к синтезу 2-гетарилзамещенных 1,3-трополона основан на реакции расширения о-хинонового цикла при взаимодействии замещенных 1,2-бензохинонов с 2-метилазотистыми гетероциклами [3].

С целью расширения синтетических возможностей данного подхода и введения дополнительного трополонового цикла впервые было исследовано взаимодействие 2,7-диметил-4-хлор-1,8-нафтиридина с 4,6-ди(*трет*-бутил)-3-нитро-1,2-бензохиноном, приводящее к образованию производных 1,3-трополона **3** и бистрополонов **5-7**.



Строение полученных соединений **3,5-7** установлено физико-химическими методами двумерной гетероядерной ЯМР ¹H, ¹³C, ¹⁵N, COSY, HMQC и HMBC; ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии. Структуры бистрополонов **5** и **7** установлены методом РСА. Изучены спектрально-люминесцентные свойства синтезированных соединений в растворах, а также для твердого состояния. Методом МТТ-теста исследован цитотоксический эффект *in vitro* бистрополона **7** в отношении клеточных линий А549, Н1299, НТ29, СТ26 и В16F10.

Литература

1. O.I. Kit, V.I. Minkin, E.A. Lukbanova et al. *Bull. Sib. Med.*, 2022, **21**, 6.
2. E.A. Gusakov, I.A. Topchu, A.M. Mazitova et al. *RSC Adv.*, 2021, **11**, 4555.
3. Y.A. Sayarin, I.O. Tupaeva, A.A. Kolodina et al. *Beilstein J. Org. Chem.*, 2015, **11**, 2179.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-10300, <https://rscf.ru/project/21-73-10300/>, в Южном федеральном университете.

СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ БОРОДИПИРРОМЕТЕНОВ СОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ЛИБО АРОИЛЬНЫЕ ФРАГМЕНТЫ

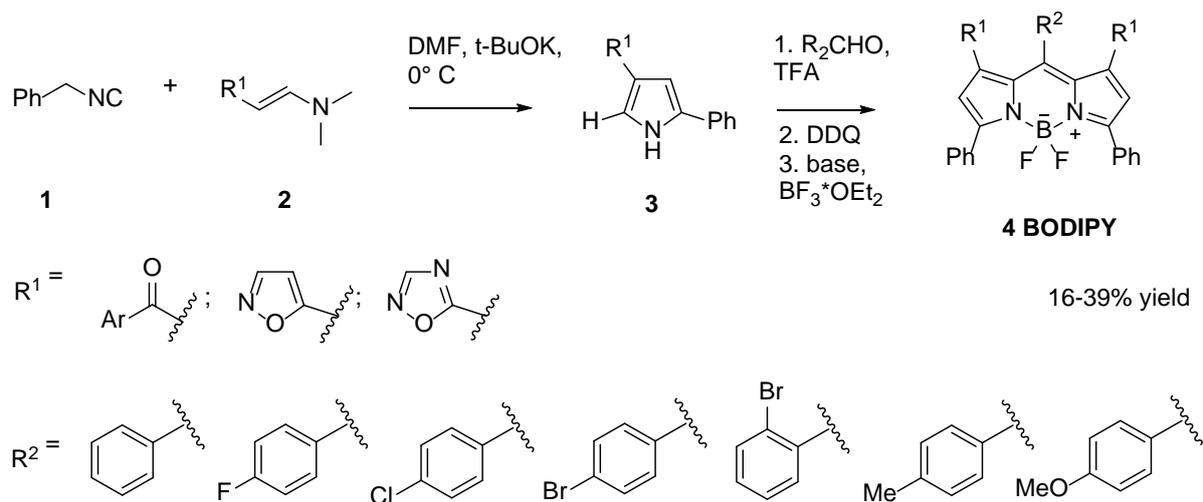
Ефимов И.В.^а, Матвеева М.Д.^б, Воскресенский Л.Г.^а

^аРоссийский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы,
Москва, Россия.

^бИнститут нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук,
Москва, Россия.

e-mail: ilya.efimov00@gmail.com

В докладе представлена стратегия синтеза борондипиррометенов, содержащих 1,2,4-оксадиазольные, изоксазольные или ароильные заместители. Ранее нами был разработан новый метод синтеза NH-незамещенных пирролов со свободным альфа-положением [1]. Полученные пирролы **3** были использованы в синтезе новых BODIPY **4**. Изучение фотофизических свойств полученных соединений показало, что максимум поглощения находится в области 580 нм, максимум испускания – в области 630 нм. Кроме того, показано, что введение электронодонорных заместителей в фенильное кольцо в мезо-положении BODIPY значительно снижает квантовый выход флуоресценции (QY) (до 12%). В то же время введение акцепторного заместителя увеличивает QY до 96% [2-4].



Литература

1. I.V. Efimov, M.D. Matveeva, R. Luque, V.A. Bakulev, L.G. Voskressensky, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 9, 1108-1113.
2. M.D. Matveeva, D.I. Zhilyaev, A.R. Miftyakhova, P. Chulkin, P. Janasik, L.G. Voskressensky, G. Talarico and I.V. Efimov, *New J. Chem.*, 2022, **46**, 5725-5729.
3. I.V. Efimov, A.R. Miftyakhova, M.D. Matveeva, D.I. Zhilyaev, P. Czulkin, P. Janasik, G. Talarico and L.G. Voskressensky, *New J. Chem.*, **2022**, 46, 19291-19300.
4. M. D. Matveeva, T. Y. Zhelezнова, A. S. Kostyuchenko, A. R. Miftyakhova, D. I. Zhilyaev, L. G. Voskressensky, G. Talarico, I. V. Efimov, *ChemistrySelect* 2023, 8, e202204465.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-33- 60036 и № 21-33-70029), а также при поддержке Программы стратегического академического лидерства РУДН.

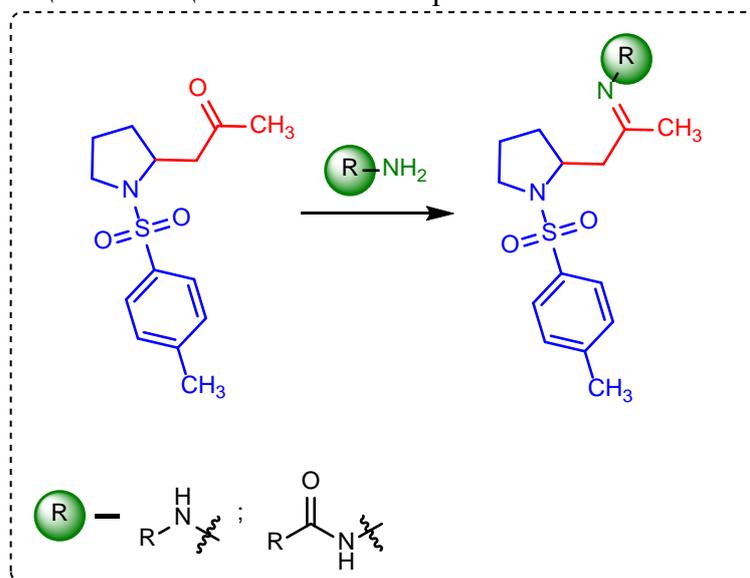
НОВЫЕ ГИДРАЗОНЫ, СОДЕРЖАЩИЕ В СТРУКТУРЕ ПИРРОЛИДИНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

Залалтдинова А.В., Садыкова Ю.М., Бурилов А.Р., Газизов А.С.^а

^а ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН,
Казань, Россия.
e-mail: azalaltdinova@mail.ru

Производные пирролидина являются одним из наиболее важных и широко распространенных классов гетероциклических соединений. Следует особо отметить, что производные пирролидина представляют интерес не только с точки зрения их потенциальной биологической активности и/или комплексообразующей способности. Наличие в них карбонильной группы открывает широчайшие синтетические возможности.

Нами разработан подход к синтезу ранее неизвестных производных пирролидина, имеющих в своём составе терминальную карбонильную группу [1]. Модификация полученных производных пирролидина, осуществляемая с участием их карбонильной группы, привела к новым не описанным ранее гидразонам обладающим потенциальной антимикробной активностью и цитотоксичностью.



Структура и состав полученных соединений подтверждены методами спектроскопии ЯМР ¹³C, ¹H, ³¹P, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (MALDI TOF) и рентгеноструктурного анализа.

Литература

1. R.A. Turmanov, A.V. Smolobochkin, A.S. Gazizov, T.S. Rizbayeva, D.D. Zapytkin, J.K. Voronina, A.D. Voloshina, V.V. Syakaev, A.V. Kurenkov, A.R. Burilov, Pudovik M.A. *Org. Biomol. Chem.*, 2022, **20**, 7105.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 21-13-00022).

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ХИРАЛЬНОЙ ДИСКРИМИНАЦИИ В НЕОГРАНИЧЕННОМ ТВЕРДОМ РАСТВОРЕ ЭНАНТИОМЕРОВ: ПАРА-ПРОПОКСИФЕНИЛОВЫЙ ЭФИР ГЛИЦЕРИНА

Захарычев Д.В.^а, Герасимова Д.П.^а, Файзуллин Р.Р.^а

^а*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия.*

e-mail: dmzakhar@gmail.com

В контексте органического синтеза кристаллизация хиральных соединений занимает особое место с точки зрения как научного интереса, так и практического применения благодаря феномену спонтанного разделения при кристаллизации, позволяющему получать энантиоочищенные вещества наиболее простым и дешевыми способом. Понимание природы движущих сил, управляющих этим процессом, может позволить конструировать молекулы практически значимых хиральных веществ, обладающие таким свойством, либо строить путь их синтеза таким образом, чтобы этим свойством обладало какое-либо вещество-прекурсор.

При выпадении кристаллов индивидуальных стереомеров либо рацемических соединений реализуются предельные случаи хиральной дискриминации, гомохиральная и гетерохиральная стереоспецифичность, в то время как твердые растворы демонстрируют все промежуточные случаи селективности, включая её полное отсутствие для идеальных твердых растворов [1]. Соответственно твердые растворы позволяют наблюдать как «включается» и действует механизм хирального молекулярного распознавания в кристаллической фазе, а также выделять и анализировать структурные и энергетические факторы, ответственные за этот эффект, что привлекательно для раскрытия связи «структура-свойство».

На примере неограниченного твердого раствора энантиомеров пара-пропоксифенилового эфира глицерина [2] нам удалось обнаружить и измерить хиральную дискриминацию в твердой фазе на основании серии экспериментов по сопоставлению состава насыщенных растворов над твердой фазой с составом самой твердой фазы. Показано, что для твердых растворов хиральная дискриминация может быть количественно оценена через разность энергий молекул двух энантиомеров во внутрикристаллическом окружении. Для изучаемой системы в области составов $x > 0.8$ эта величина составляет -1.2 кДж моль⁻¹ [3]. Представленные результаты демонстрируют, что за внешне близким к идеальному поведению твердых растворов энантиомеров могут скрываться существенные эффекты хиральной дискриминации в твердой фазе. Данные о растворимости твердых растворов и энантиомерном составе насыщенных растворов позволяют получить прямую термодинамическую информацию, определяющую поведение подобных систем в ходе кристаллизации, что может быть значимо для выбора тактики энантиомерного обогащения веществ, кристаллизующихся в виде твердых растворов.

Литература

1. C. Brandel, S. Petit, Y. Cartigny, G. Coquerel. *Curr. Pharm. Des.*, 2016, **22**, 4929.
2. R.R. Fayzullin, D.V. Zakharychev, A.T. Gubaidullin, O.A. Antonovich, D.B. Krivolapov, Z.A. Bredikhina, A.A. Bredikhin. *Cryst. Growth Des.*, 2016, **17**, 271.
3. D.V. Zakharychev, D.P. Gerasimova, R.R. Fayzullin *J Struct Chem.*, 2023, **64**, 216.

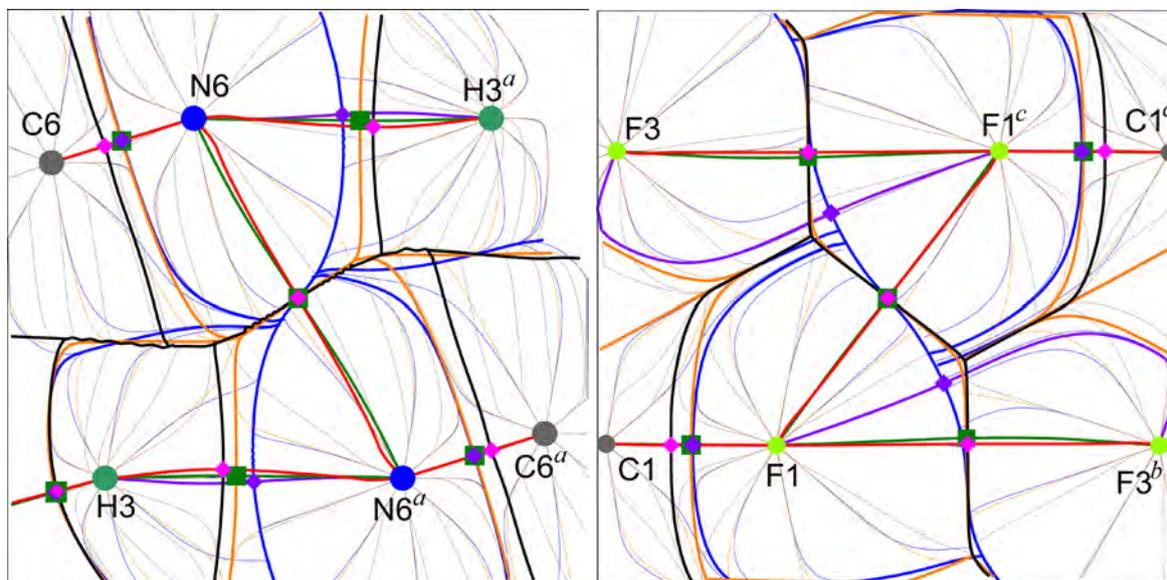
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 22-23-01152).

НЕТРИВИАЛЬНЫЕ ПУТИ МЕЖАТОМНОГО ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В КРИСТАЛЛАХ НЕКОТОРЫХ ФТОРЗАМЕЩЕННЫХ 7,7,8,8-ТЕТРАЦИАНОХИНОДИМЕТАНОВ

Ившин К.А.^а, Файзуллин Р.Р.^а

^а *Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова
ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия.
e-mail: kamil.ivshin@yandex.ru*

В работе проведено детальное рассмотрение путей реализации межатомного переноса заряда и описаны внутри- и межмолекулярные нековалентные взаимодействия в кристаллах F₂TCNQ и F₄TCNQ с плоским супрамолекулярным мотивом в контексте силового подхода. Показана роль участвующих атомов как доноров и акцепторов электронной плотности. Так, в кристалле F₂TCNQ атомы азота выступают как в роли окьюпаеров электронов в гетероатомных контактах, например, водородных связях. Интересно, что в кристалле F₄TCNQ атомы фтора выступают в роли одновременно контрибьютора и окьюпаера электронной плотности в рамках одного нековалентного взаимодействия F...F. Обнаружено, что весомый вклад в перенос заряда вносят атомы молекул из параллельных слоев.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 21-73-10191).

ГТФ СВЯЗЫВАЮЩИЙ ФАКТОР YSXС ИЗ STAPHYLOCOCCUS AUREUS: ДЕТАЛИ ПОЛУЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ МЕТОДОМ РСА НА «ДОМАШНЕМ» ДИФРАКТОМЕТРЕ

Исламов Д. Р., Биктимиров А. Д., Валидов Ш. З., Юсупов М. М., Усачев К. С.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
e-mail: daut1989@mail.ru

Тревожный рост числа новых устойчивых к антибиотикам штаммов патогенных бактерий создает необходимость в разработке более эффективных антибактериальных препаратов для терапевтического использования [1]. Одной из таких бактерий является *Staphylococcus aureus* – возбудитель широкого спектра инфекционных заболеваний. Определение геномной последовательности ряда патогенных микроорганизмов [2] открыло возможности для разработки новых высокоселективных соединений, блокирующих функциональную активность белков, которые являются существенными для выживания клетки. Именно поэтому изучение структуры белков является одним из значимых направлений борьбы с патогенными микроорганизмами.

С этой целью, в качестве объекта исследований был выбран ГТФ связывающий белковый фактор YsxС из патогенной бактерии *Staphylococcus aureus*. В работе [3] для бактерии *Bacillus subtilis* было показано, что делеция гена целевого белка приводит к потере шести белков в составе большой субъединицы рибосомы. Эта функциональная особенность указывает на значимость белка YsxС в процессе биосинтеза и обуславливает актуальность его структурных исследований.

В рамках данной работы была создана плазмидная конструкция с геном целевого белка. Подобраны условия экспрессии в бактериальной системе *Escherichia coli*, а также оптимизированы буферные условия для этапов очистки белка методами аффинной хроматографии и гель-фильтрации. Методом малоуглового рентгеновского рассеивания была получена электронная плотность, наблюдаемый вид которой указывает на то, что белковая молекула в растворе находится в форме мономера. Методом диффузии водяных паров в висячей капле получены монокристаллы белка YsxС из *S. aureus*, для которых был произведен сбор дифракционных данных с разрешением 3 Å. Оптимизация условий кристаллизации и криопротекции позволила улучшить разрешение до 2 Å. Таким образом определена пространственная группа кристалла $P3_22_1$ и параметры элементарной ячейки: $a = 55.942 \text{ \AA}$, $b = 55.942 \text{ \AA}$, $c = 107.112 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90$, $\gamma = 120^\circ$.

Литература

1. H. Chambers, F. Deleo. *Nat Rev Microbiol.* 2009, **7**, 629-641.
2. S. Cole, R. Brosch, J. Parkhill, *et al. Nature* 1998, **393**, 537–544.
3. X. Ni, J. Davis *et al. Nucleic Acids Res.* 2016, **17**, 8442-55.

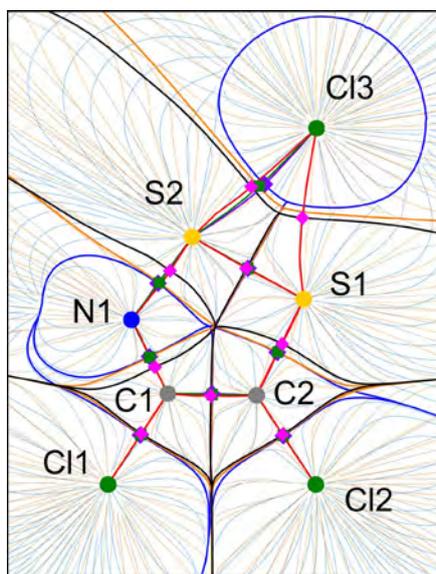
Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-74-20034).

ПОВЕДЕНИЕ ПЛОТНОСТЕЙ СИЛ КИНЕТИЧЕСКОЙ И СТАТИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ В КРИСТАЛЛАХ С ВОДОРОДНЫМИ, ГАЛОГЕННЫМИ, ХАЛЬКОГЕННЫМИ И ТЕТРЕЛЬНЫМИ СВЯЗЯМИ

Карташов С.В.,^a Сайфина А.Ф.,^a Штейнгольц С.А.,^a Файзуллин Р.Р.^a

^a *Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова
ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия.
e-mail: ddytoofoggy@gmail.com*

В работе проведен анализ нековалентных взаимодействий в кристаллах N-оксида пиколиновой кислоты, метимазола и соли Апделя (см. рисунок) в контексте силового подхода. Для исследования привлекались данные по экспериментальному распределению электронной плотности в кристаллах указанных соединений. Обнаружено, что ρ -бассейн более электроотрицательного атома захватывает часть электронов соседнего φ_{es} -бассейна электроположительного атома, что указывает на перенос электрона. Зазор между ρ - и φ_k -границами в случае ковалентных связей осуществляется практически для всего объема перенесенных электронов, содержащегося в зазоре между ρ - и φ_{es} -бассейнами. Для нековалентных взаимодействий φ_k -граница уже имеет тренд оказаться ближе к ρ -границе. Однако для классической водородной связи и других прочных «-огеновых» взаимодействий φ_k -граница приближается к φ_{es} -границе, так что расположение поверхностей нулевого потока атомного и потенциального бассейнов начинает напоминать очень полярную ковалентную связь. В то же время заметный зазор между φ_{es} - и φ_k -границами все еще присутствует не только на периферии, но и вдоль ρ - и φ -путей. Другими словами, более прочная «-огеновая» связь сопровождается более глубоким проникновением φ_k -псевдоатома донора электронов в ρ -атом акцептора электронов.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 21-73-10191).

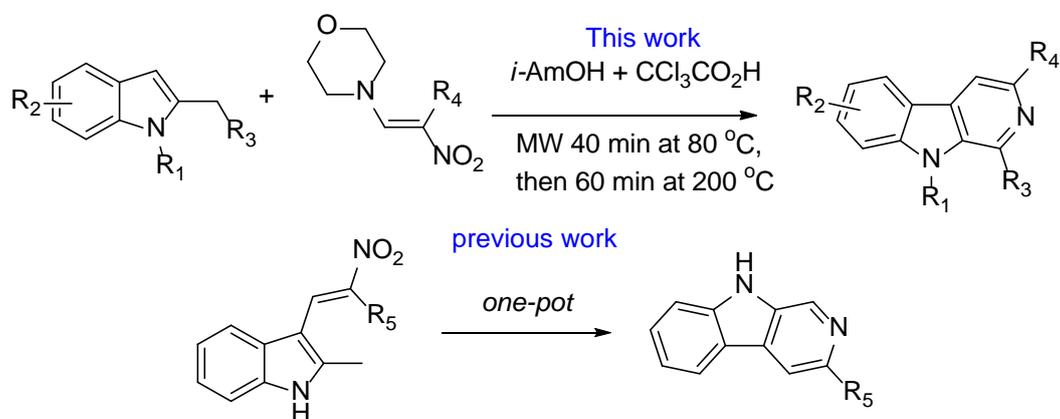
ОДНОРЕАКТОРНЫЙ МИКРОВОЛНОВОЙ СИНТЕЗ β -КАРБОЛИНОВ ИЗ 2-ЗАМЕЩЕННЫХ ИНДОЛОВ

Кирилов Н.К., Арутюнов Н.А., Аксенов Д.А., Аксенова И.В., Аксенов А.В.

Северо-Кавказский федеральный университет, 355017, Ставрополь
Пушкина ул. 1, Россия.
e-mail: lyncheron@gmail.com

Нами был модифицирован необычный подход к синтезу β -карболинов, разработанный нами ранее [1]. Он включает электроциклическую циклизацию с помощью микроволнового излучения продукта Михаэля, полученного в реакции 2-метилиндола с 4-(2-нитровинил)морфолином в присутствии трихлор(фтор)уксусной кислоты. Данный подход позволяет обеспечить эффективный доступ к β -карболинам, в том числе нескольким натуральным продуктам, алкалоидам норгарман, гарман и эудистомин.

Данное исследование расширяет наше представление о возможных путях синтеза подобных гетероциклических структур, полученные соединения являются потенциально биологически активными.



Литература

1. Aksenov N. A. et al. Nitrovinylindoles as Heterotrienes: Electrocyclic Cyclization En Route to β -Carbolines: Total Synthesis of Alkaloids Norharmane, Harmane, and Eudistomin N // Org. Let. – 2022. – Т. 24. – №. 39. – С. 7062-7066.

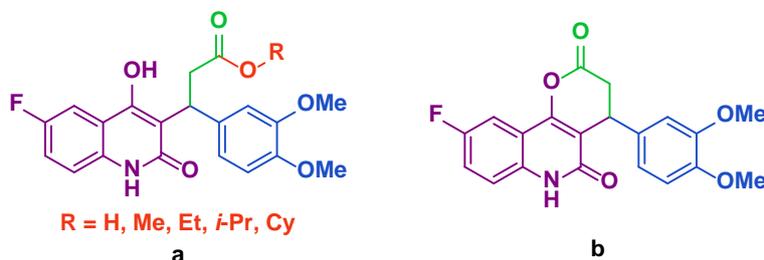
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 22-23-00159).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МУЛЬТИКОМПОНЕНТНЫХ РЕАКЦИЙ В СИНТЕЗЕ ПРОИЗВОДНЫХ 4-ГИДРОКСИ-6-ФТОРХИНОЛИН-2(1H)-ОНА, ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ АГЕНТОВ

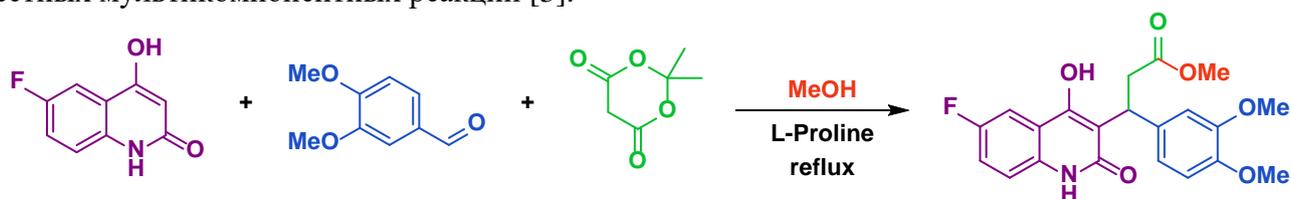
Колмаков И.Г., Шарковская К.И., Гришин Д.А., Белоглазкина Е.К.

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия.
e-mail: ikolvilya@outlook.com*

В настоящее время существует необходимость в новых эффективных антибактериальных препаратах из-за появления у бактерий резистентности к уже имеющимся классам антибиотиков. В результате антибактериального скрининга получен ряд структур (**a**), основа которых – 4-гидрокси-6-фторхинолин-2(1H)-он, чьи производные проявляют широкий спектр фармакологических свойств, в том числе антибактериальных [1]. Предполагается, что вещества, обладающие данным структурным мотивом, также могут проявлять антибактериальную активность. Наличие атома фтора в шестом положении гетероциклического остова обусловлено тем, что соединения с подобными структурными фрагментами, прежде всего фторхинолоны, продемонстрировали значительные фармакологические свойства [2].



Разработаны подходы к получению целевых структур из коммерчески доступных реагентов. На данный момент завершён этап синтеза серии соединений. Структура и состав образцов подтверждаются методами ЯМР-спектроскопии на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{19}F и HRMS и LCMS, изучается биологическая активность полученных веществ. Стоит отметить, что синтез целевых структур осуществлялся посредством *one-pot* четырёхкомпонентной реакции, разработанной на основе уже известных мультикомпонентных реакций [3].



Направленно синтезирован внутримолекулярный циклический эфир (**b**). Иногда эта структура побочно образуется в ходе четырёхкомпонентной реакции, однако довольно тривиальными методами – гидролизом и переэтерификацией может быть преобразована в одно из целевых соединений.

Литература

1. Abdou M.M. Arabian Journal of Chemistry. Elsevier B.V., 2017. Vol. **10**. P. S3324–S3337.
2. Ferretti M.D., Neto A.T., Morel A.F., Kaufman T.S., Larghi E.L. Eur J Med Chem. Elsevier Masson SAS, 2014. Vol. **81**. P. 253–266.
3. Du B.X., Li Y.L., Lin W., Hu M.H., Huang Z. Bin, Shib D.Q. J Chem Res. Science Reviews 2000 Ltd, 2013. Vol. **37**, № 2. P. 95–98.

**СТАТЬИ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ НА СТРАНИЦАХ ЖУРНАЛА
«ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК. СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ»
(RUSSIAN CHEMICAL BULLETIN) В 2022—2023 гг**

Г. Н. Коннова

*Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского Российской академии наук,
Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинский просп., 47.
E-mail: izvan@ioc.ac.ru*

Приведены сведения о журнале и о статьях, опубликованных в журнале в 2022—2023 гг. по следующим направлениям: синтез аналогов и производных природных соединений, их биологическая активность, направленный синтез, модификация, физико-химические и структурные исследования и биологическая активность биополимеров.

Ключевые слова: *издательская деятельность, органическая химия.*

В журнале публикуются обзоры, аналитические и исследовательские статьи, а также краткие сообщения. Тематика журнала охватывает все направления химической науки и смежных областей, в том числе органическую химию, химию гетероциклических соединений, химию природных соединений и их аналогов, биополимеров, медицинскую химию и химию материалов, современные каталитические и физико-химические методы синтеза. Так, в 2022—2023 гг. в журнале были опубликованы статьи по следующим направлениям:

развитие методологии современного органического синтеза (см., например, 2022 г., № 1: 6, 126; № 2: 350, 412; № 3: 464, 479; № 4: 740; № 5, 885; № 6: 1123, 1143, 1224, 1257, 1278; № 7: 1514; № 8: 1784, 1818, 1826; № 9: 1981, 2006, 2012, 2016, 2021, 2024; № 10: 2149, 2224; № 11: 2335, 2431, 2441; № 12: 2685, 2720, 2740; 2023 г., № 1: 42, 61, 103; № 2: 425; № 3: 681, 689, 785; № 4: 948, 955, 960, 966, 1012, 1083, 1088; № 5: 1161, 1178, 1203, 1219, 1259;

совершенствование методов исследования механизмов органических реакций (см., например, 2022 г., № 10: 2142; № 12: 2561, 2595; 2023 г. № 1: 42; № 2: 200; № 3: 617; № 4: 838; № 5: 1122, 1139, 1166, 1186, 1262;

углубление знаний в области применения стереохимии (см., например, 2022 г., № 8: 1729; № 12: 2636; 2023 г., № 1: 42);

развитие новых методов циклоприсоединения в органическом синтезе (см., например, 2022 г., № 3: 484, 580; № 4: 620; № 5: 878, 1027; № 8: 1830; № 9: 2012; № 10: 2224; № 11: 2451, 2460; 2023 г., № 1: 130; № 4: 925, 932, 1059);

реакции кросс-сочетания в органическом синтезе (см., например, 2022 г., № 1: 59, 169; № 5: 940; № 8: 1656; № 9: 1949; 2023 г., № 2: 404; № 4: 838, 939, 1023; № 5: 1247, 1251);

направленный поиск молекул с биологической активностью (см., например, 2022 г., № 3: 572; № 5: 1050; № 8: 1801, 1806; № 10: 2199; № 11: 2375, 2383, 2395, 2404, 2416, 2426; № 12: 2751; 2023 г., № 1: 248, 263; № 3: 724; № 4: 1029, 1046, 1075);

новые методы создания органических материалов (см., например, 2022 г., № 2: 267, 389; № 3: 531; № 4: 777; № 6: 1085; № 8: 1750, 1777; № 9: 1987; № 11: 2460, 2467, 2525; 2023 г., № 1: 20; № 2: 527; № 3: 602, 651, 669, 697, 715, 740, 764; № 4: 979, 997; № 5: 1130, 1171, 1192, 1225, 1240, 1274, 1279);

новые молекулы и лиганды для радиофармацевтики: (см., например, 2022 г., № 1: 91; № 2: 399; № 3: 415);

органическая химия фтора (см., например, 2022 г., № 1: 1, 158; № 3: 508; № 6: 1309; № 7: 1321, 1464, 1474; № 8: 1670, 1687; № 9: 1998; № 10: 2187, 2224; № 12: 2754; 2023 г., № 3: 664, 706; № 4: 972, 1036).

СИНТЕЗ НОВЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ АЗАКУМАРИН-3-КАРБОКСАМИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ТЕРМИНАЛЬНУЮ ХЛОРМЕТИЛЬНУЮ ГРУППУ

**Кузнецова Е.А.^а, Ходер М.А.^б, Трифонов А.В.^а, Багаутдинова Р.Х.^а, Кибардина Л.К.^а,
Волошина А.Д.^а, Газизов А.С.^а, Бурилов А.Р.^а, Пудовик М.А.^а**

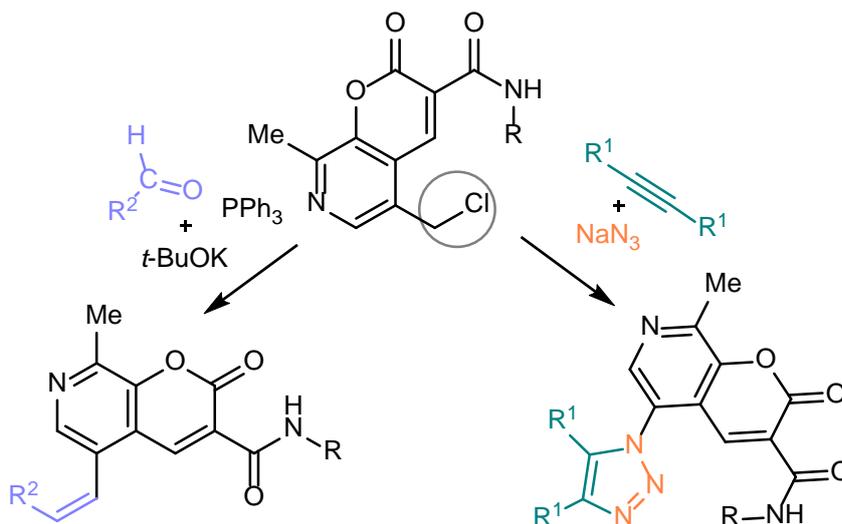
^а *Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, 420029, Россия, Казань, Академика Арбузова, д. 8*

^б *Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008, Россия, Казань, Кремлевская, д.18, корп. 1*

e-mail: lizaveta1406@icloud.com

Введение новых структурных фрагментов в молекулу, известную своей биологической активностью – прием, который широко применяется в современной органической химии. Анализ лекарственных средств показывает, что основную массу среди них составляют гетероциклические соединения. Особое место занимают вещества, содержащие кумариновый или азакумариновый фрагменты.

В настоящей работе собраны результаты наших исследований, направленных на разработку метода синтеза новых гетероциклических структур на основе азакумаринов-3-карбоксамидов, содержащих терминальную хлорметильную группу.



*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-13-00022,
<https://rscf.ru/project/21-13-00022/>*

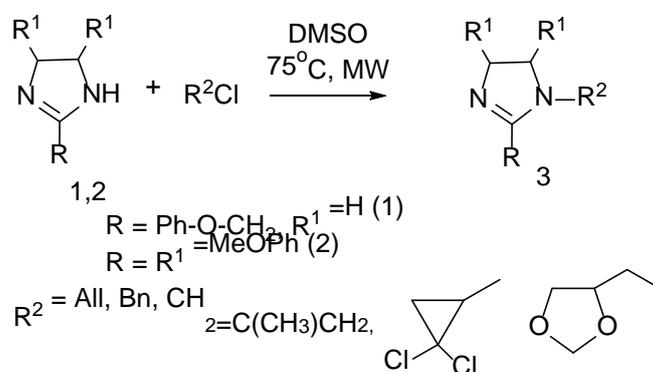
СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ МОНО- И ТРИЗАМЕЩЕННЫХ ИМИДАЗОЛИНОВ

Кулешина Г.З., Борисова Ю.Г., Раскильдина Г.З., Злотский С.С., Султанова Р.М.

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
Уфа, Россия.
e-mail: guzel.kuleshina@yandex.ru

Имидазолины относятся к важному классу термически стабильных азотсодержащих гетероциклических соединений. С одной стороны, фрагмент имидазолина часто встречается в биологически активных веществах, в том числе в уже имеющихся на рынке лекарственных препаратах [1]. Не менее интересным, является применение замещенных имидазолинов в качестве ингибиторов коррозии, компонентов моющих средств, основы неполярных растворителей для гидрофобизации древесины, бетона, металла, смягчителей и антистатиков тканей [2].

В настоящей работе осуществлено *NH*-алкилирование в условиях МВИ моно- и тризамещенных имидазолинов [3,4] промышленно доступными алкилгалогенидами (2-хлорметил-гемдихлорциклопропаном, метиллихлоридом, 4-бромэтил-1,3-диоксоланом, хлористым аллилом, хлористым бензилом) с целью синтеза третичных аминов, содержащих функциональные группы.



При проведении предварительной оценки биологической активности (*in vitro*) синтезированных соединений обнаружена различная степень выраженности антиокислительной, антикоагуляционной и антиагрегационной активности.

Литература

1. M. S. A. Mehedi, J. J. Tere, *Adv. Synth. Catal.* 2020, **362**, 4189
- 2 D. Vajpai, V. K. Tyagi, *Journal of Oleo Science.* 2006, 55, 319.
3. D.R. Bazanov, N.V. Pervushin, V.Yu. Savitskaya, L.V. Anikina, M.V. Proskurnina, N.A. Lozinskaya, G.S. Kopeina. *Bioorg. and Med. Chem. Let.*, 2019, **29**, 2364.
4. Р.М. Султанова, Н.С. Хуснутдинова, Ю.Г. Борисова, Г.З. Раскильдина, С.А. Мещерякова, А.В.Самородов, С.С. Злотский, Изв. АН. Сер. Хим., 2023, **72** (в печати).

«Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России в сфере научной деятельности, номер для публикаций FEUR — 2022-0007 «Нефтехимические реагенты, масла и материалы для теплоэнергетики».

ПРОЦЕСС ОКИНИЛИРОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ КЕТОНОВ В КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ $Zn(OTf)_2$ -TBAF·3H₂O

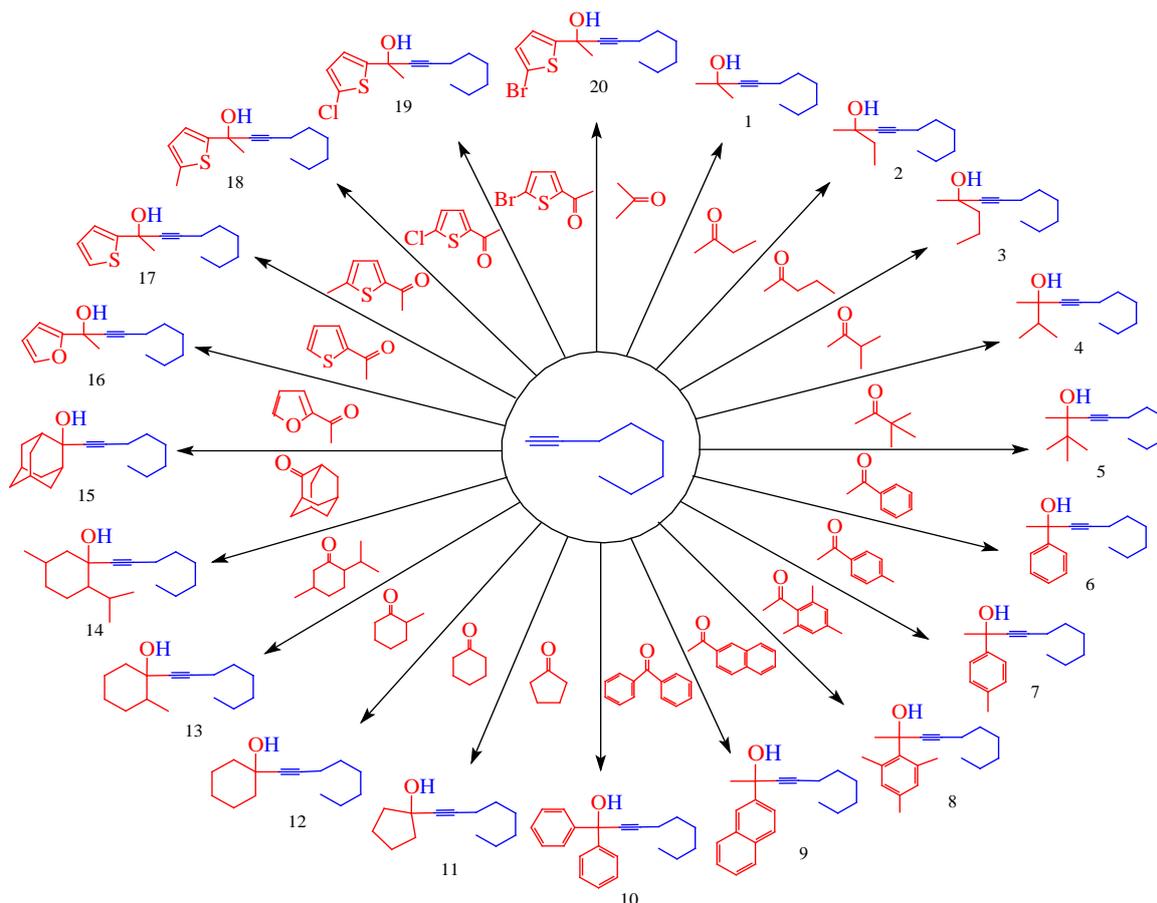
Кушбаков Ф.З., Отамухамедова Г.К., Зиядуллаев О.Э., Буриев Ф.Х.

Чирчикский государственный педагогический университет, Чирчик, Узбекистан

e-mail: guzal020003@yandex.ru

Ацетиленовые спирты являются ценными строительными агентами в производстве антибиотиков [1], пигментов [2], растворителей [3], ингибиторов, биоцидов и полимеров [4].

В данной работе изучен синтез ацетиленовых спиртов на основе процесса алкинилирования алифатических, ароматических, циклических и гетероциклических кетонов с карбонильной группой в молекуле с использованием комплексной каталитической системы $Zn(OTf)_2$ -TBAF·3H₂O.



Проанализировано строение молекулы кетона, объем алифатических, ароматических, циклических и гетероциклических радикалов, присоединенных к группе $>C=O$ и их влияние на ход реакции, на основании полученных результатов разработан ряд реакционной активности кетонов.

Литература

1. Halkina T., Henderson J., *Journal of Medicinal Chemistry*. **2021**, 64, pp. 6358-6380.
2. J.Ying, C.Zhou *Organic and Biomolecular Chemistry*. **2018**, 16, pp. 1065-1067.
3. Kultayev K.K., *Galaxy International Research Journal*. **2021**, 9, pp.53-57.
4. Ziyadullaev O., *Österreichisches Multiscience Journal*. **2020**, 28, pp. 11-19.

ИНДУЦИРОВАННЫЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЕ ТРАНСФОРМАЦИИ ХИРАЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ: РОЛЬ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИНТОНОВ

Лодочникова О.А.^а, Герасимова Д.П.^а, Французова Л.В.^а

^а *Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия.
e-mail: olga@iopc.ru*

Исследована взаимосвязь конфигурационной лабильности атомов азота и серы в составе –N(H)–SO₂– группировки в ряду циклических сульфонамидов. Выявлена способность соединений указанной серии кристаллизоваться в виде различных диастереомеров по атому азота, при этом относительная конфигурация атома азота определяет относительную супрамолекулярную конфигурацию вновь сформированного хирального атома серы. Представлена стереохимическая трансформация, названная нами «двойной индуцированной кристаллизацией диастереомеризацией»[1].

Установлена тенденция энантиоцистого ментанилсульфона кристаллизоваться с двумя независимыми молекулами в ячейке, геометрия которых имеет полное подобие в части молекулы, несущей хиральные центры, и имеет существенное расхождение в части, содержащей прохиральные группы – сульфонильную и метиленовые. Конформационные подвижки прохиральной части независимых молекул обеспечивают формирование псевдоцентросимметричного вторичного упаковочного мотива в хиральном кристалле[2].

Рассмотрена супрамолекулярная организация кристаллов двух производных семейства BODIPY, различающихся заместителем в мезо-положении индаценового ядра. Отмечен факт перенесения устойчивого димерного мотива из рацемического кристалла в хиральный, ценой которого является формирование двух супрамолекулярных диастереомеров в последнем случае[3].

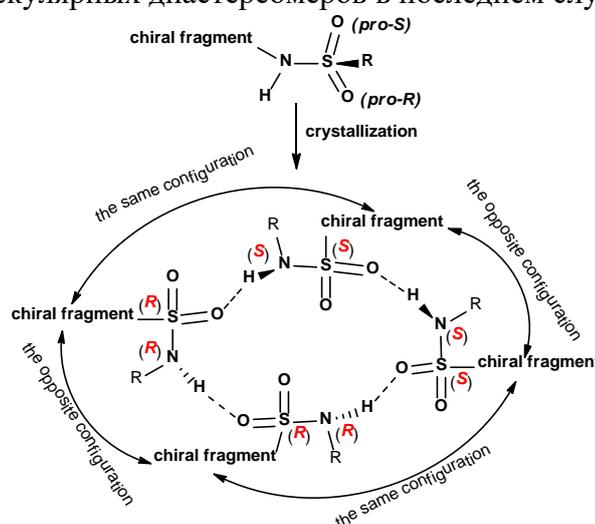


Схема «двойной индуцированной кристаллизацией диастереомеризации»[1].

Литература

1. О.А. Лодочникова, Д.П. Герасимова, В.В. Пlemenkov *Chirality*, 2021, **33**, 409.
2. Д.П. Герасимова, И.Р. Гильфанов, Р.С. Павельев, Л.Е. Никитина, О.А. Лодочникова *Журн. структ. химии*, 2023, **64**, 104593.
3. Л.В. Французова, Д.П. Герасимова, О.А. Лодочникова *Лодочникова Журн. структ. химии*, 2022, **63**, 102362.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 22-13-00284).

СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ АЛЮМИНИЯ НА ОСНОВЕ ЛИГАНДОВ ONO И SNS ТИПА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ В РЕАКЦИЯХ ROP

Лыков А.В.^а, Серова В.А.^а

^а*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
e-mail: artem.lykov@chemistry.msu.ru*

В последнее время активно исследуются реакции полимеризации циклических сложных эфиров. Синтезированные в ходе этого процесса полимеры относятся к типу биоразлагаемых полимеров, которые уже сейчас активно применяются в медицине, в производстве экологически чистых упаковок и т.д. Получают данные материалы с помощью полимеризации с раскрытием цикла (*ring opening polymerization* - ROP). [1]

Важную роль в исследовании ROP играет класс соединений непереходных элементов – комплексы алюминия. Лиганды для таких комплексов, чаще всего, содержат гетероатомы, способные стабилизировать атом металла. Среди подобных соединений наиболее изучены производные на основе азота и кислорода [2,3], их тяжелые аналоги, в частности производные серы, изучены гораздо меньше.

Структура лиганда оказывает решающее влияние на активность комплексов в ROP, а, следовательно, и на свойства получаемых полимеров. Увеличение стерических затруднений обычно приводит к фиксации мономерной формы комплекса, которая проявляет более высокую активность из-за большей доступности каталитического центра для контакта с органическим мономером. Избыточная стерическая нагруженность лиганда, наоборот, может вести к понижению активности комплекса в ROP. Поэтому актуальным становится изучение влияния строения лиганда на активность комплекса и геометрию его координационного полиэдра.

Целью данной работы является получение алюминиевых комплексов на основе лигандов ONO и SNS типа с дальнейшим исследованием их каталитической активности в ROP циклических сложных эфиров.

Нами был проведен синтез комплексов алюминия на основе лигандов ONO и SNS типа с варьированием заместителей в ароматическом кольце. Полученные комплексы были охарактеризованы методами ЯМР ¹H и ¹³C, а также методом PCA.

Каталитическая активность комплексов была исследована в реакциях полимеризации с раскрытием цикла ε-капролактона, L-лактида, *rac*-лактида, а также в реакции сополимеризации данных мономеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-13-00391).

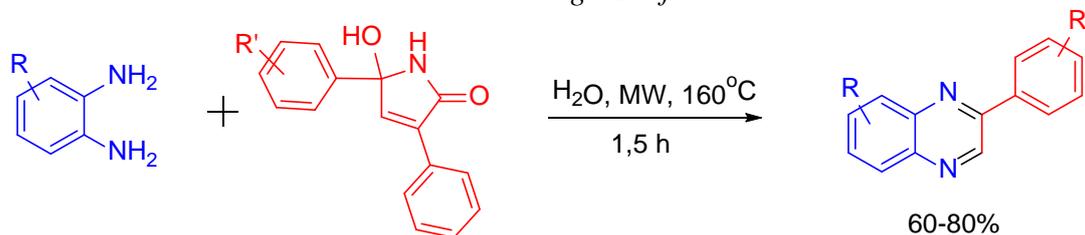
Литература

1. Asghari, F., Samiei, M., Adibkia, K., Akbarzadeh, A., and Davaran, S. Biodegradable and biocompatible polymers for tissue engineering application: a review // *Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology*. 2017, №45(2), p. 185–192.
2. Kaler, S., McKeown, P., Ward, B.D., and Jones, M.D. Aluminium(III) and zinc(II) complexes of azobenzene-containing ligands for ring-opening polymerisation of ε-caprolactone and *rac*-lactide // *Inorg. Chem. Front.* 2021, №8, p. 711-719.
3. Mingqian, W., Zhiqiang, D., Bin, W., and Yuesheng, L. (Bipyridine bisphenolate)-aluminum/onium salt pair: a highly active binary catalyst for ring-opening polymerization of lactide with improved thermostability and protic tolerance // *Polym. Chem.*, 2023, 14, 45-54

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА 2-АРИЛХИНОКСАЛИНОВ

В.В. Малюга¹, Н.А. Аксенов¹, А.В. Аксенов¹, И. А. Куренков¹

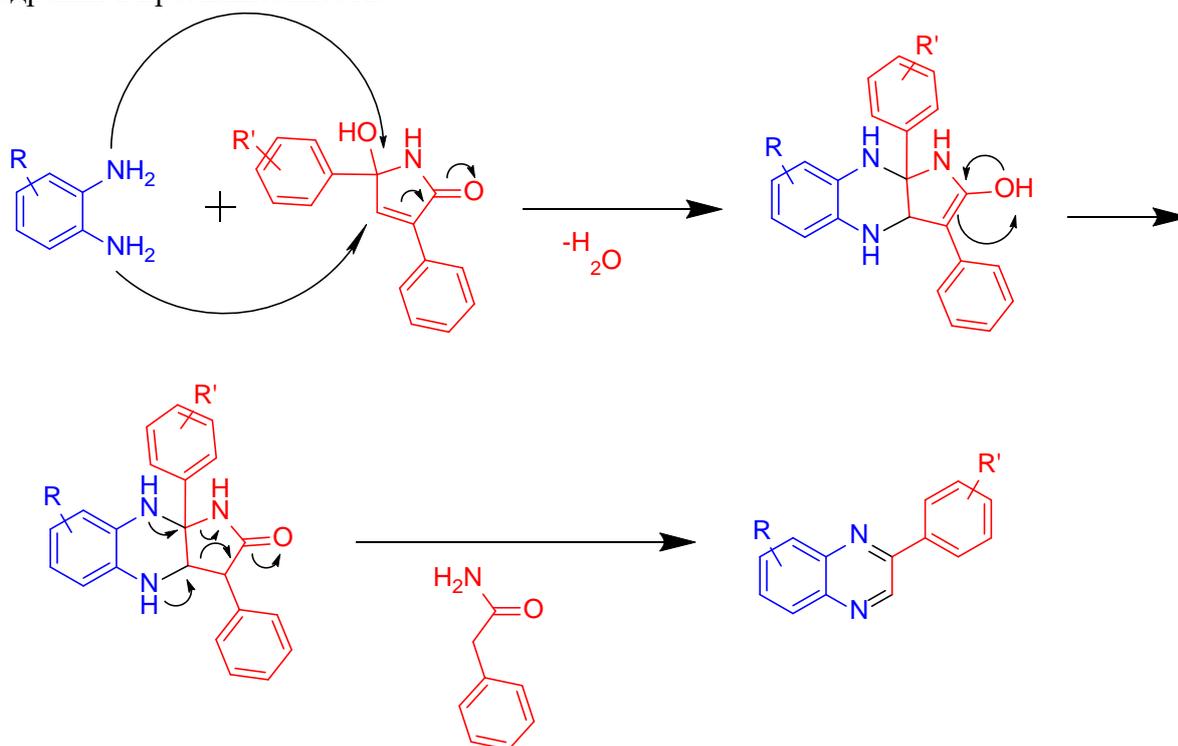
¹ Химико-Фармацевтический факультет, Северо-Кавказский федеральный университет, 355017, Россия, г. Ставрополь, ул. Пушкина, д. 1
E-mail: vmaliuga@ncfu.ru



R - H, Me

R' - H, Me, o-OMe, p-OMe, m-OMe

Разработан изящный и соответствующий критериям зеленой химии одnoreакторный метод синтеза 2-арилхиноксалинов. Применимость реакции опробована на 7-ми различных субстратах. Реакции проходят в условиях микроволнового нагрева при 160°C за 1,5 часа и дают выходы 60 - 80%. В качестве растворителя используется вода, что делает метод достаточно экологически чистым для внедрения в промышленности.



Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-10029,
<https://rscf.ru/project/21-73-10029/>

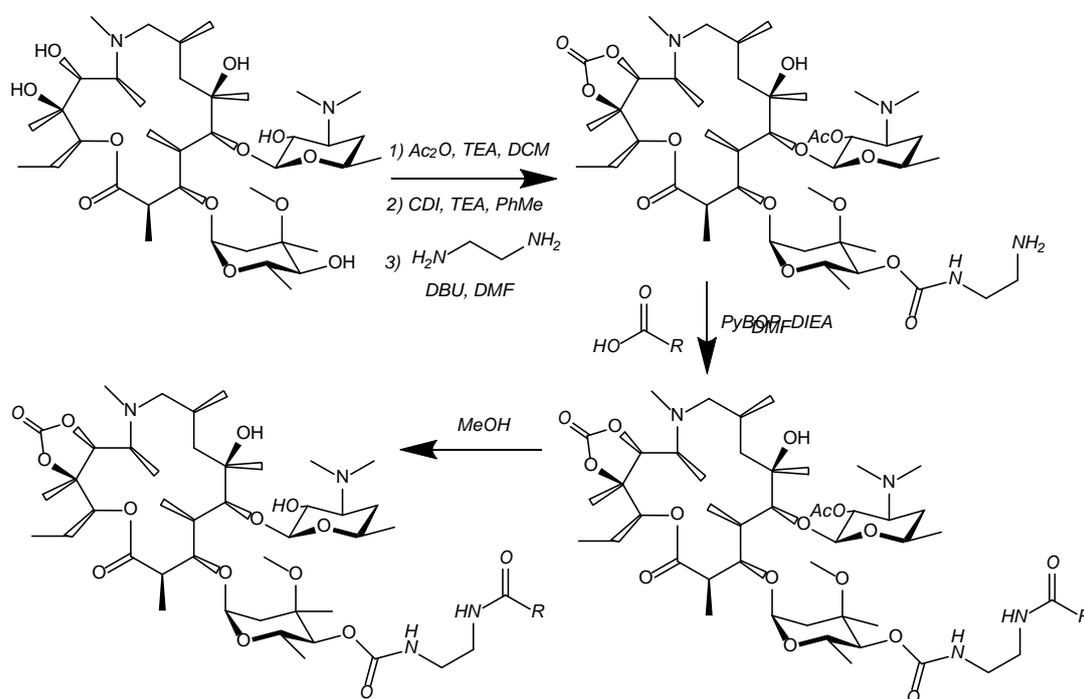
СИНТЕЗ НОВЫХ 4''-ЗАМЕЩЁННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АЗИТРОМИЦИНА

Мартынов М.М.¹, Грамматикова Н.Э.¹, Щекотихин А.Е.¹

¹ Научно-исследовательский институт по изысканию новых антибиотиков им. Г. Ф. Гаузе, ул. Большая Пироговская, д. 11, стр. 1, Москва 119021, Россия
e-mail: maximmartynow@mail.ru

Макролиды - важнейший класс используемых в клинике антибиотиков, ингибирующих синтез белка на рибосоме [1]. Наиболее известным и эффективным антибиотиков этого ряда является азитромицин. Он широко применяется в лечебной практике с конца восьмидесятых годов, однако появление и распространение патогенных бактерий резистентных к азитромицину снижают его клиническую эффективность [2].

Модификация азитромицина по 4''-гидроксигруппе дезозамина представляет собой перспективный подход к синтезу новых антибиотиков преодолевающих резистентность [3]. В ходе поиска новых антибиотиков на основе азитромицина осуществлён пятистадийный синтез серии амидов 4''-О-аминоэтилкарбомойл-11,12-циклокарбонат азитромицина.



В результате исследования активности *in vitro* в отношении штаммов микроорганизмов чувствительных и резистентных к азитромицину было показано, что некоторые производные этой серии проявляли высокую антибактериальную активность к резистентным к азитромицину штаммам, сохраняя при этом действие на чувствительные штаммы.

Литература

1. Vázquez-Laslop N., Mankin A. S. How macrolide antibiotics work //Trends in biochemical sciences. – 2018. – Т. 43. – №. 9. – С. 668-684.
2. Dadgostar P. Antimicrobial resistance: implications and costs //Infection and drug resistance. – 2019. – С. 3903-3910.
3. Wang Y. et al. Synthesis and antibacterial activity of novel 4''-O-(1-alkyl-1, 2, 3-triazol-4-methyl-carbamoyl) azithromycin analogs //Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters. – 2017. – Т. 27. – №. 16. – С. 3872-3877.

СИНТЕЗ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ «КЛЕТОК» НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОКЛАСТЕРОВ СУЛЬФОНИЛКАЛИКС[4]АРЕНА И КАРБОКСИЛАТНЫХ СОЛИГАНДОВ

Нефедова А.А.^{a,b}, Овсянников А.С.^{a,b}, Самигуллина А.И.^b, Губайдуллин А.Т.^b, Исламов Д.Р.^a, Дороватовский П.В.^c, Лазаренко В.А.^c, Соловьева С.Е.^{a,b}, Антипин И.С.^{a,b}

^aКазанский (Приволжский) Федеральный университет, 420008, г. Казань, ул. Кремлёвская 18

^bИнститут органической и физической химии им. А.Е. Арбузова - обособленноструктурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН,

420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, дом 8

^cНациональный Исследовательский центр «Курчатовский институт»,

123182 Россия, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1.

nef.6@yandex.ru

Пористые структуры являются перспективными в области разделения и хранения молекул жидкостей и газов. Преимущество супрамолекулярных клеток состоит в том, что

размер и характер пор данных материалов может быть тонко настроен путём варьирования пространственной геометрии и природы органического линкера, используемых для связывания каликсареновых металлокластеров между собой [1,2].

С целью установления закономерностей образования координационных клеток были проварьированы различные параметры супрамолекулярной системы: а) природа используемых металлов (M=Ni, Co, Zn), б) природа и геометрия карбоксильных линкеров, в) условия кристаллизации (сольвотермальный синтез/жидкостная диффузия) [3].

В ряде случаев благодаря конформационной подвижности янтарной кислоты была продемонстрирована возможность формирования хиральных структур за счёт совместной кристаллизации димерных клеток с сольватными частицами гидроксида металла и возникающей спиральной хиральности.

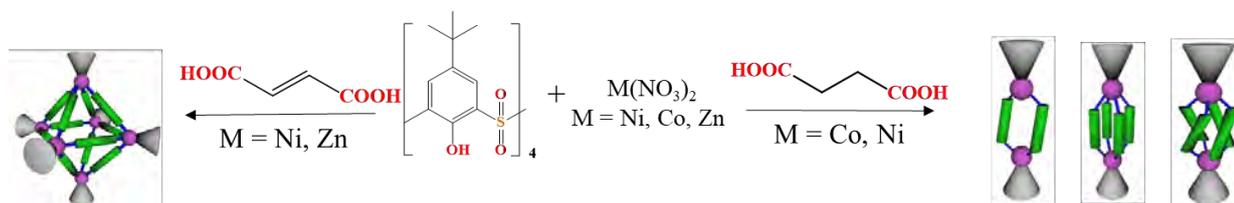


Рис.1. Схематичное изображение разнообразия супрамолекулярных комплексов на основе *d*-кластеров сульфонилкаликс[4]арена и карбоксилатных солигандов.

Литература

1. N. Hosono, S. Kitagawa, Modular Design of Porous Soft Materials via Self-Organization of Metal–Organic Cages. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 2437–2446.
2. E.G. Percástegui, T.K. Ronson, J.R. Nitschke, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 24,13480–13544.
3. M.V. Kniazeva, A.S. Ovsyannikov, A. I. Samigullina, D. R. Islamov, A. T. Gubaidullin, P. V. Dorovatovskii, V. A. Lazarenko, S. E. Solovieva, I.S. Antipin, S. Ferlay *CrystEngComm*, **2022**, *V. 24*, P. 628–638.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 19-73-20035.

СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ 5-АЦЕТИЛ-1,3-ДИОКСАНОВ

Раскильдина Г.З.^а, Мусин А.И.^а, Хуснутдинова Н.С.^а, Джумаев Ш.Ш.^а, Борисова Ю.Г.^а

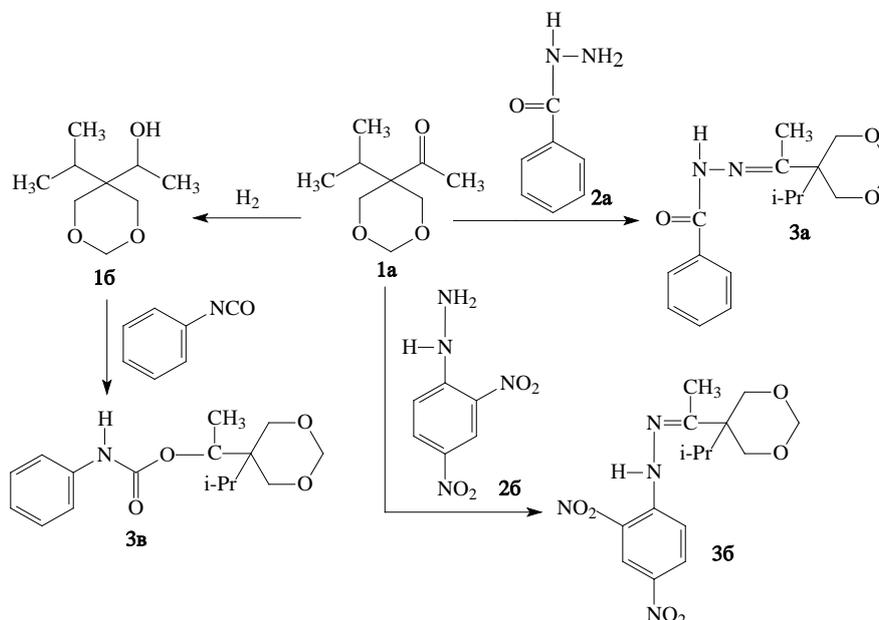
^а ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»,
Уфа, Россия.

e-mail: graskildina444@mail.ru

Молекулы, содержащие циклоацетальный фрагмент, являются важными промежуточными соединениями, которые могут быть модифицированы в более сложные структуры. Последние способны проявлять различный спектр биологической активности [1, 2].

Продолжая наши исследования [1], мы получили некоторые производные кетона **1а** и спирта **1б**, а также определили оценку влияния синтезированных продуктов на агрегацию тромбоцитов и плазменное звено гемостаза.

Конденсацией кетона **1а** с соединениями, содержащими первичную аминогруппу – изониазидом **2а** и 2,4-динитрофенилгидразином **2б**, с количественными выходами получены новые основания Шиффа **3а, б**. Гидрирование **1а** в гомо- и гетерогенных условиях позволяет перейти к циклическому спирту **1б**, конденсация которого с фенилизонионатом позволила получить соединение **3в**.



Было определено влияние полученных препаратов на антикоагуляционную и антиагрегационную активности *in vitro*. Установлено, что соединения **3 а,б,в** сокращают скорость агрегации тромбоцитов, однако по уровню антиагрегационной активности (0.6 – 7.4 %) они уступают ацетилсалициловой кислоте (10.8 – 16.4 %).

Литература

1. Кузьмина У.Ш., Раскильдина Г.З., Ишметова Д.В. Сахабутдинова Г.Н., Джумаев Ш.Ш., Борисова Ю.Г., Вахитова Ю.В., Злотский С.С. *Хим. фарм. жур.* 2021, **55**, 27.
2. Campos J., Saniger E., Marchal J., Aiello S., Suarez I., Boulaiz H., Espinosa A. *Current Med. Chem.* 2005, **12**, 1423.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России в сфере научной деятельности, номер для публикаций FEUR — 2022-0007 «Нефтехимические реагенты, масла и материалы для теплоэнергетики».

ГИДРОКСИПРОЛИН-СОДЕРЖАЩИЕ АНТИМИКРОБНЫЕ ПЕПТИДЫ РАСТЕНИЙ: ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Рогожин Е.А.^{a,b}, Иванов И.А.^a, Дубинный М.А.^a

^aИнститут биоорганической химии имени М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН, Москва, Россия; ^bВсероссийский научно-исследовательский институт защиты растений, Санкт-Петербург-Пушкин, Россия.
e-mail: rea21@list.ru

Антимикробные пептиды (АМП) представляют собой важнейшую молекулярную составляющую врожденного иммунитета растений к разнообразным стрессовым факторам. К настоящему времени охарактеризовано достаточно обширное структурное разнообразие таких молекул. В отличие от пептидных антибиотиков микробного происхождения для растительных АМП свойственно наличие в полипептидной цепи исключительно остатков стандартных аминокислот, однако показан ряд исключений. Одним из таких примеров является природная модификация у АМП растений остатков пролина в гидроксипролин: так, ранее из сорного растения одуванчик лекарственный (*Taraxacum officinale*) был выделен биологически активный полипептид, обогащенный остатками пролина/гидроксипролина (ТоНур2), причем последние являются сайтами гликозилирования [1]. Другим примером может послужить дикорастущий злак - ежовник обыкновенный (*Echinochloa crusgalli*), среди разнообразия пептидов которого был выявлен минорный компонент - защитный пептид альфа-харпинин (ЕсАМР1-Нур), содержащий модификацию пролин-гидроксипролин в 19 положении полипептидной цепи [2]. С целью выявления вклада остатков гидроксипролина в реализацию антимикробной активности методом твердофазного химического синтеза был получен модифицированный пептид ЕсАМР1-Нур, а также ТоНур2, не содержащий остатков углеводов. В случае альфа-харпинина данная замена приводила к достоверному снижению количественного уровня антифунгальной активности за счет увеличения подвижности "гидрофобного кора" в районе участка бета-шпильки. На молекулярном уровне это выражалось в уменьшении степени связывания данной молекулы с хитином и бета-1,3-глюканом - ключевыми компонентами клеточной стенки грибов. Что касается пролин/гидроксипролин-богатого пептида, то отсутствие остатков углеводов в структуре данной молекулы приводило к существенному уменьшению уровня антифунгального действия (более чем в 3,5 раза по сравнению с природным гликопептидом) по типу связывания с природным пигментом - меланином [3]. Причина такого результата может заключаться в отсутствии у агликона ТоНур2 элементов вторичной структуры (бета-листа и полипролиновой спирали), которые, по всей видимости, преимущественно формируются за счет взаимодействия углеводных заместителей. Полученная совокупность экспериментальных данных позволит оценить роль модифицированных аминокислотных остатков в реализации функционального действия природных пептидов.

Литература

1. А.А. Astafieva, А.А. Enyenihi, Е.А. Rogozhin, S.A. Kozlov, E.V. Grishin, T.I. Odintsova, R.A. Zubarev, T.A. Egorov *Plant Sci.*, 2015, **238**, 323-329.
2. E. Rogozhin, A. Zalevsky, A. Mikov, A. Smirnov, Ts. Egorov . *Int. J. Mol. Sci.*, 2018, **19**, 3449.
3. E.A. Rogozhin E.A. *Achiev. Life Sci.*, 2016, **10**, S42.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 23-44-10021).

СИНТЕЗ D И ¹³C МЕЧЕННЫХ ФОСФИНОВЫХ ЛИГАНДОВ ИЗ КАРБИДА КАЛЬЦИЯ И ФОСФИНОКСИДОВ

Родыгин К.С.^а, Лоцман К.А.^а, Анаников В.П.^{а,б}

^аСанкт-Петербургский государственный университет,
химический факультет, СПб, Россия.

^бИОХ им. Н.Д. Зелинского, Москва, Россия

e-mail: k.rodygin@spbu.ru

Изотопно меченые соединения играют важную роль в органическом синтезе [1-3]. Благодаря стабильным меткам, таким как D и ¹³C, открываются дополнительные возможности в исследовании структур сложных молекул и комплексов. Однако введение меток зачастую сопряжено со сложными многоступенчатыми подходами, варьирование которых не представляется возможным. Любые требуемые изменения в строении желаемых продуктов ведут к полному пересмотру и перестроению последовательности синтеза.

В настоящем докладе будет представлен подход, опирающийся на использовании карбида кальция в качестве источника метки ¹³C и тяжелой воды в качестве источника дейтерия [4]. Используя данные источники по отдельности или вместе, были получены меченые бис(фосфиноксидо)этаны (Схема). Реакция проходила довольно легко в один шаг и не предполагала нескольких стадий, что позволило свести к минимуму потери ценных меченых ресурсов. Далее полученные бис(фосфиноксидо)этаны были восстановлены по стандартным процедурам до соответствующих фосфинов с полным сохранением меток. Полученные меченые фосфины, как и исходные фосфиноксиды, могут быть успешно использованы далее для получения меченых комплексов.

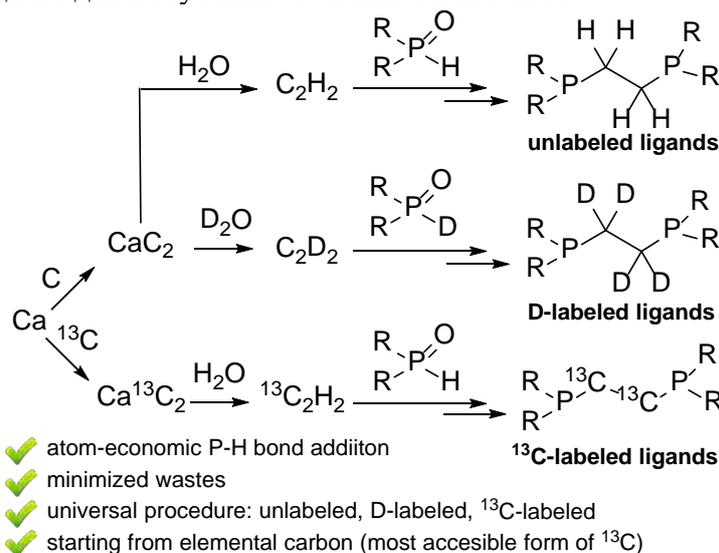


Схема получения меченых фосфинов из карбида кальция.

Литература

1. M. Ledovskaya, V. Voronin, K. Rodygin, V. Ananikov *Org. Chem. Front.*, 2020, **7**, 638-647.
2. M. Ledovskaya, V. Voronin, K. Rodygin, A. Posvyatenko, K. Egorova, V. Ananikov *Synthesis*, 2019, **51**, 3001-3013.
3. Y. Gyrdaymova, D. Samoilenko, K. Rodygin *Chem. Asian J.*, 2023, **18**, e202201063.
4. K. Lotsman, K. Rodygin, I. Skvortsova, A. Kutsкая, M. Minyaev, V. Ananikov *Org. Chem. Front.*, 2023, **10**, 1022-1023.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 21-73-20003).

ПРОЦЕСС ЭТИЛИНИРОВАНИЯ ТИОФЕН-2-КАРБАЛЬДЕГИДА В ПРИСУТСТВИИ АЛКИНОВ

¹Салиева М.К., ²Галипов Р.Ф., ¹Зиядуллаев О.Э., ²Латипова Э.Р., ³Бойтемиров О.Э.

¹Чирчикский государственный педагогический университет, Чирчик, Узбекистан

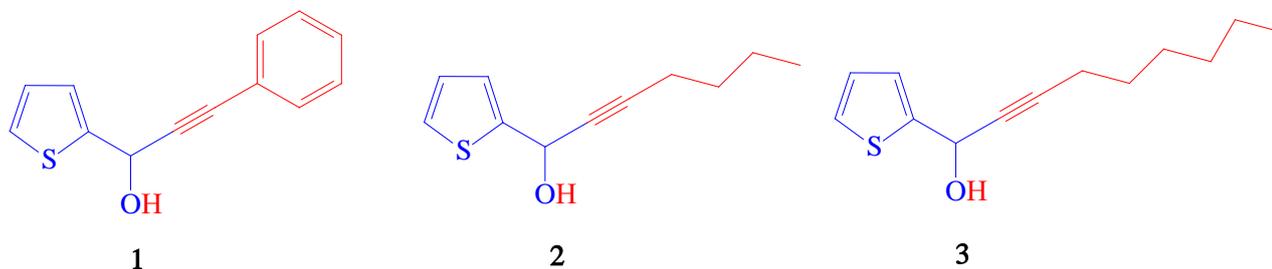
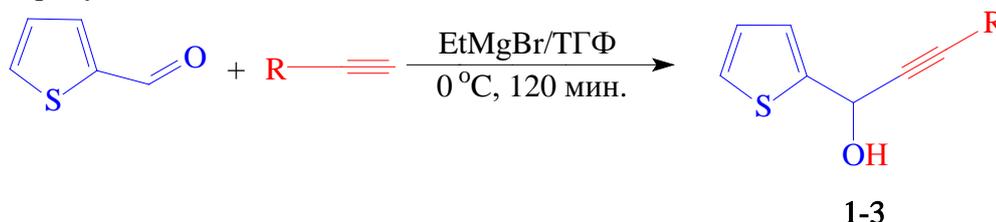
²Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Узбекистан

³Национальный университет Узбекистана, Ташкент Узбекистан

e-mail: muassar.saliyeva@mail.ru

Углеводороды, входящие в состав нефти в качестве промежуточного продукта, имеют большое значение в органическом синтезе [1]. В последние годы начаты исследования по синтезу ацетиленовых спиртов присоединением ацетиленид-анионов к карбонильной группе альдегидов [2, 3].

В данной работе изучена синтез 1-(тиофенил-2)-3-фенилпропин-2-ола-1 (1), 1-(тиофенил-2)-гептин-2-ола-1 (2) и 1-(тиофенил-2)-нонин-2-ола-1 (3) по реакции энантиоселективного алкинирования тиофен-2-карбальдегида этилмагний-бромидом в растворе тетрагидрофурановом с фенилацетиленом, гексином-1, октином-1. При синтезе ацетиленового спирта изучена природа, количество, структура, пространственная структура исходных веществ, протекание реакции и ее стадии, а также изучались влияние растворителей, катализаторов, температура и продолжительность реакции на выход продукта.



Было доказано физические константы, квантово-химические величины, структура, состав и степень очистки синтезированного соединения с помощью методов физико-химический исследований. На основании полученных результатов были найдены наиболее оптимальные условия протекания реакции. Температура реакции 0 °C, продолжительность реакции 2 часа.

Литература

1. Коробков В.Ю., Рябов В.Д., Чернова О.Б., Бронзова И.А. *НефтеГазоХимия*. 2020, **4**, 38–39.
2. Kazmaier U., Lucas S., Klein M. *Journal Organic Chemistry*. 2006, **71**, 2429.
3. Odiljon Ziyadullayev, Guzal Otamuhamedova, Abduvaxab Ikramov, Saida Abdurahmanova, Otabek Boytemirov *Chemistry and Chemical Engineering*, 2021. **2**, 58-72.

СИНТЕЗ СОЕДИНЕННЫХ ЭФИРОВ НЕКОТОРЫХ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ

Саматов С.Б.^а, Зиядуллаев О.Э.^б, Буриев Ф.Х.^б, Салиева М.К.^б

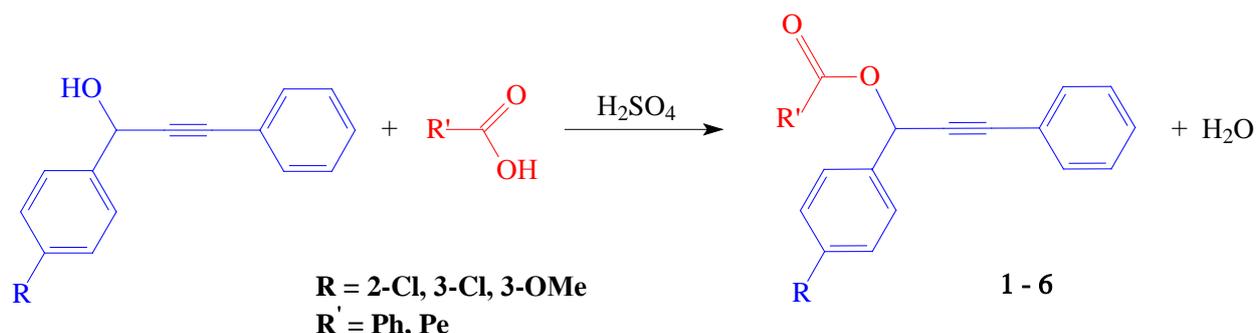
^аТашкентский химико-технологический институт, факультет химической технологии топлива и органических соединений, Ташкент, Узбекистан.

^бЧирчикский государственный педагогический университет, химический факультет, Чирчик, Узбекистан.

e-mail: sanat10011990@mail.ru

Наличие заместителей различной природы и активного водорода в гидроксильной группе в молекуле ацетиленовых спиртов позволяет синтезировать различные соединения на основе реакций сочетания [1]. Такие соединения структурно важны для синтеза различных биологически активных веществ и природных соединений [2]. Кроме того, препараты на их основе используются в качестве лекарств от таких заболеваний, как СПИД и болезнь Альцгеймера. В результате соединения ацетиленовых соединений с природными соединениями, полученными из таких растений, как *Ferula communis* [3] и *Penicillium* [4], образуются вещества, обладающие высокой биологической активностью, и эти средства применяются в борьбе с различными патологическими заболеваниями, заболеваниями центральной нервной системы, инфарктом миокарда и болезнью Huntington [5].

В настоящей работе изучены реакции этерификации некоторых ацетиленовых спиртов, синтезированных в различных каталитических системах, карбоновыми кислотами различной природы.



На основе реакций этерификации следующие выбранные 1-(2-хлорфенил)-3-фенилпропин-2-ол-1, 1-(3-хлорфенил)-3-фенилпропин-2-ол-1 и 1-(3-метоксифенил)-3-фенилпропин-2-ол-1 ацетиленовых спиртов бензойной и капроновой кислотами впервые синтезированы сложные эфиры соответствующих ацетиленовых спиртов. Реакции проводили в присутствии концентрированного в бензольном растворе катализатора H_2SO_4 и синтезировали сложные эфиры ацетиленовых спиртов в **1-77%**, **2-70%**, **3-86%**, **4-72%**, **5-74%** и **6-81%** выходом.

Литература

1. O.E. Boytemirov, O.E. Ziyadullaev, S.S. Abdurakhmanova, S.B. Samatov, A. Ikramov, F.Z. Qo'shbaqov. *VI North Caucasus organic chemistry symposium*, 2022, 154.
2. D.S. Ryabukhin, A.V. Vasilyev. *Russ. Chem. Rev.*, 2016, **85**, 637-665.
3. Q. Yang, L.H. Zhou, W.X. Wu, W. Zhang, N. Wang, X.Q. Yu. *RSC Adv.* 2015, **5**, 78927.
4. J. Moreau, C. Hubert, J. Batany, L. Toupet, T. Roisnel, J.P. Hurvois, J.L. Renaud. *J. Org. Chem.* 2009, **74**, 8963.
5. A. Garcia, D. Borchardt, A. Chang, M. J. Marsella. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, **131**, 16640.

МОЛЕКУЛА РАДИКАЛА *p*-НИТРОФЕНИЛ- α -НИТРОНИЛ НИТРОКСИДА (*p*-NPNN): ОСНОВНЫЕ АСПЕКТЫ НЕКОВАЛЕТНОГО СВЯЗЫВАНИЯ В КРИСТАЛЛАХ ПОЛИМОРФНЫХ ФОРМ

Самигуллина А.И.,^а, Федянин И.В.^а

^аИнститут органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия.
e-mail: samigullina@ioc.ac.ru

Способность органических молекул к полиморфизму является уже известным фактом в химии и в настоящее время исследования соединений на полиморфное поведение представляет собой приоритетное направление в области инженерии кристаллов. Возможность получения и понимание закономерностей образования полиморфных форм молекулярных кристаллов является важной и актуальной задачей. Это обусловлено тем, что большая часть материалов предполагает использование молекулярных соединений в виде кристаллических форм, а физико-химические свойства полиморфных модификаций могут существенно различаться в зависимости от особенностей как молекулярного, так и кристаллического строения.

Органическая радикальная молекула 2-(4'-нитрофенил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1H-имидазол-1-оксил-3-N-оксид (1, *p*-NPNN), согласно литературным данным, кристаллизуется в виде четырех полиморфных модификаций (α - $P2_1/c$, β - $F2dd$, γ - $P-1$, δ - $P2_1/c$), получение которых зависит от условий роста кристаллизации [1, 2].

В докладе представлены результаты исследования полиморфных форм радикальной молекулы радикала с применением экспериментальных и теоретических методов изучения электронного строения. В том числе описаны две новые полиморфные формы (орторомбическая ($P2_12_12_1$) и моноклинная ($P2_1/n$)), полученные нами в процессе выполнения данной работы. При близких геометрических параметрах молекулы, связанной с её конформационной жесткостью, основные различия в кристаллах полиморфов проявляются в типе и характере межмолекулярных взаимодействий и, как следствие, кристаллических упаковок. Так, основные типы взаимодействий представлены нековалентным связыванием NO-фрагмента с электронной системой нитрогруппы либо ароматического кольца. Эти взаимодействия обуславливают магнитные свойства радикала **1** в кристаллах разных форм. При этом установлено, что моноклинная форма ($P2_1/n$) является единственной в представленном ряду полиморфов, для которого отсутствуют данные типы взаимодействий. В работе представлены результаты эмпирических и полуэмпирических методов анализа для визуализации сходств и различий в типах межмолекулярных взаимодействий и для оценки их энергии, а также квантово-химических расчетов для оценки стабильности полиморфных форм.

Литература

1. Y. Nakazawa, M. Tamura, N. Shirakawa, D. Shiomi, M. Takahashi, M. Kinoshita, M. Ishikawa *Phys. Rev. B, Condensed Matter and Materials Physics.*, 1992, **46**, 8906.
2. M. Tamura, Y. Hosokoshi, D. Shiomi, M. Kinoshita, Y. Nakasawa, M. Ishikawa, H. Sawa, T. Kitazawa, A. Eguchi, Y. Nishio, K. Kajita *J. Phys. Soc. Japan.*, 2003, **72**, 1735.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 22-23-00570).

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ ЭКСТРАКЦИИ, СОДЕРЖАЩИХ ФУРАНОКУМАРИНЫ, ИЗ СЫРЬЯ БОРЩЕВИКА СОСНОВСКОГО

Степнова А.Ф.^{а,б}, Гущенко У.А.^а, Поздеев А.О.^а, Мвенге К.Л.^а, Коротеев М.П.^а, Татаринов Г.Г.^а, Коротеев А.М.^а, Казиев Г.З.^а, Лобанов А.В.^а

*^аМосковский педагогический государственный университет,
институт биологии и химии, Москва, ул. Кибальчича, д.6, 129164, Россия
e-mail: Starmansky@mail.ru*

*^бРоссийский университет дружбы народов, кафедра общей химии факультета физико-математических и естественных наук, Москва, ул. Орджоникидзе, д.3, 115419, Россия
e-mail: af_stepnova@mpgu.su*

Химия фуранокумаринов и его производных привлекает пристальное внимание, что связано с широким спектром их фотохимической активности и биологического действия. В последнее время интерес к фуранокумаринам подогревается также важностью борьбы с неконтролируемым распространением борщевика, поиска путей его переработки и использования. Известно, что в результате фотопревращения фуранокумаринов образуется смесь веществ, состав которой досконально не изучен. Также до настоящего времени не проводилось систематического исследования биологической активности продуктов фотоокисленных фуранокумаринов.

В настоящей работе проведена этанольная экстракция фуранокумаринов из сырья борщевика Сосновского, а также получение водного экстракта из сырья методом водной кавитации. Сравнение электронных спектров двух экстрактов (рис. 1) показывает, что в отличие от смеси веществ в этаноле водная вытяжка имеет более сложный состав, поскольку ее спектр помимо полос при 250 и 330 нм, характерных для 5- и 8-метоксипсораленов, содержит дополнительное поглощение.

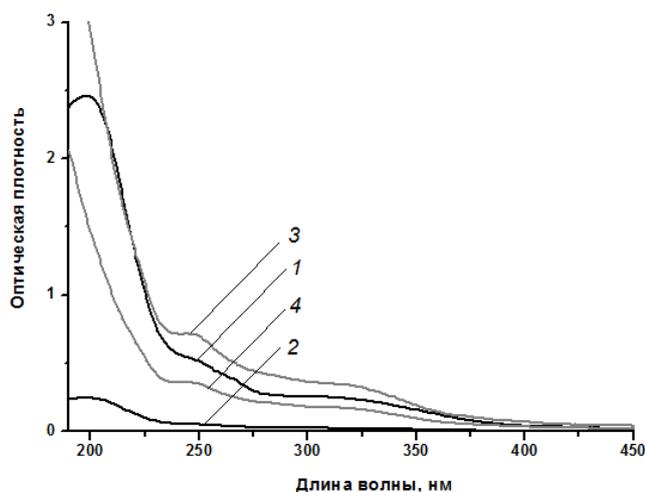


Рис. 1. Электронные спектры продуктов этанольного (1, 3) и водного (2, 4) экстрактов до (1, 2) и после (3, 4) облучения.

Сопутствующими веществами, присутствующими в водном экстракте, могут быть как низкомолекулярные метаболиты, так и белковые макромолекулы, которые способны стабилизировать фуранокумарины. Это предположение подтверждает эксперимент с облучением экстрактов светом галогенной лампы мощностью 150 Вт (УФ + видимого диапазона) в течение 20 мин, в котором водный экстракт борщевика проявляет существенно большую устойчивость к фотохимическому воздействию.

Работа выполнена в рамках проекта "Исследование проблем утилизации отходов природного происхождения в целях практического использования полученных продуктов" (122122600056-9).

СИНТЕЗ НОВЫХ АЗИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА ПИРОФЕОФОРБИДА *a*

Томс А.С.^a, Беляев Е.С.^a

^aИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Россия, г. Москва, 119071
e-mail: cronse@yandex.ru

На сегодняшний день по количеству смертей среди населения злокачественные новообразования занимают лидирующую позицию, уступая лишь сердечно-сосудистым патологиям. Ежедневно ведется поиск эффективной терапии для борьбы с раковыми заболеваниями. Одним из методов, хорошо зарекомендовавшим себя в лечении некоторых видов рака и бактериальных инфекций, является метод фотодинамической терапии, который основан на использовании фотосенсибилизатора и света с определенной длиной волны. Поиск новых фотосенсибилизаторов является важной задачей, решение которой позволит получить соединения с улучшенными физико-химическими характеристиками и большей селективностью к патологическим клеткам.

Для создания новых эффективных хлориновых фотосенсибилизаторов, нами был предложен подход по модификации С3 и С13¹ положений метилового эфира пиррофеофорбида *d* (**1**) и метилового эфира пиррофеофорбида *a* (**2**) путем ведения пиридинового фрагмента через образование азинового мостика (Схема 1). Данный подход, который был ранее подробно описан в наших предыдущих работах [1,2], главным образом основан на простом взаимодействии карбонильных групп (в данной работе использовались альдегиды и кетоны) с гидразином и его производными.

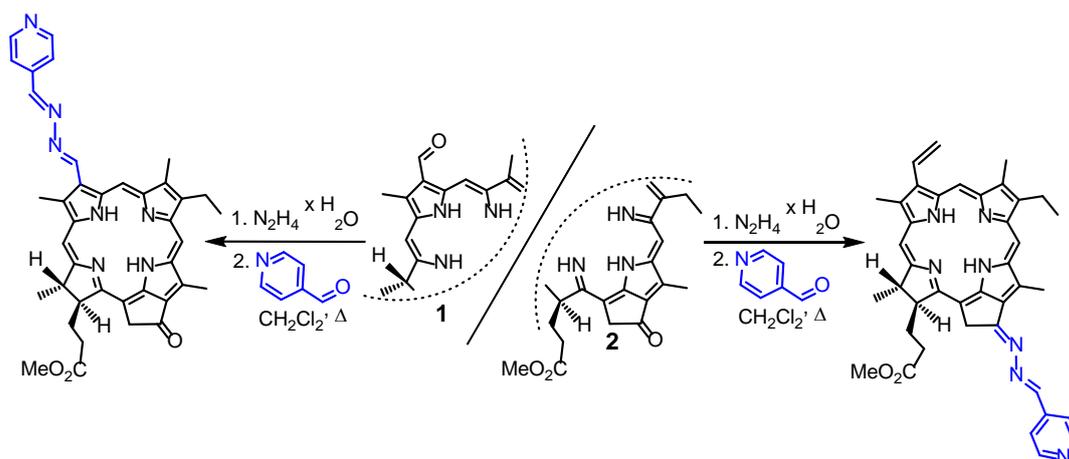


Схема 1. Модификация С3 и С13¹ положений форбиновых производных хлорофилла *a*

Литература

1. I.S. Lonin, E.S. Belyaev, A. Yu. Tsvadze, G.V. Ponomarev, N.N. Lonina, A.N. Fitch and V. V. Chernyshev *Macroheterocycles*, 2017, **10**, (4-5), 474-479.
2. E.S. Belyaev, A.O. Shkirdova, G.L. Kozhemyakin, V.S. Tyurin, V.V. Emets, V.A. Grinberg, D.A. Cheshkov, G.V. Ponomarev, V.A. Tafenko, A.S. Radchenko, A.A. Kostyukov, A.E. Egorov, V.A. Kuzmin, I.A. Zamilatskov *Dyes and Pigments*, 2021, **191**, 109354.

Данная работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (грант МК-586.2022.1.3).

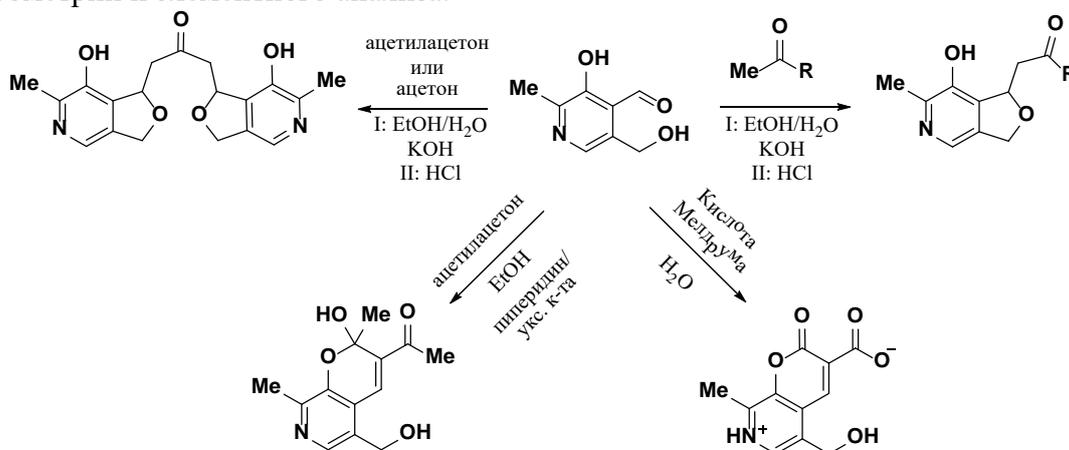
НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРИДОКСАЛЯ, СОДЕРЖАЩИЕ КАРБОНИЛЬНУЮ ГРУППУ. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА.

Трифонов А.В.^а, Кибардина Л.К.^а, Волошина А.Д.^а, Пудовик М.А.^а, Газизов А.С.^а, Бурилов А.Р.^а

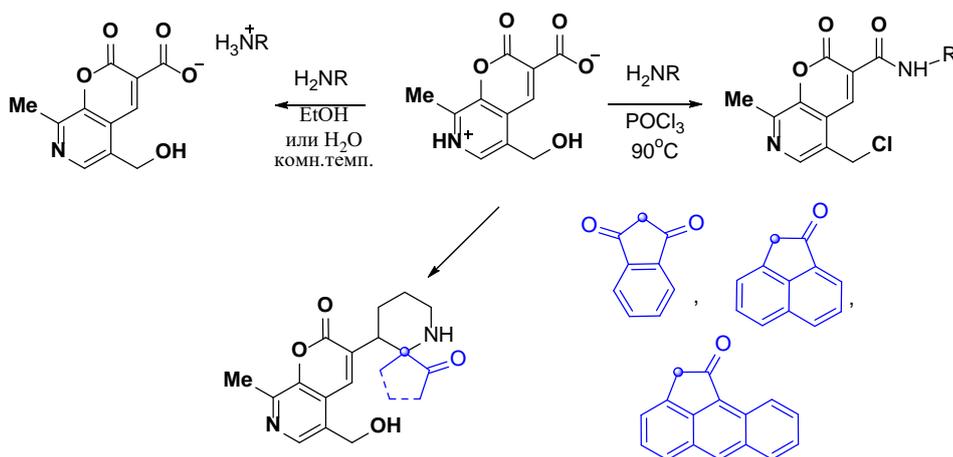
^а *Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр
РАН, Казань, Россия.*

e-mail: alexey.trifonov@iopc.ru

Разработан синтез неизвестных ранее производных пиридоксалия (витамина В₆), содержащих в своём составе карбонильную группу и дигидрофуропиридиновый или азакумариновый фрагменты, на основе реакции пиридоксалия с кетонами (ацетоном, бутан-2-оном, пентан-2-оном, ацетофеноном и его производными) и дикетонами (ацетилацетоном, кислотой Мелдрума). Структура и состав полученных соединений установлены с использованием данных ЯМР ¹H, ¹³C, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа.



Изучены свойства некоторых полученных карбонилсодержащих производных пиридоксалия в реакциях с аминами и азометин-идами.



Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (21-13-00022) <https://rscf.ru/project/21-13-00022/>

НОВЫЕ ДИАЗАФОСФОЛИДИНЫ В Pd-КАТАЛИЗИРУЕМЫХ АСИММЕТРИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

Трунина В.М., Сафронова С.В.

*РГУ имени С.А. Есенина, лаборатория координационной химии, г. Рязань, Россия.
e-mail: lera-leruska98@mail.ru*

Получен ряд диазафосфолидинов **L1–L5** (Рис. 1) с (11*S*,12*S*)-бис(гидроксиметил)-9,10-дигидро-9,10-этаноксаантраценовым остовом.

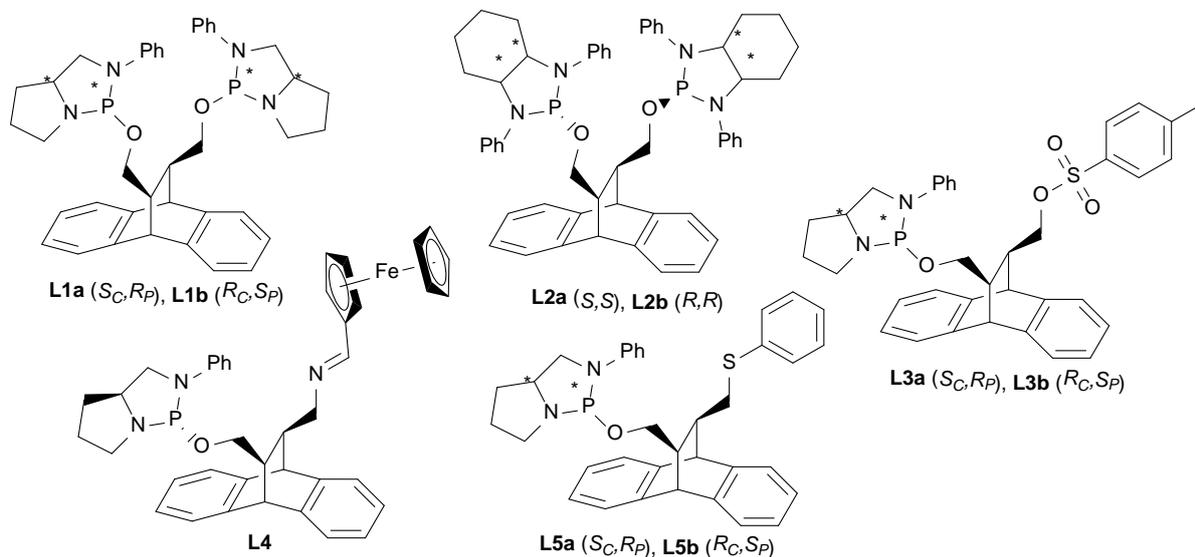


Рис. 1. Структура соединений **L1-L5**

Новые лиганды были протестированы в Pd-катализируемых асимметрических реакциях аллильного замещения (Рис. 2) (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата, коричневого ацетата, 2-(диэтоксифосфорил)-1-фенилаллилацетата. [1]

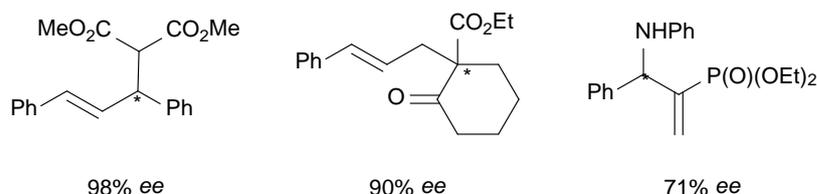


Рис. 2. Продукты каталитических реакций с указанием энантиомерных избытков

Литература

1. Diverse “roof shape” chiral diamidophosphites: Palladium coordination and catalytic application / K.N. Gavrilov [et al] // New journal of chemistry. 2022. 46. P. 1751-1762.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 19-13-00197).

ПОДХОД К ОПИСАНИЮ ХИМИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ И СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ПЛОТНОСТЕЙ ЭЛЕКТРОННЫХ СИЛ

**Файзуллин Р.Р.,^а Карташов С.В.,^а Сайфина А.Ф.,^а Штейнгольц С.А.,^а Ившин К.А.,^а Федонин
А.П.,^а Сташ А.И.,^б Цирельсон В.Г.^в**

^а *Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова
ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия.*

^б *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия.*

^в *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.*

e-mail: robert.fayzullin@gmail.com

Предложен новый подход к описанию химических взаимодействий и молекулярной и кристаллической структуры путем совместного разбиения пространства многоэлектронной многоядерной системы (молекулы, кристалла) на атомоподобные бассейны электростатического и кинетического силовых полей и атомные бассейны. На примере нескольких кристаллических структур, для которых было получено экспериментальное распределение электронной плотности по данным прецизионных высокоугловых рентгенодифракционных экспериментов, обнаружена строгая закономерность в последовательности расположения поверхностей нулевого потока атомных и силовых бассейнов в межъядерной области. Акцептор электронов отличается сложной внутренней структурой: граница кинетического бассейна всегда находится между границами атомного и электростатического бассейнов внутри акцептора. Для любой полярной ковалентной связи, границы электростатического и кинетического бассейнов фактически совпадают, в то время как граница атомного бассейна находится отдельно. В случае водородных связей и ионных взаимодействий, каждая граница бассейна находится отдельно от другой. Для полярных нековалентных взаимодействий граница кинетического бассейна приближается к атомной границе. Основываясь на описанных выше закономерностях, мы пришли к следующим выводам. Явления межатомного электронного переноса и связанного с ним электронного обмена объяснялись наличием пространственных зазоров между поверхностями нулевого потока этих бассейнов. Область пространства, ограниченная атомным и электростатическим бассейнами, определена как регион классического межатомного переноса заряда. Аналогично, было предложено, что область пространства, заключенная между поверхностями нулевого потока кинетического и атомного бассейнов, является регионом обобществления перенесенной электронной плотности и тесно связана с концепцией ковалентности. Наблюдаемый зазор вызван квантовыми кинетическим и статическим обменными эффектами в ответ на перенос электронов. Связность между аттракторами псевдоатомов может быть описана связывающими путями.

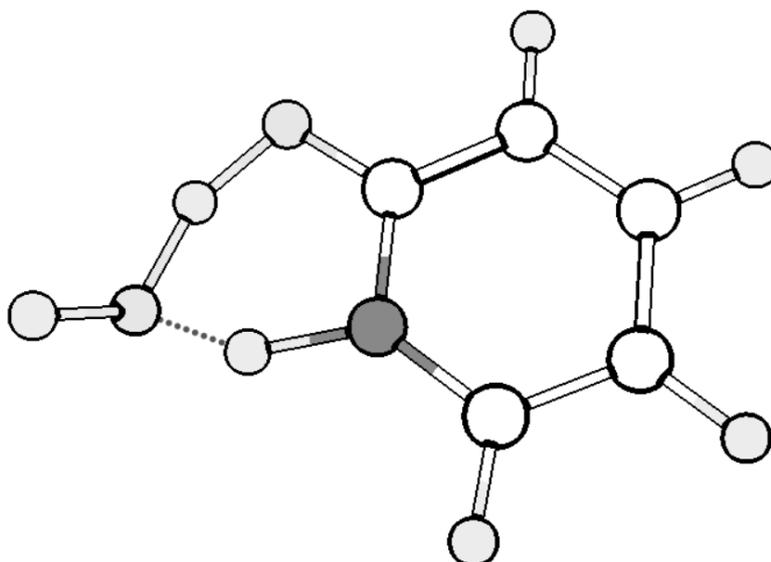
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 21-73-10191).

ПОВЕДЕНИЕ СТАТИЧЕСКИХ И КИНЕТИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОННЫХ СИЛ В ПЕРЕХОДНЫХ СОСТОЯНИЯХ НЕКОТОРЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Федонин А.П.^а, Каргашов С.В., Файзуллин Р.Р.^а

^а *Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова
ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия.
e-mail: anton.fedonin@mail.ru*

В работе проведена первая попытка рассмотрения поведения переходных состояний химических реакций в контексте силового подхода. Для этого были смоделированы переходные состояния реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения, переноса протона в таутомерном превращении (см. рисунок), реакции Виттига. Показана роль участвующих атомов как доноров и акцепторов электронной плотности. Так, в реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения центральный атом выступает в роли контрибьютора электронов. Обнаружено, что в терминах обобществления перенесенной электронной плотности поведение плотностей электростатической и кинетической сил напоминает таковое для нековалентных взаимодействий. Подчеркивается особая роль тетрельных взаимодействий в качестве моделей переходных состояний.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 21-73-10191).

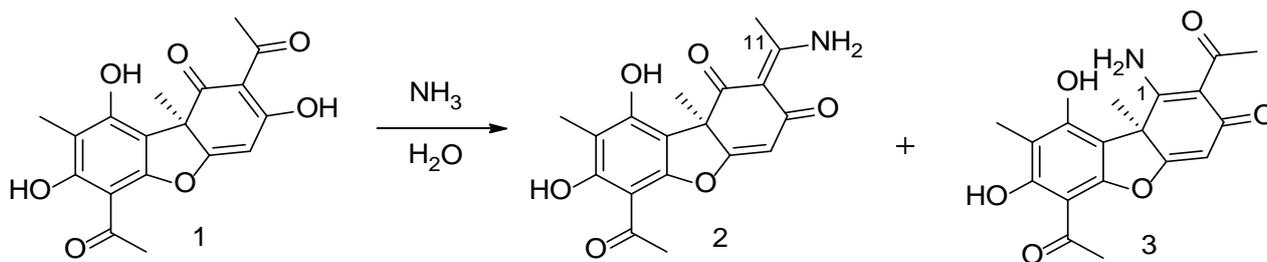
РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТЬ АМИНИРОВАНИЯ УСНИНОВОЙ КИСЛОТЫ ВОДНЫМ АММИАКОМ

Филимонов А.С., Лузина О.А., Салахутдинов Н.Ф.

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,
630090, Россия, г. Новосибирск
e-mail: alfil@nioch.nsc.ru

Усниновая кислота **1** является хорошо известным вторичным метаболитом лишайников и проявляет широкий спектр биологической активности: антибактериальную, обезболивающую, иммуномодулирующую, противоопухолевую, противомаларийную, противотуберкулезную, фотозащитную и др. [1]. Реакция усниновой кислоты с первичными аминами, как правило, протекает с образованием соединений с енаминовой группой на месте атома С(11) [2]. Часто такие соединения обладают выраженной биологической активностью. Например, енамины, полученные с использованием различных первичных аминов, проявляют гипогликемические, противомикробные, противотуберкулезные, антипролиферативные, противовоспалительные и противомаларийные свойства [3].

Ранее было показано, что реакция усниновой кислоты с избытком водного аммиака в кипящей смеси бензола-этанола приводит к образованию С(11)-енамина **2** в качестве единственного продукта реакции. Структура производного **2** была подтверждена с помощью данных ЯМР, ИК, а также рентгеноструктурного анализа. [4].



В этой работе мы показали, что направление реакции аминирования усниновой кислоты аммиаком может быть изменено при замене растворителя на воду. При этом происходит образование не только С(11)-енамина **2**, но и С(1)-енамина **3**. Региоселективность данной реакции зависит от температуры её проведения и количества аммиака. При проведении реакции усниновой кислоты с избытком водного аммиака (20 экв.) и при охлаждении (+9°C) образуется С(1)-енамин **3** в качестве единственного продукта реакции. Структура С(1)-енамина была подтверждена как с помощью ЯМР спектроскопии, так и рентгеноструктурного анализа.

Литература

1. D.C.S. Macedo, F.J.F. Almeida, et al. *Phytochem. Rev.* 2021, **20**, 609–630.
2. D.N. Sokolov, O.A. Luzina, N.F. Salakhutdinov *Russ. Chem. Rev.* 2012, **81**, 747–768.
3. O.A. Luzina, N.F. Salakhutdinov *Expert Opin. Ther. Pat.* 2018, **28**, 477–491.
4. X. Yu, Q. Guo, G. Su, A. Yang, et al. *J. Nat. Prod.* 2016, **79**, 1373–1380.

НОВЫЙ ЛИГАНД НА ОСНОВЕ TADDOL В Pd-КАТАЛИЗИРУЕМЫХ РЕАКЦИЯХ АЛЛИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

Фирсин И.Д.^а, Минаева О.В.^а

^аРязанский государственный университет имени С.А. Есенина,
институт естественных наук, Рязань, Россия.
e-mail: ilya.firsov.1997@mail.ru

При взаимодействии TADDOL 1 с аминосульфидом 2 (в присутствии DMAP) синтезирован амидофосфит 3 (Схема 1). Полученный лиганд охарактеризован с использованием методов ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ спектроскопии, масспектрометрии, поляриметрии и элементного анализа.

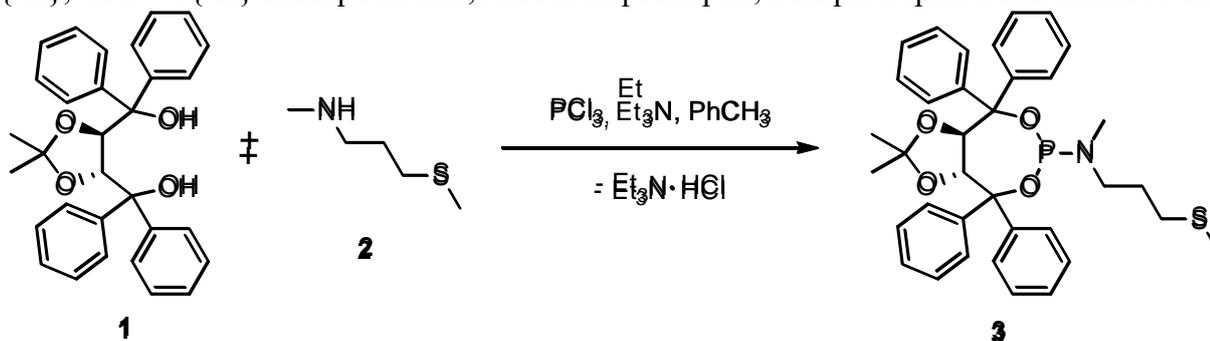


Схема 1. Получение амидофосфита 3.

Новый лиганд успешно использован в качестве асимметрического индуктора в Pd-катализируемых реакциях алкилирования (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата диметилмалонатом (до 98% *ee*), аминирования (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата пирролидином (до 96% *ee*). (предкатализатор – $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2$) (Схема 2).

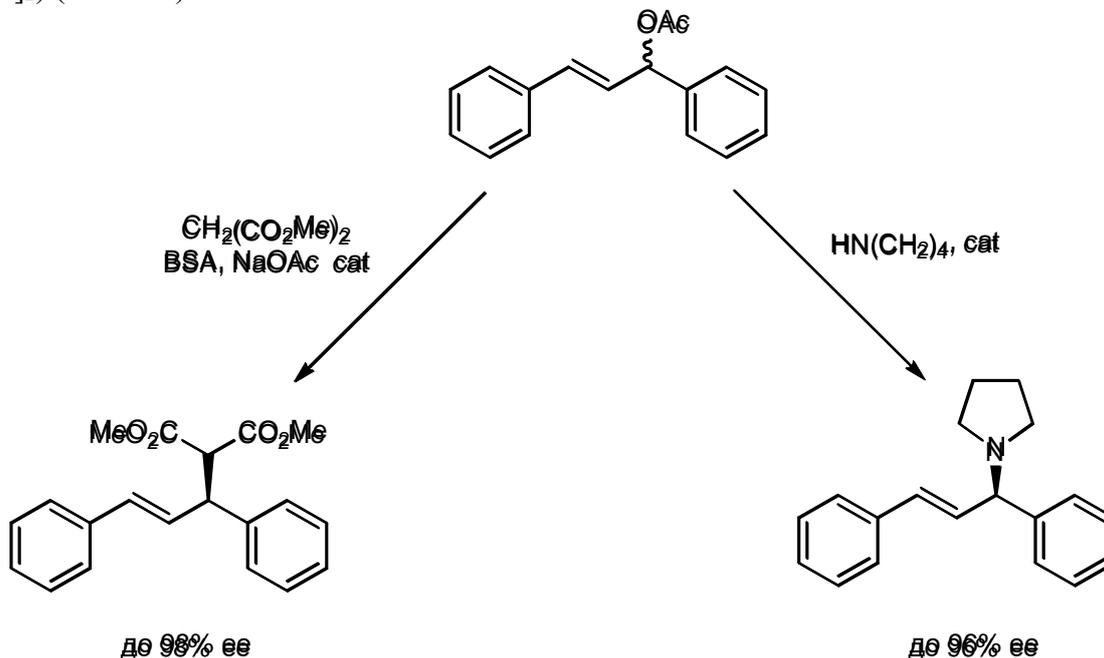


Схема 2. Каталитические реакции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 19-13-00197).

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АССОЦИИ АРИЛОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

Французова Л.В.^а, Герасимова Д.П.^а, Файзуллин Р.Р.^а, Лодочникова О.А.^а

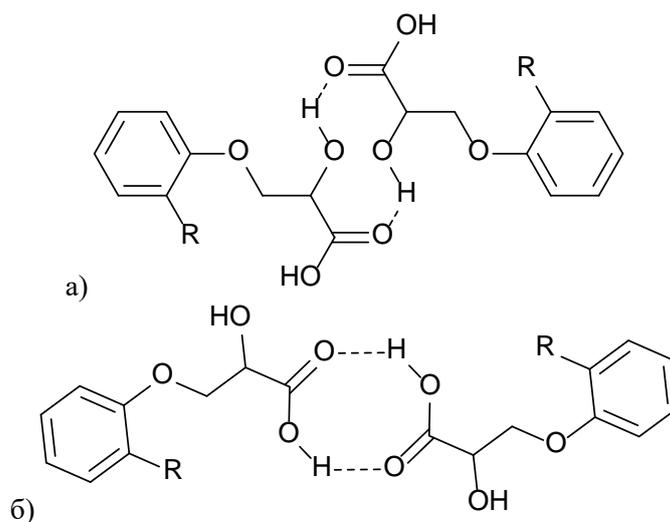
^а*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия.*

e-mail: lubovfrancuzova48@mail.ru

Рацемические образцы феноловых и *орто*-замещенных ариловых производных молочной кислот кристаллизуются нетипичным для карбоновых кислот способом, с формированием в кристаллах однотипных синтонов посредством водородной связи между гидроксильной группой в α -положении и карбонильной группой в составе карбоксильной функции, вместо образования классических димеров карбоновых кислот.

С целью прояснить относительно неожиданный тип ассоциации указанного ряда соединений мы выполнили ряд квантово-химических расчетов: рассчитали вариант реально реализующегося неклассического димера и искусственно смоделированного классического [1].

По данным расчётов оба варианта водородносвязанных димеров устойчивы, со значительным энергетическим преимуществом классических димеров. Классические димеры сформированы с непосредственным участием неподеленной пары карбонильного атома кислорода. В то время как водородная связь в неклассических димерах, за единственным исключением, образована без явного участия НЭП, а соответствующий связевый путь проходит по биссектрисе угла между неподеленными парами.



Схематичное изображение а) неклассического (реально реализующегося) и б) классического (смоделированного) димеров.

Литература

1. Д.П. Герасимова, Л.В. Французова, Р.Р. Файзуллин, О.А. Лодочникова *Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки*, 2023, **165**.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 22-13-00284).

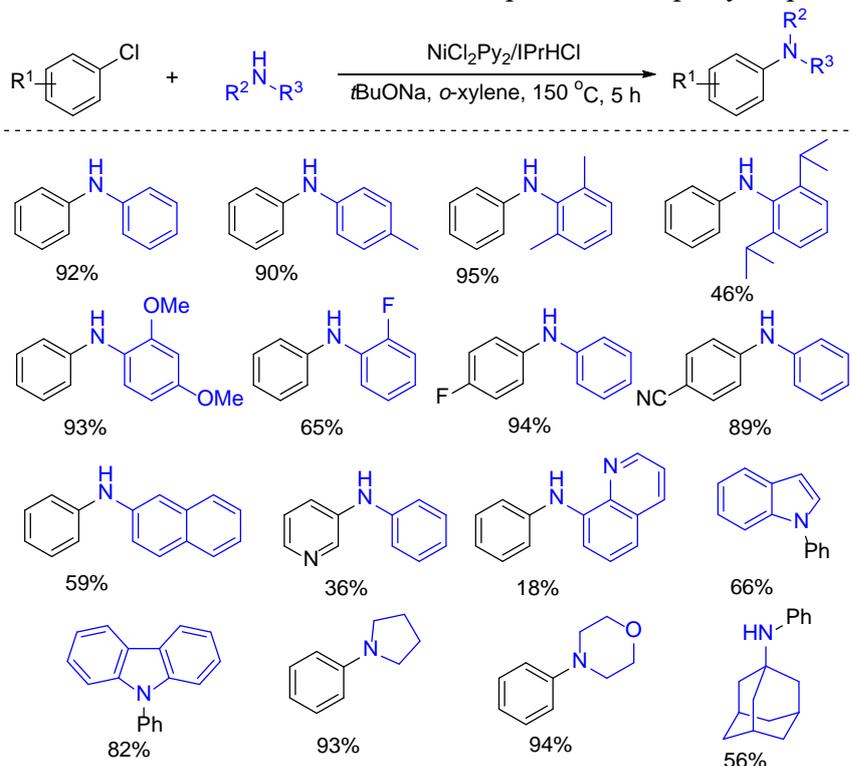
НОВАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА NiCl₂Py₂-IPr·HCl-tBuONa ДЛЯ КАТАЛИЗА РЕАКЦИЙ C–N КРОСС-СОЧЕТАНИЯ

Хазипов О.В.^а, Чернышев В.М.^а

^аЮжно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, ул. Просвещения, 132, Новочеркасск, 346428, Россия
e-mail: hazipov@bk.ru

Металл-катализируемые реакции образования связей C–N широко используются как в лабораторном, так и промышленном органическом синтезе. Хотя наибольшее распространение в катализе этих реакций получили соединения палладия, ведется активный поиск каталитических систем на основе более дешевых переходных металлов. Системы на основе комплексов Ni(0) проявляют высокую активность в катализе реакций C–N кросс-сочетания с участием малоактивных арилэлектрофилов, например, арилхлоридов. Однако большинство соединений Ni(0) крайне нестабильны на воздухе, что осложняет работу с такими катализаторами. Системы, в которых в качестве предшественников катализаторов используют комплексы Ni(II), обычно требуют применения специальных активаторов для восстановления Ni(II) до активных форм Ni(0).

Нами разработана простая самоактивирующаяся каталитическая система NiCl₂Py₂-NHC·HCl-tBuONa (NHC – N-гетероциклический карбен) для реакций аминирования различных арилхлоридов. Универсальность каталитической системы показана на широком спектре субстратов.



Ключевой особенностью разработанной каталитической системы является генерирование катализатора Ni/NHC *in situ* из коммерчески доступных и стабильных на воздухе реагентов NiCl₂Py₂, IPr·HCl и tBuONa. Механистические исследования показали, что *трет*-бутилат натрия играет роль не только основания, но и восстановителя комплексов Ni(II) до активных комплексов Ni(0).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 22-23-00308.

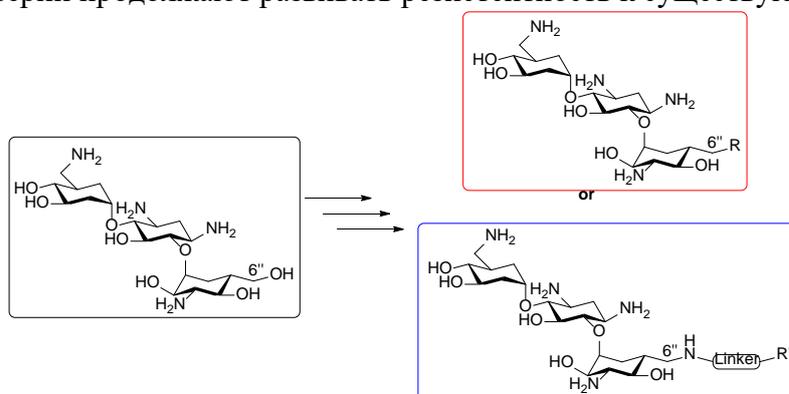
СИНТЕЗ 6''-МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КАНАМИЦИНА А

Шаповалова К.С.^а, Тевяшова А.Н.^а

^аФГБНУ Научно-исследовательский институт по изысканию новых антибиотиков имени Г.Ф. Гаузе, Москва, Россия.
e-mail: shapovalovaks97@yandex.ru

За последние десятилетия были достигнуты значительные успехи в профилактике, диагностике и лечении различных заболеваний, но инфекционные болезни по данным ВОЗ все еще являются одной из основных причин смертности населения.

Аминогликозиды являются одним из первых классов антибиотиков, которые начали применять в клинической практике, и они используются в настоящее время. Они обладают широким спектром антимикробной активности, что делает их эффективными против многих различных типов бактерий. Несмотря на долгую историю использования, аминогликозиды по-прежнему считаются многообещающими основами для разработки новых антибактериальных средств, особенно это связано с тем, что бактерии продолжают развивать резистентность к существующим антибиотикам.



Мы синтезировали серию аналогов 6''-дезоксиканамицина А с дополнительными протонируемыми группами (амино-, гуанидино или пиридиный) и проверили их биологическую активность. Нами впервые продемонстрирована способность тетра-N-защищенного-6''-О-(2,4,6-триизопропилбензолсульфонил)канамицина А взаимодействовать со слабым нуклеофилом пиридином с образованием соответствующего пиридинового производного. Структура всех полученных соединений подтверждена физико-химическими и спектральными методами, включая ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопию и масс-спектрометрию высокого разрешения. Чистота полученных соединений подтверждена методом ВЭЖХ.

Введение небольших диаминозаместителей в 6''-положение канамицина А существенно не изменило антибактериальную активность исходного антибиотика, но дальнейшая модификация путем ацилирования приводила к полной потере антибактериальной активности. Однако введение остатка гуанидина привело к соединению с улучшенной активностью против *S. aureus*. Более того, большинство полученных 6''-модифицированных производных канамицина А менее подвержены влиянию резистентного механизма, связанного с мутацией фактора элонгации G, чем исходный канамицин А [1].

Литература

1. K. Shapovalova, G. Zatonsky, N. Grammatikova, I. Osterman, E. Razumova, A. Shchekotikhin, A. Teyashova *Pharmaceutics*,. 2023, **15**, 1177.

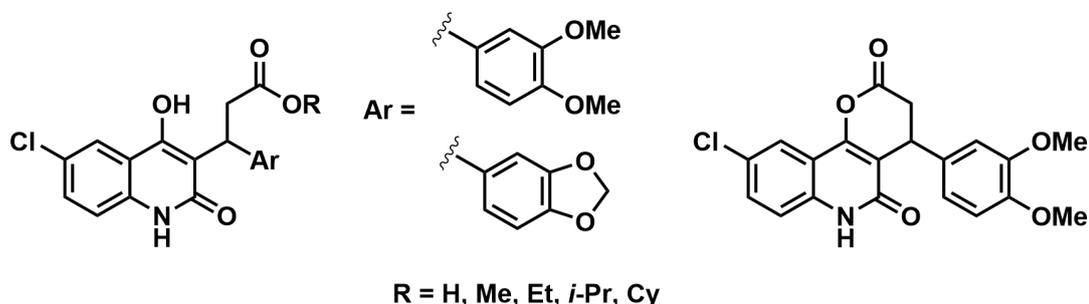
Авторы выражают благодарность к.б.н. Грамматиковой Н.Э. (ФГБНУ НИИНА) и д.х.н И.А. Остерману (СКОЛТЕХ) за проведение исследований по изучению биологической активности полученных соединений.

ПРОИЗВОДНЫЕ 4-ГИДРОКСИ-6-ХЛОРХИНОЛИН-2(1H)-ОНА – ПРЕДСТАВИТЕЛИ НОВОГО СТРУКТУРНОГО ТИПА, ПОЛУЧЕННОГО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МУЛЬТИКОМПОНЕНТНОЙ РЕАКЦИИ

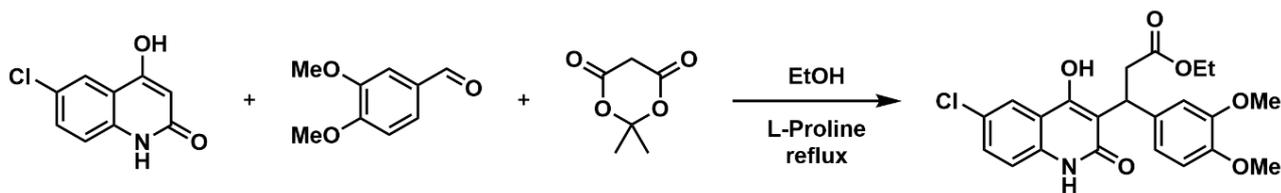
Шарковская К. И., Колмаков И. Г., Гришин Д. А., Белоглазкина Е. К.

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия.
e-mail: ksushatix@gmail.com*

4-гидроксихинолин-2(1H)-он в качестве основополагающего фрагмента структуры действующего вещества способен обуславливать проявление весьма разнообразных фармакологических свойств, в частности антибактериальных [1]. Ранее методами вычислительной химии был получен ряд соединений с единым структурообразующим мотивом. Данная серия веществ представляет собой производные хлор-замещенного по шестому положению 4-гидроксихинолин-2(1H)-она (рис. 1). Исходя из соображений структурной аналогии с уже описанными в литературе эффективными препаратами антибиотического действия, предполагается, что соответствующие соединения потенциально являются антибактериальными агентами [2].



На данный момент получена группа целевых соединений, содержащих основополагающий фрагмент 4-гидрокси-6-хлорхинолин-2(1H)-она. Важно, что конечные структуры получены путём четырёхкомпонентной реакции, в которой 3,4-диметоксибензальдегид и кислота Мельдрума, взаимодействуя, образуют промежуточный акцептор Михаэля, 4-гидрокси-6-хлорхинолин-2(1H)-он выступает в качестве донора Михаэля. Спирт является одновременно и растворителем, и внешним нуклеофилом, в то время как L-пролин осуществляет иминиевый катализ (рис. 2).



В настоящее время над синтезированной серией соединений проводятся биологические испытания на предмет наличия антибактериальной активности и общей цитотоксичности.

Литература

1. M. M. Abdou, Chemistry of 4-Hydroxy-2(1H)-quinolone. Part 1: Synthesis and reactions // Arabian Journal of Chemistry. 2017, **10**, 3324-3337.
2. Ferretti M.D., Neto A.T., Morel A.F., Kaufman T.S., Larghi E.L. Synthesis of symmetrically substituted 3,3-dibenzyl-4-hydroxy-3,4-dihydro-1H-quinolin-2-ones, as novel quinoline derivatives with antibacterial activity. // European Journal of Medicinal Chemistry. 2014, **81**.

СОЛИ 4-(СУЛЬФАНИЛ)- И 4-(СУЛЬФОНИЛ)МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ: СИНТЕЗ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ Pd/NHC

Шевченко М.А.^а, Пасюков Д.В.^а, Чернышев В.М.^а

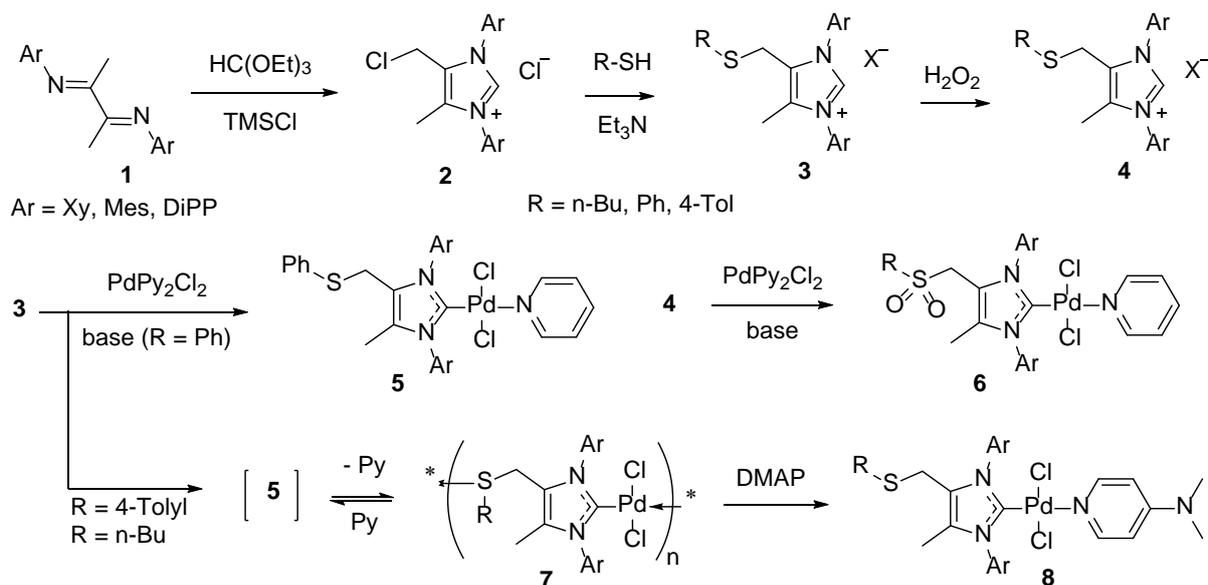
^аЮжно-Российский Государственный Политехнический Университет им. Платова (НПИ)

e-mail: maxshevch@yandex.ru

В рамках работы по поиску новых пролигандов для создания высокоэффективных M/NHC катализаторов нами была обнаружена и исследована каскадная гетероциклизация 1,4-диарил-1,4-диаза-1,3-диенов **1** с ортомуравьиными эфирами [1]. При наличии метила на атоме C2 в молекуле диена **1** эта реакция приводит к солям 4-хлорметил-1,3-диарилимидазолия **2**, представляющим собой новый функциональный билдинг-блок для синтеза имидазольных M/NHC, содержащих сложные заместители в гетероядре.

В данной работе рассмотрено нуклеофильное замещение атома хлора на меркаптаны с получением солей 4-(арил(алкил)сульфанил)метилимидазолия **3** и окисление этих соединений до соответствующих сульфонов **4**; исследованы закономерности протекания этих реакций и определены оптимальные условия их проведения.

Также показана возможность палладирования полученных солей **3,4** и рассмотрено влияние их природы на реакционные условия, необходимые для получения соответствующих Pd/NHC комплексов **5,6**. В зависимости от заместителя R атом серы группы -SR в комплексах **5** может конкурировать с пиридиновым солигандом за координацию с металлом, что приводит к продуктам полимерного строения **7**. Последние могут быть превращены в молекулярные комплексы **8** под действием более сильного нуклеофила (DMAP).



Литература

1. D. V. Pasyukov, M. A. Shevchenko, K. E. Shepelenko, O. V. Khazipov, J. V. Burykina, E. G. Gordeev, M. E. Minyaev, V. M. Chernyshev, V. P. Ananikov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, e202116131.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 22-23-00304).

НОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ Mn(III) И Ln(III) НА ОСНОВЕ ДИЗАМЕЩЕННЫХ ИМИННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ (ТИА)КАЛИКС[4]АРЕНОВ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАГНЕТИКИ

**Шутилов И.Д.^b, Стрельникова Ю.В.^{a,b}, Овсянников А.С.^a, Исламов Д.Р.^a, Дороватовский П.В.^c,
Лазаренко В.А.^c, Губайдуллин А.Т.^a, Литвинов И.А.^a,
Соловьева С.Е.^a, Антипин И.С.^{a,b}**

^aИнститут органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский научный центр
РАН, Казань, Россия

^bКазанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

^cНациональный Исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия
e-mail: iliyashutilov308@gmail.com

Благодаря широкому разнообразию органических лигандов и наличию упорядоченной структуры кристаллические металлорганические структуры способны обладать привлекательными магнитными/спиновыми свойствами, например, выступать в роли молекулярных магнетиков (SMM) - молекул, проявляющих медленную магнитную релаксацию, что позволяет получать новые молекулярные системы для хранения и обработки информации [1].

(Тиа)каликс[4]арены и их функциональные производные, зарекомендовали себя как эффективные лиганды для получения как дискретных комплексов (0D), так и координационных полимеров (1D-3D) при взаимодействии с катионами *d*- и *f*-элементов[2]. К примеру, тетрамарганцевый кластер на основе «классического» незамещённого каликс[4]арена проявляет свойства молекулярного магнита при температуре ниже 5 К [3].

В данной работе представлен синтез новых макроциклических лигандов на основе (тиа)каликс[4]аренов, содержащих иминные группы в координационном центре. Также продемонстрирована способность полученных соединений образовывать магнитоактивные комплексы при взаимодействии Mn(III) и Ln(III) (Er^{III}; Dy^{III}) - потенциальных молекулярных магнетиков.

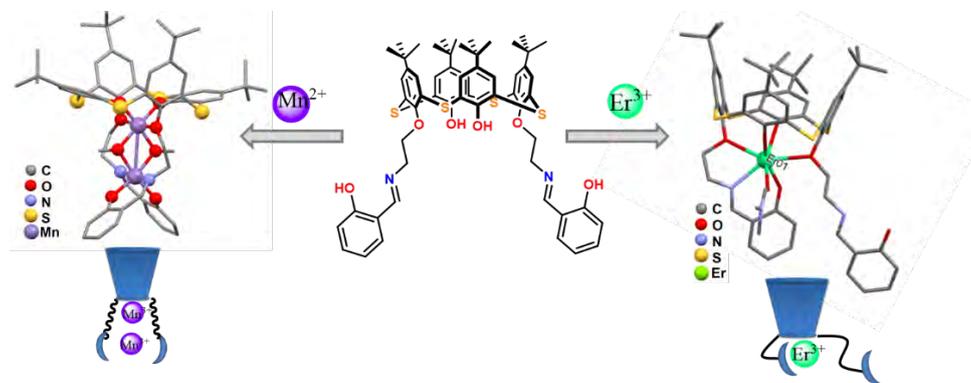


Рисунок 1. Влияние природы металла на мотив образующихся комплексов.

Литература

1. R.O. Fuller, G.A. Koutsantonis, M.I. Ogden, *Coord. Chem. Rev.*, 2020. **402**. 213066.E.N.
2. Y.F. Bi, G.C. Xu, W.P. Liao, S.C. Du, R.P. Deng, B.W. Wang. *Sci. China Chem.* 2012. **55**. 967–972.3.
- S.M. Aldoshin, I. S. Antipin, V. I. Ovcharenko, S. E. Solov'eva, A. S. Bogomyakov, D. V., Korchagin, A. N. Utenyshev, *Russ. Chem. Bull.*, 2013. **62**. 536-542

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-73-10139).

ЗАОЧНОЕ УЧАСТИЕ

СИНТЕЗ БАЗОВЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ НА ОСНОВЕ СВЧ-ПЛАЗМЕННОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

Агрба А.И.^а, Гринвальд И.И.^а, Капустин Р.В.^а

^а*Нижегородский государственный технический университет имени Р.Е. Алексеева*
e-mail: grinwald@mts-nn.ru

Прямые синтезы органических компонентов на основе СВЧ-плазменной конверсии метана, который является основным компонентом природного газа, является одним из перспективных направлений современной фундаментальной и прикладной химии. Это определяется тем, что при относительно хорошей селективности процессов удается существенно уменьшить энергетические затраты, повысить экологичность и сократить объемы отходов.

В настоящей работе предложен метод высокоэффективной СВЧ-плазменной конверсии метана в целевые продукты органического синтеза, такие как, ацетилен, бензол, ацетальдегид, винилхлорид, этиленгликоль, с использованием активации водной системы в тонких слоях на поверхности цеолитов.

Схема конверсии, представленная в работе, включает в себя блок генерирования СВЧ-плазмы на частоте 2,45 ГГц, реакторы синтеза, а также блок мониторинга и концентрирования продуктов реакции (рис.1). В отличие от известных схем, в нашей установке используется комбинированная система, состоящая из двух связанных реакторов. В первом из них - «горячем», который подвергается СВЧ-воздействию, генерируется плазма и одновременно происходит регулируемый отвод тепла от наружных стенок реактора за счет продувки газом разной температуры. Второй реактор – «холодный» установлен непосредственно после первого, снаружи от микроволновой системы. Такое сочетание элементов позволяет создать зону активации компонентов в плазменном канале и зон, в которых реагируют активные частицы. В «холодном» реакторе также образуется активный слой углеродных наночастиц, обладающий каталитическими свойствами при синтезе органических компонентов.

Активация водной системы для синтезов с участием ацетилена, воды или хлористого водорода происходит в тонком слое на поверхности цеолита при продувке метаном контейнера, соединённого с плазменной системой, за счет образования флуидо-подобной матрицы (рис.2).



Рисунок 1. СВЧ-плазменная установка



Рисунок 2. Блок образования тонких слоев

Предложенная технология переработки природного газа позволяет получить ряд продуктов органического синтеза с выходами от 45 до 80% в зависимости от направления протекания реакции и условий проведения процесса.

СЕЛЕКТИВНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ РАПСОВОГО МАСЛА В СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ВОДНЫХ УСЛОВИЯХ

Аетов А.У.^а, Усманов Р.А.^а, Габитов Р.Р.^а, Мазанов С.В.^а, Вольева В.Б.^б, Рыжакова А.В.^б,
Овсянникова М.Н.^б, Мусин Р.З.^в, Гумеров Ф.М.^а, член-корреспондент РАН Варфоломеев С.Д.^б

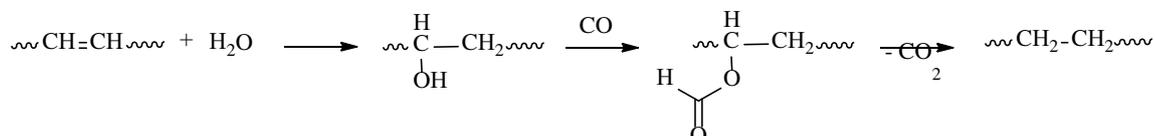
^аКазанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

^бИнститут биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН, Москва, Россия

^вИнститут органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН,
Казань, Россия

e-mail: violetta.voleva@gmail.com

Олеиновая кислота (C₁₇H₃₃COOH, ОК) является базовым соединением в синтезе современных смазочных материалов. Получение технической ОК щелочным гидролизом рапсового масла (65-68% ОК) отличается высокой трудоемкостью, длительностью, образованием загрязненных стоков. Возможность минимизации этих недостатков исследована в рамках гидротермального процесса гидролиза в суб- и сверхкритических водных условиях. Эксперименты проведены на установке периодического действия [1] при *p* 30 МПа, *T* в диапазоне 573-653 К, длительность 30 мин., соотношение вода : масло 1:1 и 2:1. Жирно-кислотный состав гидролизатов анализировали хроматомасс-спектрометрически. Во всех проведенных экспериментах основным компонентом жирнокислотной фазы является ОК. В процессе с параметрами 573 К, соотношение вода : масло 2:1 содержание ОК достигает 94.9% значительно превышая ее содержание в исходном масле. Практически эквивалентно в гидролизатах падает количество линолевой кислоты, что свидетельствует о ее превращении в ОК в результате гидрирования одной из ненасыщенных связей. Предложен ступенчатый механизм такого превращения, включающий гидратацию линолевой кислоты с образованием гидроксиолеиновой кислоты (ОН-ОК), ее взаимодействие с СО с образованием формиата, превращающегося в результате декарбоксилирования в ОК.



Образование ОН-ОК зарегистрировано в гидротермальном превращении индивидуальной линолевой кислоты при 573 К и соотношении вода : кислота 3:1.

В экспериментах с варьированием параметров гидротермального процесса показано, что повышение температуры сверх 573 К и длительности сверх 30 мин приводит к нежелательному процессу гидрирования целевой ОК с образованием предельных стеариновой и далее пальмитиновой кислот.

Таким образом, в гидротермальном процессе происходит качественное изменение состава гидролизатов в результате превращения *in situ* непредельных линолевой и олеиновой кислот.

При соблюдении экспериментально установленных оптимальных параметров гидротермальный процесс переработки рапсового масла позволяет непосредственно в ходе гидролиза достичь высокой степени селективности выделения олеиновой кислоты, близкой к индивидуальному продукту, что экономически более предпочтительно, чем традиционный гидролиз, и в большей степени соответствует современным экологическим стандартам.

Литература

1. Sh. A. Biktashev, R. A. Usmanov, R. R. Gabitov, R. A. Gazizov, F. M. Gumerov, F. R. Gabitov, I. M. Abdulagatov, R. S. Yarullin, I. A. Yakushev *Biomass and Bioenergy*, 2011, **35**, 7, 2999.

ЦИКЛИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ХИНОКСАЛИНА

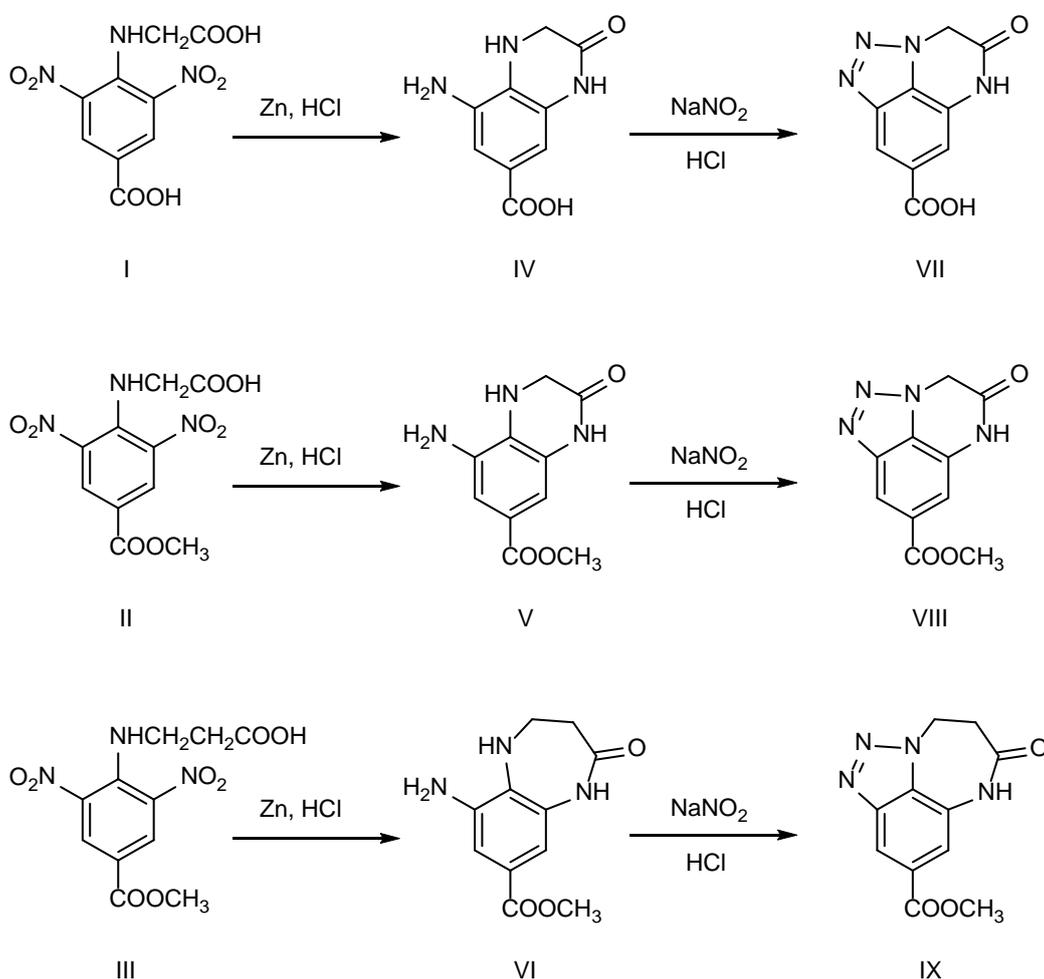
Анпёнова Е.П., Рощупкина Д.А., Протасов Н.Н., Первалов В.П.

*Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева,
Москва, Россия.*

e-mail: e.anpenova@yandex.ru

Быстрое развитие органической химии обеспечивается практическими потребностями. Одной из таких потребностей является наличие доступных, надежных и эффективных лекарственных препаратов для профилактики и лечения заболеваний. Известно, что производные хиноксалина обладают различными видами биологической активности [1].

Нами были проведены реакции восстановления 4-карбоксиметиламин-3,5-динитробензойной кислоты (I), метилового эфира 4-карбоксиметиламин-3,5-динитробензойной кислоты (IV), метилового эфира 4-карбоксиэтиламин-3,5-динитробензойной кислоты (VII) цинком в среде соляной кислоты с одновременной циклизацией до соответствующих аминов (II, V, VIII), которые при реакции с NaNO₂ в соляной кислоте превращались в гетероциклы (VII-IX).



Строение соединений I–IX было подтверждено данными ЭСП, ИК, ЯМР и масс-спектров.

Литература

1. Y. Deepika, P.S. Nath, K. Sachin, S. Shewta *Int. J. Curr. Pharm. Res.*, 2011, **2**, 33.

РЕАКЦИИ S-ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИИ И SH-ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ ХРОМЕНОНОВ С СЕРОВОДОРОДОМ В УСЛОВИЯХ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ АКТИВАЦИИ РЕАГЕНТА

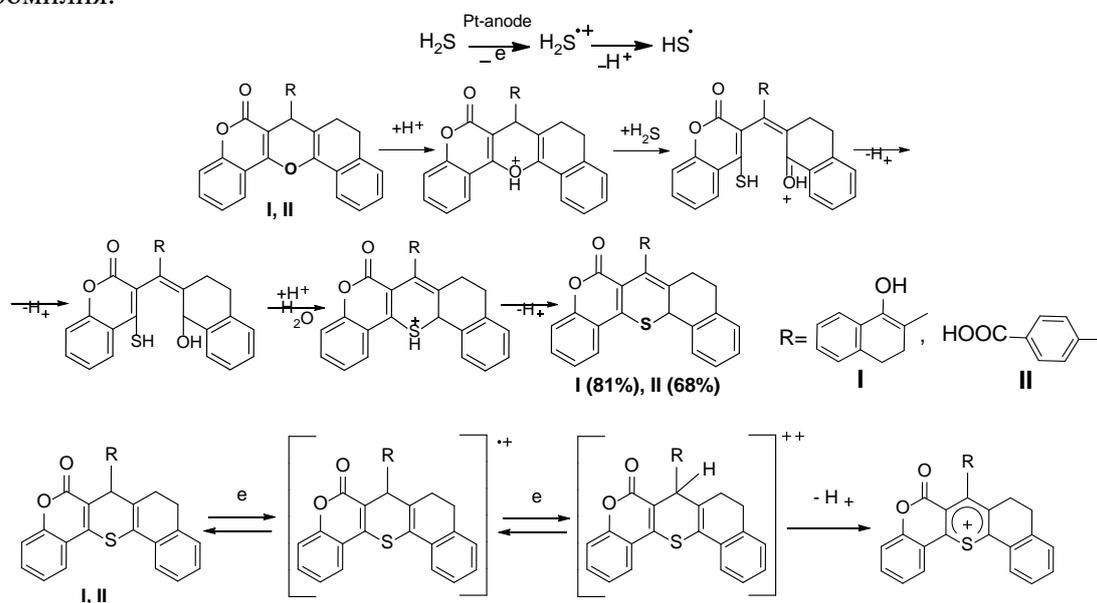
Бирюкова Т.А., Джарлкасов Р.И., Шинкарь Е.В., Берберова Н.Т.

Астраханский государственный технический университет, Институт нефти и газа, Астрахань, Россия.

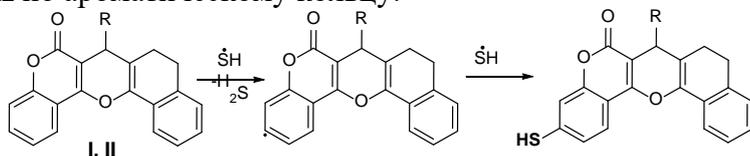
e-mail: tatyanka.biryukova.03@mail.ru

Природные и синтетические гетероциклические соединения, включающие хроменовый фрагмент, обладают высокой биологической активностью и широким спектром лекарственного действия [1]. Методы формирования тиохроменового цикла с участием H_2S реализуются с использованием каталитических методологий или при повышенной температуре [2].

В работе предложен способ одновременной S-гетероциклизации и SH-функционализации 2Н-хромен-2-онов **I**, **II** в условиях прямой электрохимической активации H_2S (1,7 В) при 25 °С. В результате анодной активации H_2S в смеси $\text{CH}_3\text{CN}:\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1:1) генерируются реакционноспособные частицы (H^+ , HS^\bullet), инициирующие два типа превращений соединений **I**, **II**. Основным направлением является реакция S-гетероциклизации с последующей гетероароматизацией 2Н-тиохромен-2-онов в соли тиохромилия.



В качестве примеси (до 5%) побочного соединения наблюдался продукт тиолирования 2Н-хромен-2-онов **I**, **II** по ароматическому кольцу.



Наиболее высокую реакционную способность в данном взаимодействии проявило соединения **I**, что обусловлено природой заместителя в хроменовом фрагменте.

Литература

1. A. Chaudhary, K. Singh, N. Verma, S.Kumar, D. Kumar, P. P. Sharma. *Mini-Reviews in Med. Chem.* 2022, **22** (21), 2736.
2. N. A. Ahlemeyer, V. B. Birman, *Org. Lett.*, 2016, **18**, 3454.

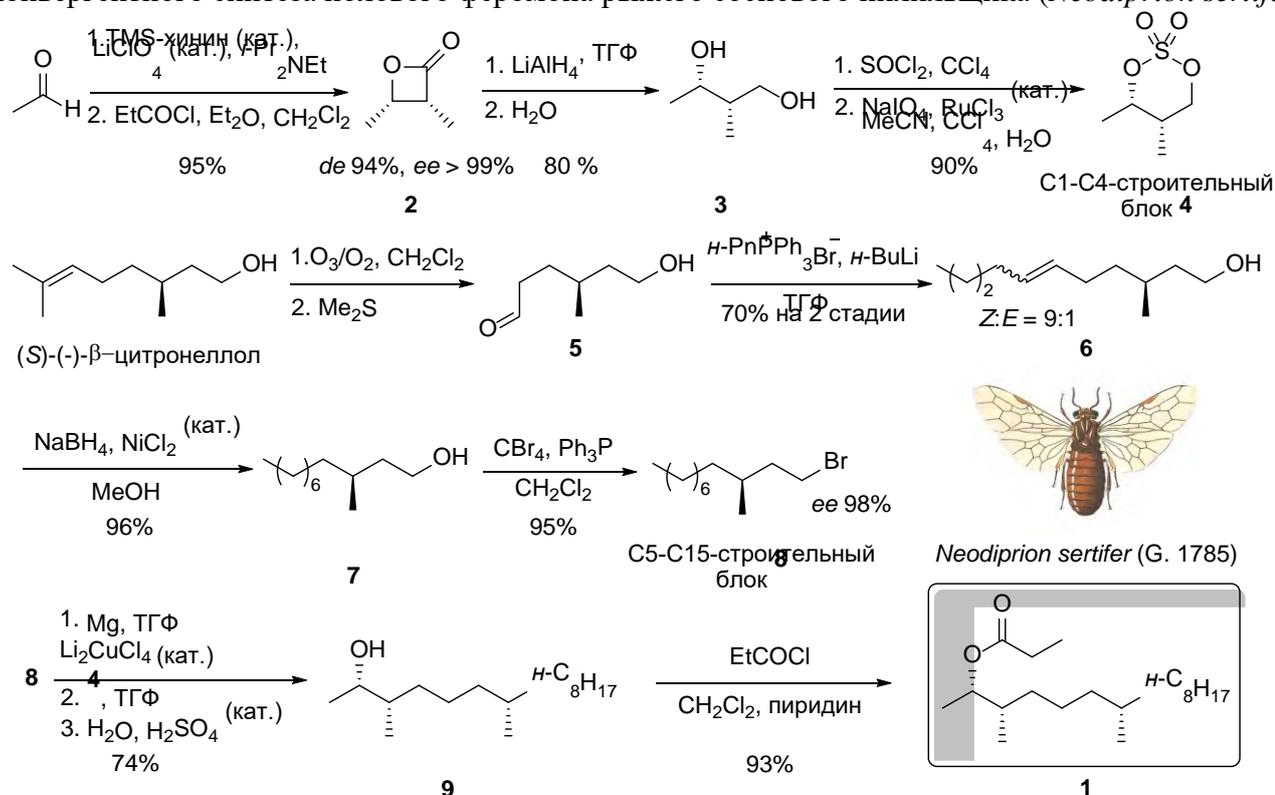
Работа выполнена в рамках НИОКТР (№ госрегистрации 123031400121-0) ФАР

АСИММЕТРИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПОЛОВОГО ФЕРОМОНА РЫЖЕГО СОСНОВОГО ПИЛИЛЬЩИКА *Neodiprion sertifer* (G. 1785)

Буцько Е.С., Шклярук Д.Г.

Белорусский государственный университет,
химический факультет, Минск, Республика Беларусь.
e-mail: butkoekaterina6@gmail.com, denis.shklyaruck@gmail.com

Стереоселективный синтез действующих веществ феромонных препаратов является актуальной задачей, поскольку эффективность их применения определяется высокой стереохимической чистотой хиральных соединений. Рыжий сосновый пилильщик (*Neodiprion sertifer*) является одним из наиболее распространенных и опасных вредителей сосновых насаждений. Для мониторинга его численности используются ловушки, содержащие феромонные диспенсеры. Основным компонентом в составе ловушек для привлечения данного вредителя является пропионат (2*S*,3*S*,7*S*)-3,7-диметил-2-пентадеканола **1**. Нами была разработана высокостереоселективная эффективная схема конвергентного синтеза полового феромона рыжего соснового пилильщика (*Neodiprion sertifer*):



Для получения С1-С4-строительного блока молекулы феромона **1** использовали органокаталитическую реакцию [2+2]-присоединения метилкетена (генерируется *in situ* из EtCOCl) к этанолу с последующим восстановлением лактона **2** до диола **3** и переводом последнего в циклический сульфат **4**. С5-С15-Строительный блок синтезировали исходя из (S)-(-)-β-цитронеллола с применением реакции озонлиза, oleфинирования гидроксиальдегида **5** по Виттигу, гетерогенного восстановления С=C-связи в спирте **6** и реакции Аппеля. Последующее *sp*³-*sp*³-кросс-сочетание бромиды **8** с циклическим сульфатом **4** приводило к спирту **9**, пропионилирование которого давало целевое соединение **1**.

Структуры полученных соединений подтверждены методами ¹H-, ¹³C-ЯМР-, ИК-спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии и масс-спектрометрии высокого разрешения.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда фундаментальных исследований (ГПНИ 520/46).

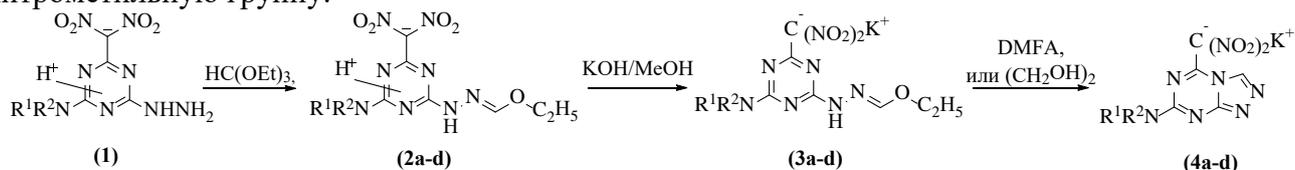
ОСОБЕННОСТИ КОНДЕНСАЦИИ ДИНИТРОМЕТИЛ-ГИДРАЗИНО-1,3,5-ТРИАЗИНОВ С ОРТОМУРАВЬИНЫМ ЭФИРОМ

Головина О.В., Бахарев В.В.

Самарский государственный технический университет,
инженерно-технологический факультет, Самара, Россия.

e-mail: Golowina.ov@yandex.ru

Динитрометил-1,2,4-триазоло-1,3,5-триазины представляют интерес в качестве базовой структуры для синтеза биологически активных соединений, энеггонасыщенных материалов, газогенераторов и молекулярных переключателей. В данном сообщении приведены результаты исследований по синтезу 1,2,4-триазоло-1,3,5-триазинов, содержащих в цикле 1,3,5-триазина динитрометильную группу.



Для формирования аннелированного цикла 1,2,4-триазола в реакции с гидразино-1,3,5-триазинами (1) в качестве одноуглеродного субстрата выбран ортомуравьиный эфир. При нагревании цвиттер-ионных солей (1) с ортомуравьиным эфиром во всех случаях были получены исключительно этоксиметилиденовые производные (2a-d), и последующей циклизации в условиях проведения реакции не происходило.

Попытки осуществления циклизации нагреванием цвиттер-ионных солей (2a-d) в ДМФА или этиленгликоле также не привели к положительным результатам. Поэтому были получены калиевые соли этоксиметилиденовых 1,3,5-триазинов (3a-d) действием КОН в метаноле. Нагревание калиевых солей (3a-d) в ДМФА или этиленгликоле приводило к образованию 7-диалкиламино([1,2,4]триазоло[4,3-a][1,3,5]триазин-5-ил)динитрометанидов калия (4a-d) с выходом 50-80%. Во всех случаях циклизация происходила региоселективно в направлении динитрометильного фрагмента без перегруппировки типа Димрота с образованием [4,3-a]-изомера.

Структура соединений (4a-d) в твердом состоянии была установлена на основании данных РСА соединения (4a). Образование [4,3-a]-изомера подтверждается данными ^1H и ^{13}C ЯМР спектров. Отнесение сигналов атомов углерода бициклической системы сделано на основе данных НМВС эксперимента.

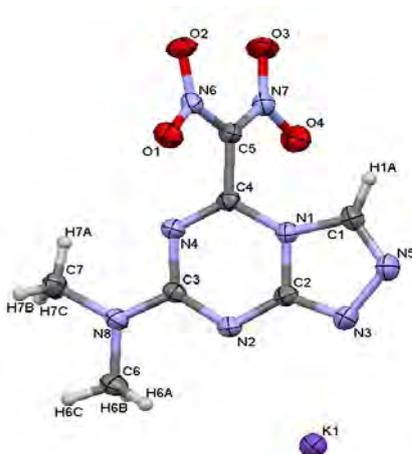


Рис 1. Структура 7-диметиламино([1,2,4]триазоло[4,3-a][1,3,5]триазин-5-ил)динитрометанида калия 4a

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1,6-ДИАМИНО-4-АРИЛ-2-ОКСО-1,2-ДИГИДРОПИРИДИН-3,5-ДИКАРБОНИТРИЛОВ С ГЛИОКСАЛЕМ

Долганов А.А.^а, Чикава А.Р.^а, Доценко В.В.^а

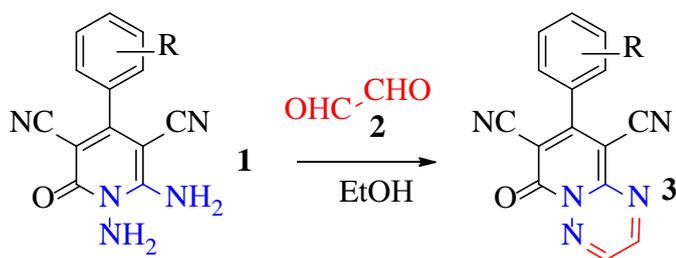
^аКубанский государственный университет,

химический факультет, Краснодар, Россия

e-mail: alexsm2004@gmail.com

Введение, материалы и методы исследования. Замещенные 1,6-диамино-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3,5-дикарбонитрилы **1**, легко доступные в результате трехкомпонентной конденсации цианоацетидразида с малононитрилом и альдегидами, являются удобными исходными реагентами для получения широкого спектра полизагетероциклов с мостиковым азотом. Наличие двух аминогрупп в структуре молекулы 1,6-диамино-4-арил-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3,5-дикарбонитрила открывает богатые синтетические возможности для использования соединений в качестве субстрата в реакциях аминотетилирования. Результатом аминотетилирования следует ожидать образование новых гетероциклических продуктов. Для достижения результата использовались классические методы органического синтеза, а также физико-химические методы исследования строения – ИК-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия. Оценка индивидуальности соединений проводилась методом ТСХ на пластинах Сорбфил-А, элюент ацетон–петролейный эфир или этилацетат–петролейный эфир, проявитель – пары йода, УФ свет.

Результаты и заключения. При обработке соединений **1** небольшим избытком избытком глиоксаля **2** в растворе DMF и этаноле были получены соединения **3**. Реакция протекает, очевидно, через образование полуаминалей с последующей дегидратацией. Продукты представляют собой темноокрашенные порошки, легко растворимые в ацетоне и этилацетате. Строение соединений **3** установлено на основании анализа данных ИК и ЯМР-спектров. Так, в ИК-спектре соединения **3a** (R = 4-F) обнаруживаются полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям сопряженных цианогрупп при 2214 см⁻¹, скелетные колебания обоих гетероядер, но при этом отсутствуют полосы поглощения O–H или N–H, которые следовало бы ожидать при иной структуре продукта конденсации. Исходя из доступных 4-арил-1,6-диамино-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3,5-дикарбонитрилов **1** были получены соединения ряда 1,2,4-триазоло[1,5-a]пиридина с потенциальным биологическим действием.



Литература

1. Soto J. L., Seoane C., Zamorano P., Cuadrado F. J. *Synthesis.*, 1981, N 7, 529.
2. Ibrahim M. A., El-Gohary N. M. *Heterocycles.*, 2014, **89**, 1125.

COPPER-CATALYZED CASCADE TRANSFORMATION OF CYCLOPROPANOLS INTO β -ENAMINONES VIA OXIDATIVE RING CLEAVAGE

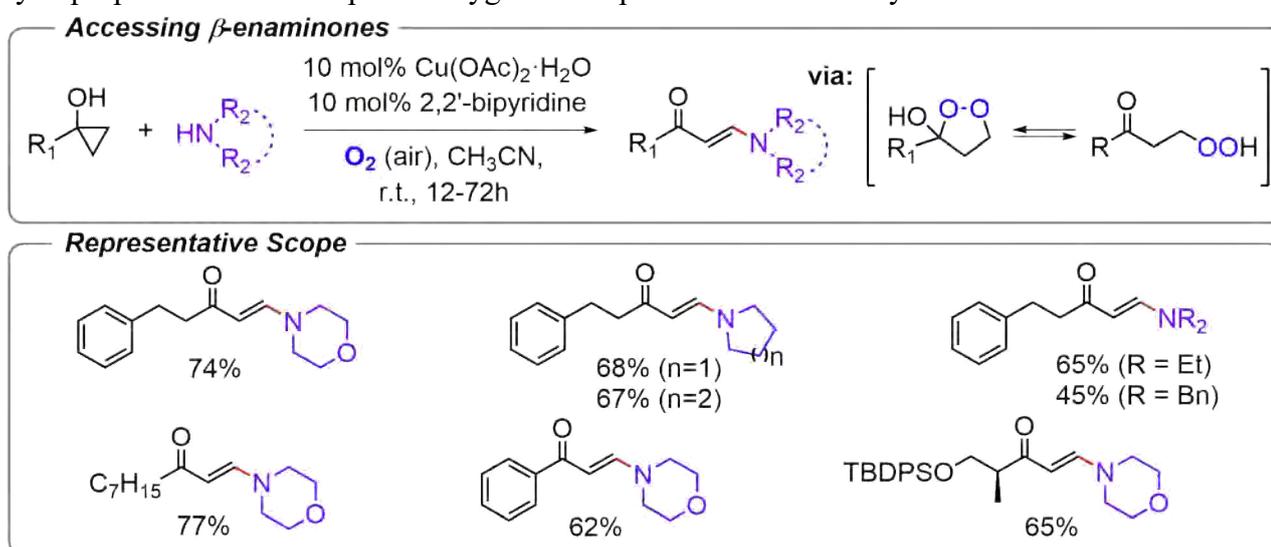
Zavalinich V.A.^a, Novikau I.V.^a, Kananovich D.G.^b and Masiuk U.S.^a

^a Department of Chemistry, Belarusian State University, Leningradskaya 14, 220006 Minsk, Belarus.

^b School of Science, Department of Chemistry and Biotechnology, Tallinn University of Technology, Akadeemia tee 15, 12618 Tallinn, Estonia.

e-mails: viktoryiazavalinich@mail.ru; masiukvs@yandex.ru

Copper catalysts are widely used for a diversity of organic transformations, including the oxidation reactions that proceed with molecular oxygen as an oxidant [1]. Copper-assisted ring cleavage of cyclopropanols is a useful tool for the synthesis of many organic compounds and is in wide interest of organic community [2]. Such reactions may proceed via different mechanistic pathways, which offers the opportunity for design of transformations yielding relevant intermediates and products of fine chemical interest [2]. Here, we report one-pot cascade synthesis of β -enaminones, which are valuable precursors for the obtaining of heterocycles and drugs [3, 4], based on the oxidative cleavage of readily available tertiary cyclopropanols with atmospheric oxygen in the presence of secondary amines.



References

1. S.E. Allen, R.R. Walvoord, R. Padilla-Salinas, M.C. Kozlowski *Chem. Rev.* 2013, **113**, 6234.
2. T.R. McDonald, L.R. Mills, M.S. West, S.A.L. Rousseaux *Chem. Rev.* 2021, **121**, 3.
3. H.M. Gaber, M.C. Bagley, Z.A. Muhammad, S.M. Gomha *RSC Adv.* 2017, **7**, 14562.
4. J. Huang, F. Yu *Synthesis* 2021, **53**, 587.

This research was funded by Belarusian Ministry of Education.

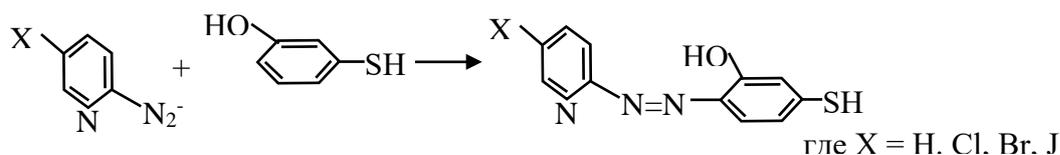
1-(2-ПИРИДИЛАЗО)-2-ГИДРОКСИ-4-МЕРКАПТОФЕНОЛ И ГАЛОГЕНПРОИЗВЕДЕНИЕ КАК АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИКЕЛЯ

Залов А.З., Кулиев К.А., Г.И.Ибрагимов, С.Г.Алиев

*Азербайджанский Государственный Педагогический Университет, Баку, Азербайджан
e-mail: Zalov1966@mail.ru*

Экстракционно-фотометрическим методом изучено взаимодействие никеля с азомеркаптофенолом (АМФ, H_2L) {1-(2-пиридилазо)-2-гидрокси-4-меркаптофенол (ПГМФ), 1-(5-хлор-2-пиридилазо)-2-гидрокси-4-меркаптофенол (ХПГМФ), 1-(5-бром-2-пиридилазо)-2-гидрокси-4-меркаптофенол (БПГМФ), 1-(5-иод-2-пиридилазо)-2-гидрокси-4-меркаптофенол (ИПГМФ)} в присутствии аминофенолов (АФ): 2-(N,N-диметиламинометил)-4-метилфенол (АФ₁), 2-(N,N-диметиламинометил)-4-хлорфенол (АФ₂).

Синтез АМФ осуществляли по реакции:



ПГМФ-ИК (KBr, cm^{-1}): – 3460 ν (OH), 2570 ν (SH), 1290 и 1170 ν (C-N), 1395 ν (N=N).

1H ЯМР (300,18 МГц, C_6D_6): δ 14 (s, 1H – OH), δ 2.560 (s, 1H – SH), δ 6.304 (s, 1H Ar–H), δ 6.560 (s, 1H Ar–H), δ 7.616 (s, 1H Ar–H), δ 7.436 (s, 1H Pr–H), δ 7.812 (s, 1H Pr–H), δ 7.989 (s, 1H Pr–H), δ 8.607 (s, 1H Pr–H).

ХПГМФ-ИК (KBr, cm^{-1}) – 3460 ν (OH), 2573 ν (SH), 1294 и 1171 ν (C-N), 1395 ν (N=N).

1H ЯМР (300,18 МГц, C_6D_6): δ 14 (s, 1H – OH), δ 2.560 (s, 1H – SH), δ 6.304 (s, 1H Ar–H), δ 6.560 (s, 1H Ar–H), δ 7.616 (s, 1H Ar–H), δ 7.812 (s, 1H Pr–H), δ 7.993 (s, 1H Pr–H), δ 8.621 (s, 1H Pr–H).

Протон -SH группы отщепляется при $pH > 3$; протон –OH группы – при $pH > 6$. В зависимости от кислотности среды АМФ может существовать в виде трех форм: H_2R , HR^- , HR^{2-} . АМФ с никелью образуют окрашенные комплексы, нерастворимые в неполярных органических растворителях. При введении в систему аминов наблюдается переход анионных комплексов в органическую фазу в виде разнолигандного комплекса (РЛК). При однократной экстракции хлороформом извлекается 97.1–98.9% никеля (II) в виде РЛК. Оптимальный интервал кислотности находится при $pH_{оп.}$ 2.4 – 6.5 ($pH_{об.}$ 0.7 – 8.4). Максимальная оптическая плотность достигается в течение 8-12 мин. Увеличение водной фазы в 20 раз по отношению к органической не оказывает влияние на полноту извлечения. Максимальный аналитический сигнал при образовании РЛК заметен при 605–648 нм. Контрастность и чувствительность реакции уменьшается в ряду ХПГМФ–БПГМФ–ИПГМФ–ПГМФ. Стехиометрию РЛК устанавливали методами сдвига равновесия и относительного выхода (Ni(II): АМФ: АФ=1:2:2). РЛК в органической фазе не полимеризуются и находятся в мономерной форме ($\gamma=0.94-1.07$). Экстракты РЛК Ni(II) подчиняются основному закону светопоглощения при концентрациях 0.5–18 мкг/мл. Определению Ni(II) с АМФ и АФ не мешают ионы щелочных, щелочно-земельных элементов и РЗЭ. Мешающее влияние ионов устранено изменением pH среды с помощью маскирующих веществ и применением экстракции.

Разработанная методика определения никеля применена к анализу различных природных материалов.

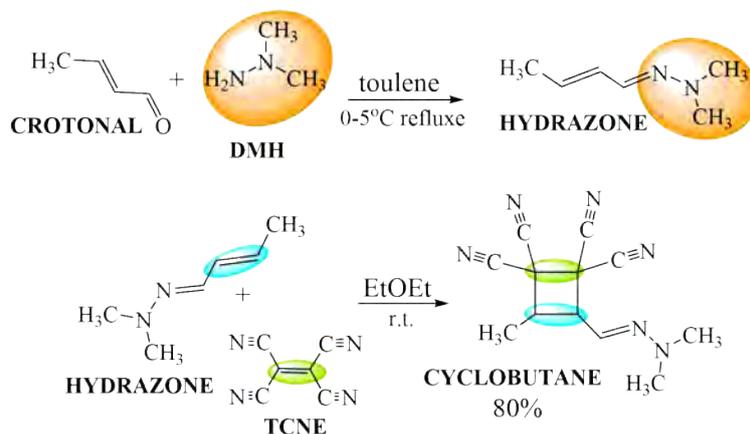
НЕКОНДИЦИОННЫЙ ГЕПТИЛ В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

Иванова Е.С.^а, Насакин О.Е.^а

^аЧувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова
428015 Чебоксары, Московский пр-т, д. 15.

e-mail: lizachimic@mail.ru

Ракетное топливо гептил (несимметричный диметилгидразин) мгновенно абсорбирует влагу из воздуха с потерей положительных свойств. Классический способ утилизации канцерогенного и горючего соединения осуществляется через его экзотермическую реакцию с формалином. Продукт конденсации в кислой среде образует полимерную массу, пригодную для сжигания. Идея переработки несимметричного диметилгидразина через его взаимодействие с альдегидом натолкнула нас на вовлечение некондиционного ракетного топлива в органический синтез. Вместо формальдегида – реагента для полупродукта классической утилизации, нами был взят кротональ. Данный выбор обусловлен востребованностью гидразонов непредельных альдегидов в медицине [1-3]. Как оказалось, диметилгидразон кротоналя, неожиданно с лёгкостью, при стандартных условиях, даёт замещенное циклобутановое производное с тетрацианоэтиленом. В настоящий момент проводится испытание этого уникального соединения.



Литература

1. Н. Зеленин, *Соросовский образовательный журнал*, **1996**, 12, 41–46.
2. А. Калямина, А. Тырков, *Экологические системы и приборы*, **2005**, 9, 51–53.
3. А. Тырков, Н. Щурова, *Экологические системы и приборы*, **2005**, 9, 59–61.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 23-23-00656).

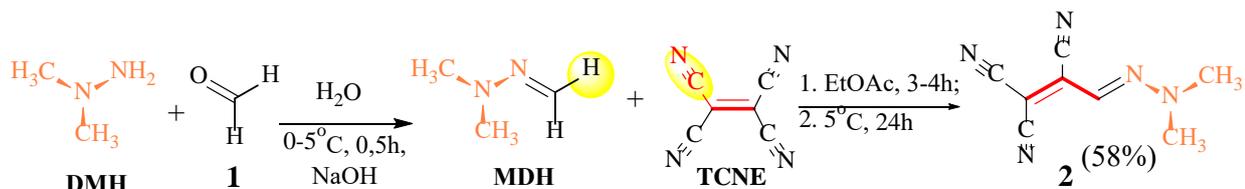
ГЕПТИЛ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

Иванова Е.С.^а, Насакин О.Е.^а

^аЧувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова 428015 Чебоксары,
Московский пр-т, д. 15.

e-mail: lizachimic@mail.ru

Несимметричный диметилгидразин (DMH) - основной компонент ракетного топлива (РТ) “гептил” (Г), широко применяемого во многих странах мира [1]. Обладает комплексом достоинств, но чрезвычайно токсичен и склонен к необратимой гидратации, что заставляет переходить на другие виды РТ. В связи с огромными объемами приходящего в негодность Г остро стоит вопрос об утилизации Г. Обычная схема через реакцию Г с формальдегидом с мгновенным образованием на порядок менее токсичного метиленового производного (MDH) [2]. Затем MDH в кислой среде переводят в полимер, который сжигают с образованием огромного количества «лисыих хвостов» - оксидов азота. Мы предлагаем использовать полупродукт утилизации – MDH как для тонкого органического синтеза, так и в синтезе биоактивных соединений Мы предлагаем использовать MDH и тетрацианоэтилен (TCNE) для синтеза потенциального антимикробного красителя и фотосенсибилизатора. Полученное соединение 2 в настоящий момент проходит испытания на биологическую и оптическую активность.



Литература

1. I.A. Lavrinenko, V.A. Lavrinenko, *Bulletin of NSU. Series: Biology, Clinical Medicine*, **2012**, 10(3), 229-233.
2. F. Klages, G. Nober, F. Kircher, M. Bock, *Justus Liebig's Annalen Der Chemie*, **1941**, 547(1), 1-38

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 23-23-00656).

ФЕРРОЦЕНИЛАМИНЫ И ФЕРРОЦЕНИЛАМИДЫ. С-3 И С-28 МОДИФИКАЦИЯ БЕТУЛИНОВОГО КАРКАСА

Каверни М.В., Снегур Л.В.

*Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук,
Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 28.
e-mail: snegur@ineos.ac.ru*

Растительные пентациклические тритерпеноиды – широко распространенные биологически активные природные соединения с практически неисчерпаемым спектром биологической активности [1]. Серьезным ограничением для применения этих соединений в медицине является их сравнительно невысокая биодоступность. Решение проблемы – химическая модификация. Один из способов придания молекулам фармакологически полезных свойств – ферроцен-модификация [2, 3].

Для синтеза гибридов **1** и **2** по положению С-3 использована 3-аминобетулиновая кислота и феррилферроцен в условиях восстановительного аминирования или имидазолид ферроценкарбоновой кислоты в присутствии *N,N*-диметиламинопиридина (Рис. 1).

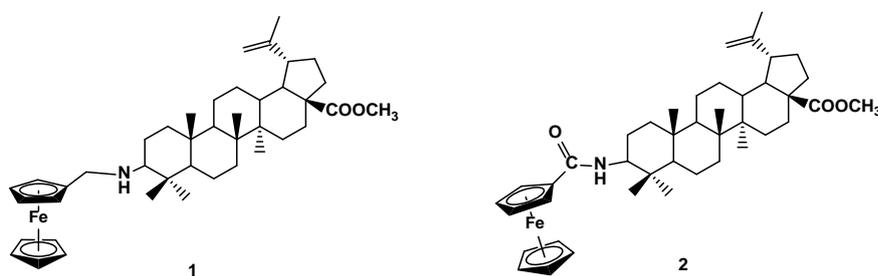


Рис. 1. Ферроцен-модифицированные гибриды 3-аминобетулиновой кислоты

Для С-28 модификации реализована реакция сочетания бетулонового альдегида с ферроцениламинами в условиях восстановительного аминирования (Рис. 2, соединения **3a-f**) или дегидрохлорирования при взаимодействии хлорангидрида бетулоновой кислоты с ферроцениламинами (Рис. 2, соединения **4a-f**). Соответствующие ферроцен-модифицированные конъюгаты синтезированы с хорошими выходами.

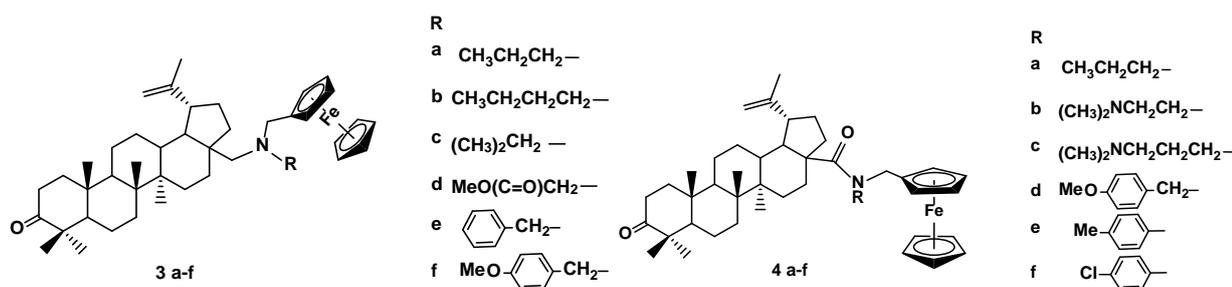


Рис. 2. Ферроцен-модифицированные гибриды бетулинового каркаса

Литература

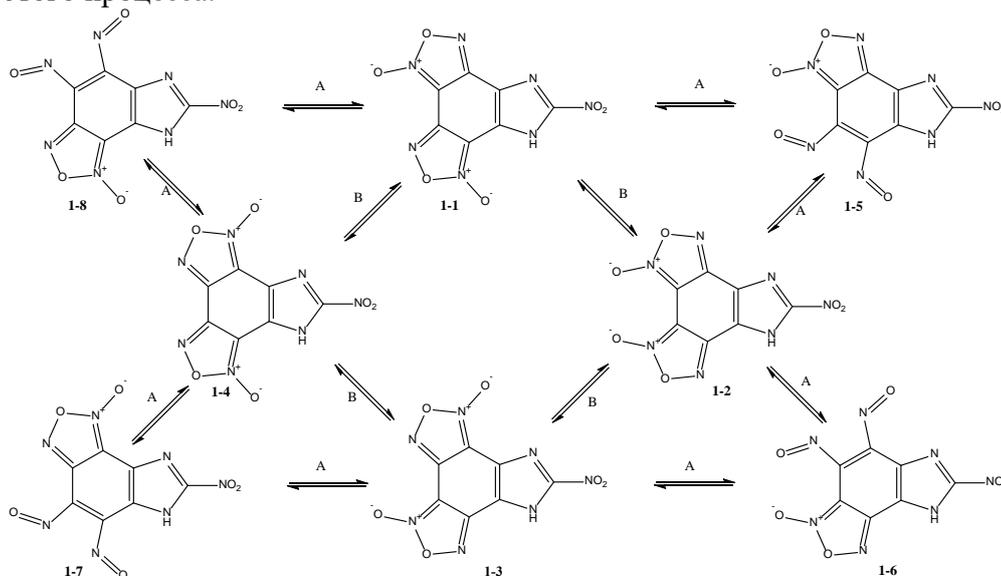
1. Kaverin M. V., Morozova P. A., Snegur L. V. Betulin, betulonic acid, 3-aminobetulinic acid. Improved extraction and preparative syntheses of derivatives. *Russ. Chem. Bull.* **2022**, 71(10), 2236-2240.
2. Снегур Л. В., Сименел, А. А., Родионов, А. Н., Боев, В. И. Ферроцен-модификация органических соединений для медицинского применения. *Известия Академии наук. Серия химическая.* **2014**, 1, 26-36.
3. Snegur L. V. Modern Trends in Bio-Organometallic Ferrocene Chemistry. *Inorganics.* **2022**, 10(12), 226.

ОЦЕНКА АКТИВАЦИОННЫХ БАРЬЕРОВ РЕАКЦИЙ ТАУТОМЕРИЗАЦИИ С-НИТРОИМИДАЗО[4,5-Е]БЕНЗО[1,2-С;3,4-С']ДИФУРОКСАНА МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

**М.Е. Кобякова¹, Т.А. Кудрявцев¹, С.Ю. Белоусов¹, В.И. Колесов¹, В.В. Забрдин¹,
Д.С. Лоторев¹, В.Л. Королев¹**

¹ФГБОУ ВО «Курский государственный университет» г. Курск
e-mail: kobyakova.masha@inbox.ru

С целью выяснения энергетических аспектов таутомеризации С-нитроимидазо[4,5-е]бензо[1,2-с;3,4-с']дифуросана (**1**) методом DFT B3LYP / 6-311G**++ проведено квантово-химическое моделирование этого процесса.



В качестве наиболее вероятных механизмов изомеризации **1** предложены два возможных пути, исследованных ранее на простейшем примере фуросана [1]. Путь А описывает двухстадийный процесс, протекающий с образованием динитрозо-интермеdiатов (**1-5**, **1-6**, **1-7**, **1-8**). Путь В представляет одностадийный процесс, в котором разрыв старых и образование новых эндоциклических N-O связей происходит в едином элементарном акте. Результаты расчетов свидетельствуют о незначительной энергетической предпочтительности протекания изомеризации по двухстадийному пути. Относительные свободные энергии Гиббса для реакций по пути А (лимитирующая первая стадия) варьируют от 20.5 ккал/моль (газовая фаза), 22.6 ккал/моль (ДМСО) (**1-1**→**1-5**) до 25.9 ккал/моль (газовая фаза), 26.4 ккал/моль (ДМСО) (**1-1**→**1-8**). Для пути В соответствующие диапазоны составляют от 24.6 ккал/моль (газовая фаза), 25.9 ккал/моль (ДМСО) (**1-2**→**1-1**) до 27.5 ккал/моль (газовая фаза), 28.1 ккал/моль (ДМСО) (**1-1**→**1-4**).

Литература

1. R. Hoffmann, R. Gleiter, F. Mallory, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 1460

СИНТЕЗ [6]-[9]МЕТАЦИКЛОФАНОВ МОДИФИЦИРОВАННОЙ РЕАКЦИЕЙ ПРЕЛОГА

Кондрашина Ю.Ю.^a, Сагитуллина Г.П.^a

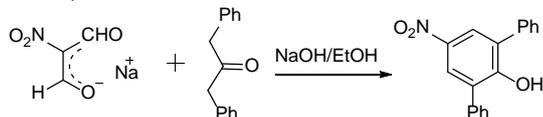
^a Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского
Химический факультет, Омск, Россия

e-mail: sagitullina@chemomsu.ru

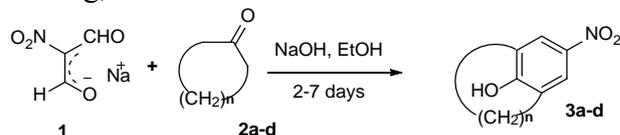
В 1947 году Нобелевский лауреат В. Прелог выполнил синтез малых метациклофанов с копланарным (n=9) и некопланарными (n=8-6) бензольными ядрами.[1] Метод синтеза В. Прелогу подсказала работа Г. Хилла, в которой были получены 2,6-дизамещенные п-нитрофенолы конденсацией кетонов с нитромалоновым диальдегидом под действием щелочи. Простая замена дибензилкетона на циклические кетоны обеспечила возможность получения труднодоступных метациклофанов в одну стадию.[2]

С целью повышения низкого выхода циклофанов мы повторили этот синтез в модифицированных условиях реакции В. Прелога, добавив УФ-облучение, что позволило существенно увеличить выход циклофанов.

Н. Hill, 1900 год

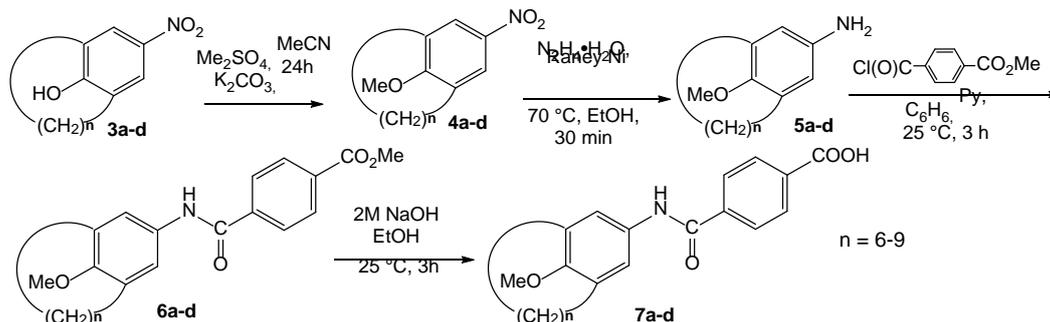


V. Prelog, 1947 год



№	n	Выход, % (в условиях реакции Прелога, t=2-7 дней, 1947 г.)	Выход, % (в модифицированных условиях реакции Прелога с использованием УФ-облучения 350 нм, ОмГУ, 2023 г)	
			t = 5 часов	t = 8 часов
3a	9	26	79	79
3b	8	2	73	74
3c	7	6	20	30
3d	6	50	53	55

Все полученные нами циклофаны были использованы в синтезе ретиноидов для лечения промиелоцитарного лейкоза.



Литература

- V. Prelog, K. Wiesner, *Helv. Chim. Acta.*, 1947, **30**, 1445.
- H.V. Hill, *Berichte*, 1900, **33**, 1241.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№ 23-23-00622).

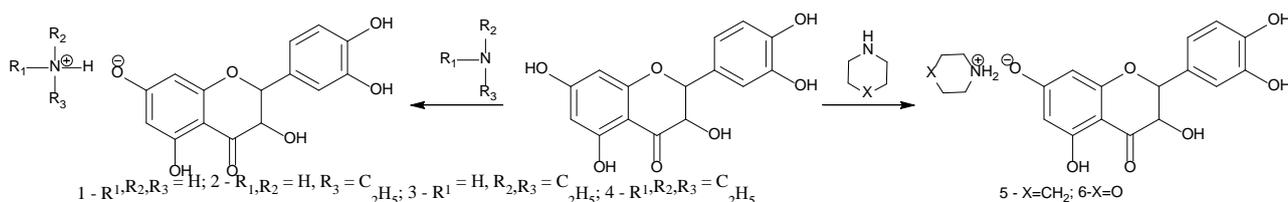
СИНТЕЗ ВОДОРАСТВОРИМЫХ СОЛЕВЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА

Коротеев М.П.^а, Поздеев А.О.^а, Татаринов Г.Г.^а, Коротеев А.М.^а, Казиев Г.З.^а, Степнова А.Ф.^{а,б}

^аМосковский педагогический государственный университет,
институт биологии и химии, Москва, Россия.
e-mail: Starmansky@mail.ru

^бРоссийский университет дружбы народов, кафедра общей химии факультета физико-математических и
естественных наук, г.Москва, ул. Орджоникидзе, д.3.
115419. Россия. e-mail: sofar_annas@mail.ru

Дигидрокверцетин (ДГК) легкодоступный биофлавоноид, обладающий уникальными свойствами, содержащийся в значительном количестве (около 3%) в древесине Сибирской и Даурской лиственниц [1]. Обладая массой достоинств [2,3], ДГК имеет существенный недостаток, это плохая растворимость флавоноида в воде (0,02%) при 20 °С, что не позволяет его использованию в медицинской практике в качестве инъекционного и перорального препаратов. В связи с этим в данном исследовании была разработана методика синтеза новых соединений ионного типа на базе ДГК, содержащих в качестве азотистых оснований: аммиак, первичные, вторичные и третичные амины (моно-, ди- и триэтиламин), а так же гетероциклические пиперидин и морфолин.



Индивидуальность и строение полученных аддуктов 1-7 доказано при помощи элементного анализа и ЯМР спектроскопии на ядрах ¹H и ¹³C. Установлено, что солеобразование протекает по наиболее кислотной седьмой гидроксильной группе дигидрокверцетина.

Полученные соединения обладали различной растворимостью в воде при 20°С.

Вещество, №	1	2	3	4	5	6
Растворимость χ , %	0.2	2.2	2.0	1.5	2	3.5

Растворимость полученных аддуктов примерно в 10 – 150 раз превышает растворимость исходного дигидрокверцетина и зависит от структуры и основности азотистого основания.

В настоящее время исследуется биологическая активность полученных производных **1-6**.

Литература

1. Н. А.Тюкавкина, К. И.Лаптева, Л. Д. Модонова Сб. «Фенольные соединения и их биологические функции». М.: Наука, 1968, 72.
2. Н. А.Тюкавкина, И. А.Руленко, Ю. А. Колесник *Вопр. Питания*, 1996, **2**, 33.
3. М. П. Коротеев, А. О. Поздеев, А. М. Коротеев *Бутлеровские сообщения*, 2014, **39**.№10, 94.

Работа выполнена в рамках проекта "Исследование проблем утилизации отходов природного происхождения в целях практического использования полученных продуктов" (122122600056-9).

НОВЫЕ ФОТОДИНАМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ФОТОХРОМНЫХ ОБЪЕКТОВ И 2-ХИНОЛИН-2-ИЛ-1,3-ТРОПОЛОНА

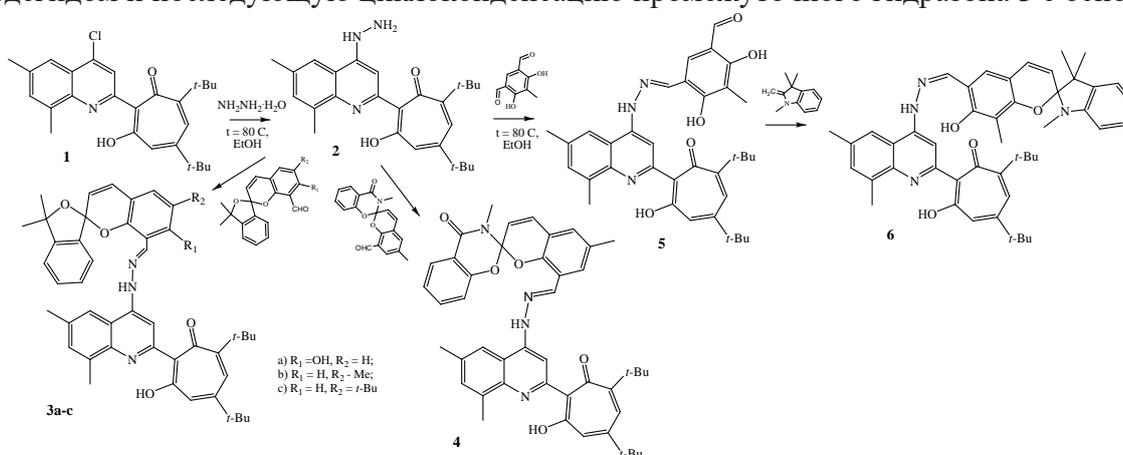
Т.А. Красникова, Ю.А. Саяпин, И.В. Ожогин, А.Д. Пугачев, А.А. Зантман, А.О. Буланов, И.О. Тупаева, Е.А. Гусаков, В.И. Минкин

*Южный федеральный университет, НИИ физической и органической химии,
Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: krasnikovachem@gmail.com*

Направленный синтез молекулярных тандемов на основе фотохромных и биоактивных соединений – важное и инновационное направление исследования, которое может привести к получению новых препаратов, обладающих широким спектром лечебно-диагностического действия в концепции тераностики и фотофармакологии.

В нашей работе в качестве сигнально-диагностической составляющей выступают фотохромные соединения индолинового, бензоксазинонового и оксоинданового рядов – перспективные и активно изучаемые классы органических фотохромов. В качестве биоактивного скаффолда, отвечающего за основные фармакологические эффекты, выступает 2-хинолин-2-ил-1,3-трополоновый остов. Биологическая активность алкалоидов трополонового ряда является предметом интенсивного изучения медицинской химии [1,2].

В результате функционализации 1,3-трополона **1** по реакции нуклеофильного замещения с гидразин-гидратом был синтезирован гидразин **2**. Целевые соединения **3a-c** и **4** были получены конденсацией гидразина **2** с формилзамещенными спиропиранами оксоинданового и бензоксазинонового ряда. Однако взаимодействие гидразина **2** с формилзамещенным спироиндолинохромом не приводило к целевому продукту **6**. Гибридный спиропиран **6** был получен по двухстадийной реакции, включавшей взаимодействие гидразина **2** с биссалициловым альдегидом и последующую циклоконденсацию промежуточного гидразона **5** с основанием Фишера.



Строение гидразида **2** и гидразонов **3-6** на его основе установлено методами ЯМР ^1H , ^{13}C , ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии, а также рентгеноструктурного анализа.

Литература

- Саяпин Ю.А., Гусаков Е.А., Мазитова А.М., Топчу Ю.А., Дороган И.В., Бумбер Я.А., Минкин В.И. // Патент РФ № 2702648. Дата приоритета 11.07.2019.
- Минкин В.И., Кит О.А., Гончарова А.С., Лукбанова Е.А., Саяпин Ю.А., Гусаков Е.А., Туркин И.Н., Ситковская А.О., Филиппова С.Ю., Лейман И.А., Лазутин Ю.Н., Чубарян А.В., Пашенко Д.Г., Тищенко И.С. // Патент РФ № 2741311. Дата приоритета 17.07.2020.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РНФ № 21-73-10300, <https://rscf.ru/project/21-73-10300/>, в Южном федеральном университете.

ИЗАТИН-7-СУЛЬФОНАМИДЫ – ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ИНГИБИТОРЫ КАРБОАНГИДРАЗЫ IX С ВЫРАЖЕННОЙ АНТИПРОЛИФЕРАТИВНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

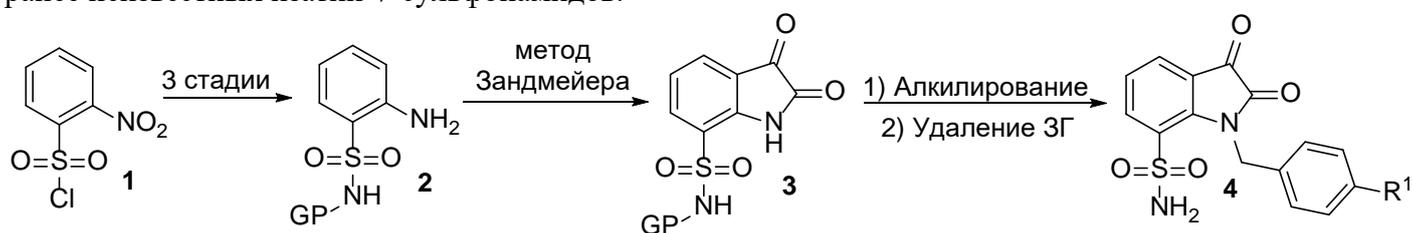
С.К. Крымов¹, Д.И. Сальникова², А.М. Щербаков², А.Е. Щекотихин¹

¹Научно-исследовательский институт по изысканию новых антибиотиков им. Г. Ф. Гаузе, ул. Большая Пироговская, д. 11, стр. 1, Москва 119021, Россия,

²Национальный медицинский исследовательский центр онкологии им. Н. Н. Блохина Минздрава России, Каширское шоссе, 24, Москва 115422, Россия

e-mail: krymov.s.k@gmail.com

Гипоксия приводит к индуцированию процессов ангиогенеза, инвазивности, метастазирования, химио- и радиорезистентности опухолевых клеток [1]. Кроме того, активированный гипоксией HIF-1 α вызывает сверхэкспрессию карбоангидразы IX (КА IX) – металлопротеина, ответственного за ацидоз во внеклеточном пространстве солидных опухолей [2]. В рамках продолжения поиска и разработки новых ингибиторов опухоль-ассоциированной КА IX [3] разработана схема получения ранее неизвестных изатин-7-сульфонамидов.



Исследование антипролиферативной активности показало, что 1-замещенный изатин-7-сульфонамид **4** подавляет рост опухолевых клеток MCF7 при низких микромолярных концентрациях (IC₅₀ = 6.0 μ M) в нормоксии, а также не утрачивает своей активности в гипоксии (IC₅₀ = 7.7 μ M).

Литература

1. McDonald P.C., et al. *Am. J. Clin. Oncol.*, **2020** 43, 484-490
2. Lou Y., et al. *Cancer Res.*, **2011** 71, 3364-3376.
3. Krymov S.K., et al. *Eur. J. Med. Chem.*, **2022**, 228, 113997.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (№20-13-00402).

СМЕШАННОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II) С ДИТИОЛФЕНОЛАМИ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ДИАМИНАМИ

Кулиев К. А.^а, Залова А.З.^а, Амануллаева Г.И.^б

^аАзербайджанский Государственный Педагогический Университет,

^бАзербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности

Синтезированы комплексы нитрата меди(II) с дитиолфенолами (2,6-дитиол-4-метилфенол (ДТМФ) и 2,6-дитиол-4-этилфенол(ДТЭФ)) в присутствии гетероциклических диаминов (Ам). Из гетероциклических диаминов использованы фенантролин (Фен), батофенантролин (БФен) и 2,2'-дипиридил (Дип). Комплексообразующие реагенты (ДТМФ и ДТЭФ) представляют собой трехосновную слабую кислоту и в зависимости от pH среды могут существовать в молекулярной и двух анионных формах. Реагенты синтезированы по известной методике. Синтезированные соединения охарактеризованы физико-химическими методами: ИК- и ЯМР-спектроскопия.

ДТМФ-ИК (KBr, cm^{-1}): – 3460 ν (OH), 2570 ν (SH), 2962 и 2872 ν (-CH₃), 1555 δ (C₆H₅), 1450 δ_{as} (CH₃).

¹НЯМР (300,18 МГц, C₆D₆): δ 5.24 (s, 1H- OH), δ 3.38 (s, 2H - 2SH), δ 7.11 (s, 2H Ar-H), δ 2.38 (s, 3H –CH₃).

ДТЭФ - ИК (KBr, cm^{-1}) – 3460 ν (OH), 2575 ν (SH), 2965 и 2874 ν (-CH₃), 1555 δ (C₆H₅), 1460 δ_{as} (-CH₂-CH₃).

¹НЯМР (300,18 МГц, C₆D₆): δ 5.19 (s, 1H- OH), δ 3.32 (s, 2H - 2SH), δ 7.11 (s, 2H Ar-H), δ 2.59 (s, 2H –CH₂-), δ 1.22 (s, 3H –CH₃).

При однократной экстракции хлороформом извлекается 98,2-98,8 % меди(II) в виде РЛК. Оптимальный интервал кислотности, при котором оптическая плотность максимальна и постоянна, находится при pH 5,8-8,5. Оптимальным условием образования и экстракции этих соединений является $0.8 \cdot 10^{-3}$ моль/л и $1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л концентрация ДФ и Ам соответственно. РЛК меди с ДФ и Ам устойчивы в водных и органических растворителях и не разлагаются в течение трех суток, а после экстракции – больше месяца. Максимальная оптическая плотность достигается в течение 5 мин. Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании меди с дитиофенолами и Ам наблюдается при 629-640 нм. Молярные коэффициенты поглощения составляют $(3,28-4,82) \times 10^4$. С увеличением молярной массы молярные коэффициенты поглощения комплексов повышается.

Стехиометрию исследуемых комплексов устанавливали методами сдвига равновесия и относительного выхода. Соотношение компонентов в РЛК Cu : ДФ : Ам = 1 : 1 : 1. Комплексообразующей формой меди является Cu²⁺. При этом число протонов, вытесняемых Cu²⁺ из одной молекулы дитиолфенола, оказалось равным 1.

Исчезновение ярко выраженной полосы при 2580 cm^{-1} , наблюдаемая в спектре ДТМФ и появление в ИК-спектрах комплекса двух полос поглощения, одна из которых смещена в сторону меньших частот, говорит о том, что одна из –SH групп участвует в образовании комплекса. Исчезновение полосы поглощения в области 3200-3600 cm^{-1} с максимумом при 3460 cm^{-1} показывает, что гидроксильная группа принимает участие в образовании связи с металлом. Обнаружение полос поглощения при 1370 cm^{-1} указывает на наличие координированного фенантролина. Термогравиметрическое исследование комплекса Cu(ДТМФ)Фен показало, что его термическое разложение протекает в три стадии: при 60-120°C улетучивается вода (потеря массы- 4.16%), при 340-390°C разлагается Фен (потеря массы 41.7%), а при 490-510°C-ДТМФ (потеря массы 39.35%). Конечный продукт термолитического разложения комплекса - CuO.

На основании уравнений градуировочных графиков рассчитывали предел фотометрического обнаружения и предел количественного определения меди в виде смешаннолигандных комплексов. Разработаны высокочувствительные, избирательные методики экстракционно-фотометрического определения меди. Методики применены для определения меди в пищевых продуктах: фасоли, пшеничных отрубях, желатине, а также в сталях различной марки.

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 4,5-ДИГИДРОИЗОКСАЗОЛА

Кутлалиева Э.Н.^{а,б}, Великородов А.В.^{а,б}, Шустова Е.А.^б, Степкина Н.Н.^а

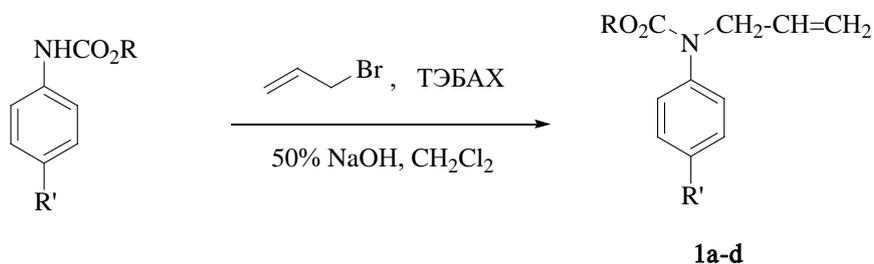
^аАстраханский государственный университет имени В.Н. Татищева,
химический факультет, Астрахань, Россия.

e-mail: org@asu.edu.ru

^бАстраханский государственный медицинский университет

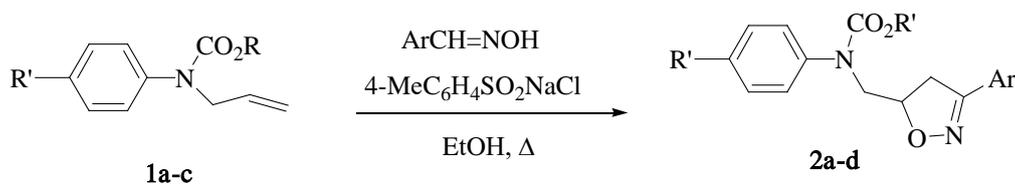
Ранее в нашей лаборатории были изучены реакции one-pot реакции аллил-N-фенилкарбамата и метил N-(4-аллилоксибензил)карбамата с оксимами ароматических альдегидов в присутствии бензолсульфонилхлорамида натрия, приводящие к получению 3,5-дизамещенных изоксазолов [1,2].

С целью выяснения электроноакцепторного действия метоксикарбонильной группы на регионаправленность циклоприсоединения N-оксидов бензонитрила нами исследовано поведение в этой реакции N-аллил-O-метил-N-фенилкарбаматов (**1a-d**), полученных алкилированием ароматических карбаматов в CH₂Cl₂ аллилбромидом в присутствии 50 %-ного водного раствора NaOH и ТЭБАХ в качестве межфазного катализатора. Соединения (**1a-d**) получены с хорошими выходами (63-71%).



1: R=Me, R'=H (**a**); R=Et, R'=H (**b**); R=R'=Me (**c**); R=CH₂Ph, R'=H (**d**).

С помощью методов ЯМР ¹H, ¹³C спектроскопии и масс-спектрометрии установлено, что взаимодействие N-аллил-O-метил-N-фенилкарбаматов (**1a-d**) с оксимами ароматических альдегидов в присутствии хлорамина Т также протекает региоспецифично с образованием соответствующих 3,5-дизамещенных 4,5-дигидроизоксазолов (**2a-d**) с высокими выходами (96-98%).



2: R=Me, R'=H, Ar=4-MeOC₆H₄ (**a**); R=Me, R'=H, Ar=3-NO₂C₆H₄ (**b**);
R=Et, R'=H, Ar=3,4-OCH₂O (**c**); R=CH₂Ph, R'=H, Ar=4MeOC₆H₄ (**d**).

Литература

1. A.V. Velikorodov, V.B. Mochalin Russ. J. Org. Chem., 2001, **37**, 83.
2. A.V. Velikorodov, O.V. Bakova, V.B. Mochalin Russ. J. Org. Chem., 2002, **38**, 66.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТОЧЕК ПЕРОКСИДАЗНОЙ АКТИВНОСТИ АКТИВИРОВАННОЙ ПРИРОДНЫМ КРАСИТЕЛЕМ КУМАРИНОМ С-334 ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КОМПЛЕКСА ЦИТОХРОМА С С КАРДИОЛИПИНОМ.

Левченко И.Н.¹, Панкратов В.С.², Владимиров Г.К.³, Володяев И.В.⁴

¹*Российский Национальный Исследовательский Медицинский Университет им. Н.И. Пирогова, г. Москва, Россия;*

²*Московский Авиационный Институт, Москва, Россия;*

³*Первый МГМУ им. И.М. Сеченова, Институт регенеративной медицины, Москва, Россия;*

⁴*Московский Государственный Университет, Биологический факультет, Москва, Россия;*
e-mail: irnlevchenko@yandex.ru

Природный краситель кумарин С-334 перехватывает возбуждение у триплетно-возбужденных кетонов, образующихся при рекомбинации перекисных радикалов по механизму Рассела и при нахождении величины значений и количества точек пероксидазной активности интенсивность хемилюминесценции ХЛ на 3–4 порядка выше, чем сами возбужденные кетоны[1]. Таким образом, хемилюминесценция ХЛ, активированная природным красителем кумарином С-334 имеет интенсивность в ~1600 раз выше, чем спонтанная хемилюминесценция (ХЛ) липидов, но при этом имеет такие же параметры кинетических кривых и может быть использована для решения задачи моделирования значений и количества точек пероксидазной активности активированной природным красителем кумарином С-334 хемилюминесценции под действием цитохрома С с кардиолипином.

Точность определялась присутствием кардиолипина для стабилизации рН, тушением Fe^{2+} и наличием кумарина С-334. Среди факторов, которые могут исказить значение точек пероксидазной активности, можно выделить недостаточное добавление пероксида водорода, избыточное количество азота (II), метанола, денатурацию белка, изменение конформации CytC в комплексе CytC-CL. На основании анализа параметров комплекса CytC-CL, кумарина С-334, пероксидазы хрена и люминола, проведены исследования сенсibiliзирующей способности кумарина С-334, как физического активатора с целью уточнения величины значений и количества точек пероксидазной активности.

Комплекс CytC-CL отличается от нативного CytC по следующим свойствам: (1) обладает флуоресценцией тирозиновых и триптофановых остатков; (2) теряет поглощение в полосе Core(405–410 нм); (3) обладает пероксидазной активностью и катализирует образование липидных радикалов в мембране, которые запускают цепной процесс перекисного окисления липидов.

Для того чтобы сделать моделирование величины значений и количества точек пероксидазой активности, нужно учесть следующее: (а) пероксидазная активность зависит как от концентрации CytC, так и от соотношения, определяющего процент абсолютного количества денатурированной формы; (б) значение точек пероксидазной активности наблюдалось при усилении ХЛ и было достигнуто с кумарином С-334 при интенсивности ХЛ в ~1600 выше, чем спонтанная ХЛ; (с) механизм усиления ХЛ – перенос энергии от молекулы кетона в электронно-возбужденном состоянии на флуоресцентный уровень кумарина С-334.

Литература

1. Осипов А. Н., Степанов Г. О., Владимиров Ю. А., Козлов А. В., Каган В. Е. Регуляция пероксидазной активности цитохрома с с помощью оксида азота и лазерного излучения // Биохимия. – 2006. – Т. 71. – № 10. – С. 1392 – 1398.

ПОЛУЧЕНИЕ 1-(1-МЕТИЛ-5-ОКСОПИРРОЛИДИН-2-ИЛ)-1,2-ДИГИДРОФУЛЛЕРЕНА

Маркин Г.В.^а, Кетков С.Ю.^а, Лукоянов А.Н.^а, Лопатин М.А.^а, Беликов А.А.^а

^аИнститут металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия.

e-mail: mag@iomc.ras.ru

Фуллерен C₆₀ взаимодействует с 1-метилпирролидин-2-оном (**1a**) в присутствии бензофенона в мольном соотношении 1 : 150 : 49 соответственно в растворе бензола при облучении ультрафиолетовым светом образуя 1-(1-метил-5-оксопирролидин-2-ил)-1,2-дигидрофуллерен (**1b**) – основной продукт реакции. Фуллерен **1b** выделен из реакционной смеси путем удаления растворителя в вакууме, промывки последовательно гексаном и ацетоном с последующей колоночной хроматографией на силикагеле. Бензолом элюируется непрореагировавший C₆₀, а фуллерен **1b** – смесью бензол : ацетон (35 : 1). Строение фуллерена **1b** подтверждено методом ЯМР.

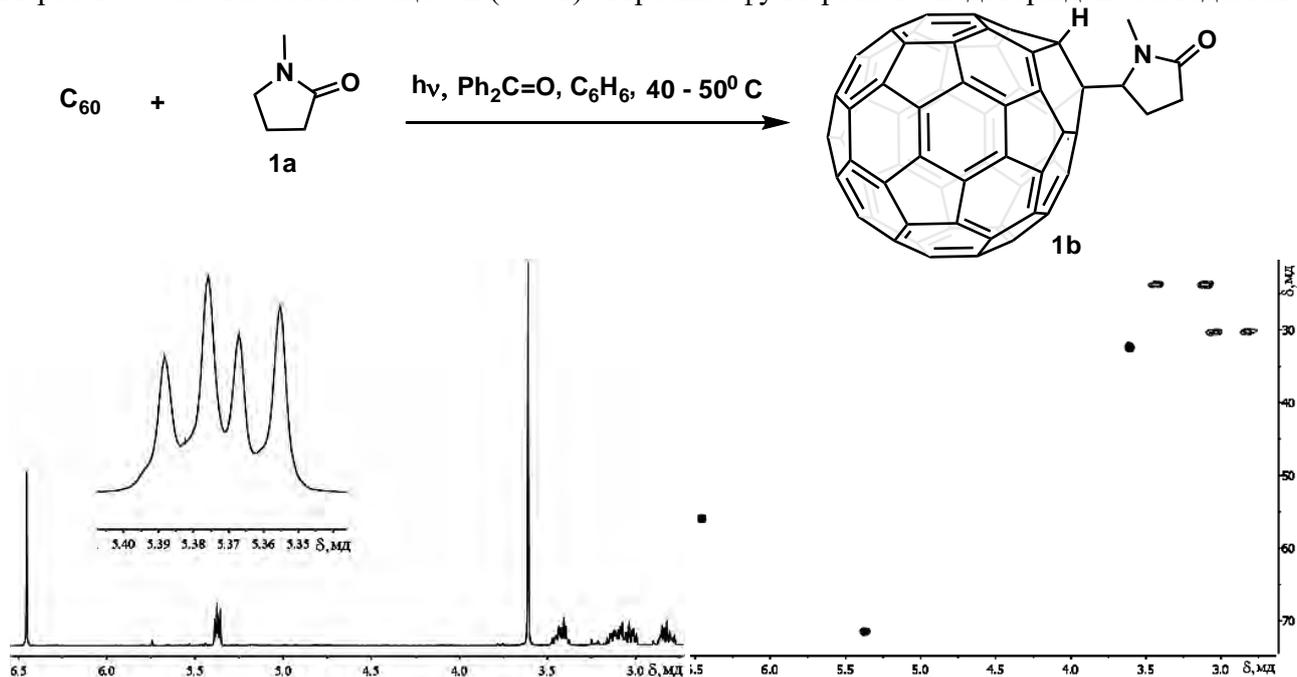


Рис. 1 Реакция получения **1b** и его ЯМР спектры в CDCl₃ : протонный (слева) и СН (справа).

Химсдвиг сигнала протона фуллеренового каркаса C₆₀H, (синглет) имеет значение 6.46 мд. Сигнал протона в положении 2 у 1-метил-5-оксопирролидин-2-илового фрагмента заметно смещен в область слабого магнитного поля (5.37 мд) под акцепторным влиянием фуллеренового каркаса и расщеплен на протонах положения 3. Сигналы двух протонов в положении 3 и двух протонов в положении 4 являются сложными несимметричными мультиплетами видимо из-за присутствия хирального центра и лежат в интервалах 2.77-2.87, 2.98-3.17, 3.37-3.50 мд. Три протона метильной группы дают синглет при 3.61 мд. Факт образования фуллерена **1b** как основного продукта реакции может быть объяснен большей устойчивостью вторичного 1-метил-5-оксопирролидин-2-ильного радикала.

Работа выполнена в рамках госзадания с использованием «Аналитического центра ИМХ РАН» грант «Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием» (RF---2296.61321X0017, Номер Согл. 075-15-2021-670).

СИНТЕЗ НОВЫХ АЛЛИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СЕМИКАРБАЗОНОВ И ТИОСЕМИКАРБАЗОНОВ N-АЛЛЕНИЛПИРРОЛ-2-КАРБАЛЬДЕГИДОВ

Мартыновская С.В.^а, Петрова А.Н.^{а,б}, Иванов А.В.^а

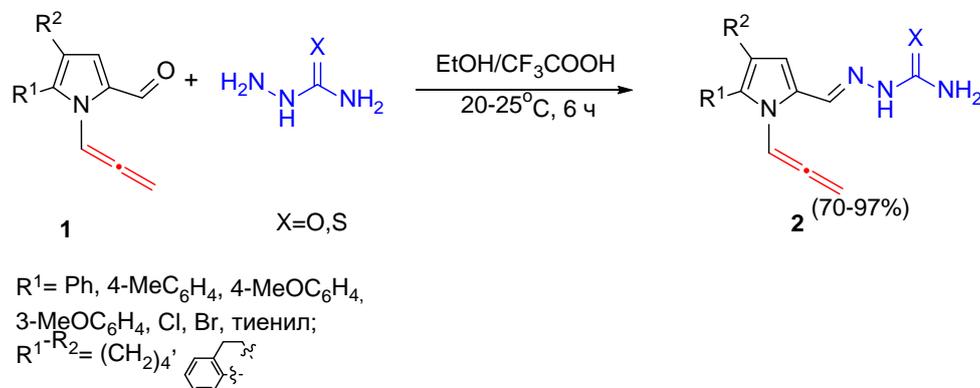
^аИркутский институт химии имени А. Е. Фаворского Сибирского отделения
Российской академии наук, Иркутск, Россия.

^бИркутский национальный исследовательский технический университет,
Иркутск, Россия.

e-mail: svetakuz@irioch.irk.ru

Семикарбазоны и тиосемикарбазоны – хорошо известный в химии класс органических соединений, известный широким набором биологических активностей, что позволяет использовать их в фармацевтической химии. Ярким примером являются семикарбазон 5-нитрофурфура (Фурацилин[®]) и смешанный тиосемикарбазон и гуанилгидразон хинона – амбазон (Фарингосепт[®]). Подобные соединения известны и в сельском хозяйстве, где применяются в качестве инсектицидов (Метафлумизон[®]) и гербицидов (Дифлуфензопир[®]). Тиосемикарбазоны также известны своими свойствами образовывать комплексные соединения. Широкое применение семикарбазонов и тиосемикарбазонов вызывает интерес к разработке новых путей их синтеза и расширению ряда представителей.

Задачей данного исследования стало получение семикарбазонов и тиосемикарбазонов ранее неизвестного органического синтона – N-алленилпиррол-2-карбальдегидов [1]. Ранее в наших работах было показано, что взаимодействие N-алленилпиррол-2-карбальдегидов с N, нуклеофилами и N,N-бинуклеофилами зачастую приводит к образованию циклических продуктов [2-3]. Однако в случае взаимодействия с семикарбазидом и тиосемикарбазидом реакция в тех же условиях останавливается на стадии образования соответствующи семикарбазонов и тиосемикарбазонов с выходами от высоких до количественных.



Таким образом, нами впервые получены семикарбазоны и тиосемикарбазоны N-алленилпиррол-2-карбальдегидов, содержащие высокореакционноспособную алленовую группу и представляющие интерес как перспективные соединения для фармацевтической химии и сельского хозяйства, так и в качестве мономеров и строительных блоков для создания более сложных структур.

Литература

1. S.V. Martynovskaya, V.S. Shcherbakova, I.A. Ushakov, T.N. Borodina, A.V. Ivanov. *Tetrahedron Letters*, 2020, **61**, 152666.
2. A.V. Ivanov, S.V. Martynovskaya, V.S. Shcherbakova, I.A. Ushakov, T.N. Borodina, A.S. Bobkov, N.M. Vitkovskaya. *Org. Chem. Front.*, 2020, **7**, 4019.
3. S.V. Martynovskaya, A. B. Budaev, I. A. Ushakov, T. N. Borodina, A. V. Ivanov. *Molecules*, 2022, **27**, 2460.

ХЛОРИД ЕВРОПИЯ(III) КАК НОВЫЙ КАТАЛИЗАТОР ПРИСОЕДИНЕНИЯ ИНДОЛА К α,β -НЕНАСЫЩЕННЫМ КАРБОНИЛЬНЫМ СОЕДИНЕНИЯМ

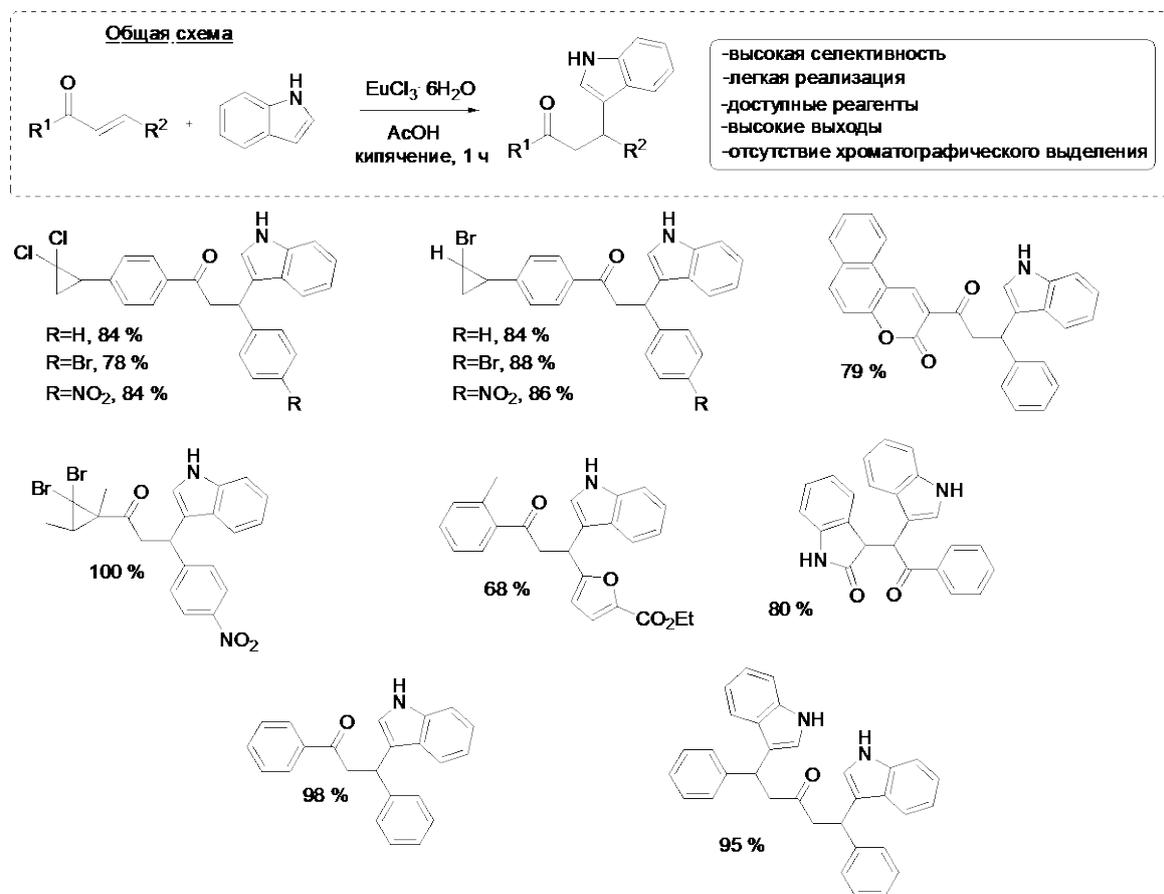
Минеева И.В.^а

*^аБелорусский государственный университет,
химический факультет, Минск, Республика Беларусь.
e-mail: i.mineyeva@yandex.ru*

Зарекомендовавший себя ранее как катализатор мультикомпонентных реакций Ганча и Биджинелли хлорид европия(III) [1-3] оказался эффективен для селективного присоединения к кратной связи α,β -ненасыщенных карбонильных соединений.

Продуктов присоединения по карбонильной группе не наблюдалось.

Получена серия новых соединений, содержащих уникальную комбинацию фармакофорных групп, в том числе циклопропановых фрагментов.



Литература

1. И. В. Минеева, Я. В. Фалетров, В. А. Старовойтова, В. М. Шкуматов *Журн. Орг. Хим.*, 2022, **58**, 248.
2. И. В. Минеева, Я. В. Фалетров, В. А. Старовойтова, В. М. Шкуматов *Журн. Орг. Хим.*, 2022, **58**, 686.
3. И. В. Минеева, В.М. Шкуматов *Журн. Орг. Хим.*, 2022, **58**, 975.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ (№ Гос. рег. 20211462).

ПРОЦЕСС АЛКИНИРОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ КЕТОНОВ ГЕКСИНОМ-1 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ТВАФ·3H₂O/Zn(OTf)₂

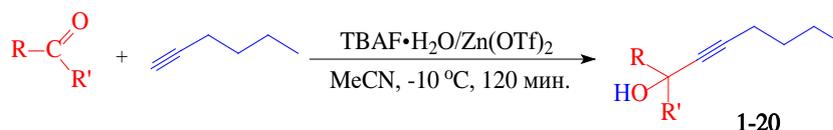
¹Отамухамедова Г.К., ¹Зиядуллаев О.Э., ¹Кушбаков Ф.З., ¹Аблакулов Л.К., ²Икрамов А.

¹Чирчикский государственный педагогический университет, Чирчик, Узбекистан

²Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент, Узбекистан

E-mail: guzal020003@yandex.ru

Во всем мире препараты на основе ацетиленовых спиртов используются в качестве дополнительных реагентов при синтезе биоцидов против микроорганизмов, содержащихся в нефти, а также применяется на промышленных предприятиях в качестве ингибиторов компонентов, образующих солевой слой, при синтезе сшивающих агентов в производстве резинотехнических материалов, при синтезе растворителей, гормонов, антибиотиков и витаминов для снижения токсичности алкалоидов местных лекарственных растений [1-5].



- | | | | |
|--------------------------------------|----------------------------|---|----------------------|
| 1. R= Me, R'= Me | 6. R= Me, R'= Ph | 11. RR'= <i>c</i> Pt | 16. R= Me, R'= Fr |
| 2. R= Me, R'= Et | 7. R= Me, R'= <i>p</i> Tol | 12. RR'= <i>c</i> Hx | 17. R= Me, R'= Tr |
| 3. R= Me, R'= Pr | 8. R= Me, R'= Mes | 13. RR'= <i>c</i> HxMe | 18. R= Me, R'= Tr2Me |
| 4. R= Me, R'= <i>i</i> Pr | 9. R= Me, R'= β Nh | 14. RR'= <i>c</i> HxMe ^{<i>i</i>} Pr | 19. R= Me, R'= Tr2Cl |
| 5. R= Me, R'= ^{<i>t</i>} Bu | 10. R= Ph, R'= Ph | 15. RR'= <i>c</i> Ad | 20. R= Me, R'= Tr2Br |

Реакцией диметилкетона, метилэтилкетона, метилпропилкетона, метилизопропилкетона, метилтретичныйбутилкетона, метилфенилкетона, метил-*n*-толилкетона, метилмезитилкетона, метил- β -нафтилкетона, дифенилкетона, циклопентанона, циклогексанона, метилциклогексанона, ментона, адамантанона, метилфурилкетона, метилтиенилкетона, метил-2-метилтиенилкетона, метил-2-хлортиенилкетона, метил-2-бромтиенилкетона, метилциклопропилкетона, метилциклопентилкетона и дициклопропилкетона с гексином-1 были синтезированы соответствующие ацетиленовые спирты: 2-метилоктин-3-ола-2 (1), 3-метилнонин-4-ола-3 (2), 4-метилдекин-5-ола-4 (3), 2,3-диметилнонин-4-ола-3 (4), 2,2,3-триметилнонин-4-ола-3 (5), 2-фенилоктин-3-ола-2 (6), 2-*n*-толилоктин-3-ола-2 (7), 2-мезитилоктин-3-ола-2 (8), 2-(нафтил-2)-октин-3-ола-2 (9), 1,1-дифенилгептин-2-ола-1 (10), 1-(гексин-1-ил)-циклопентанола (11), 1-(гексин-1-ил)-циклогексанола (12), 1-(гексин-1-ил)-2-метилциклогексанола (13), 1-(гексин-1-ил)-2-изопропил-5-метилциклогексанола (14), 2-(гексин-1-ил)-адамантанола-2 (15), 2-(фурил-2)-октин-3-ола-2 (16), 2-(тиенил-2)-октин-3-ола-2 (17), 2-(5-метилтиенил-2)-октин-3-ола-2 (18), 2-(5-хлортиенил-2)-октин-3-ола-2 (19) и 2-(5-бромтиенил-2)-октин-3-ола-2 (20).

Систематически проанализировано влияние таких факторов, как природа кетонов, в том числе роль алифатических, ароматических, циклических и галогенных гетероциклических заместителей в молекуле, пространственное положение и расположение в молекуле, селективность в отношении трифторметилсульфоната цинка и фторида тетрабутиламмония, протекание дополнительных и параллельных реакций, образование промежуточных и изомерных соединений на выход ацетиленовых спиртов и на основании полученных результатов построен ряд относительной активности кетонов.

Литература

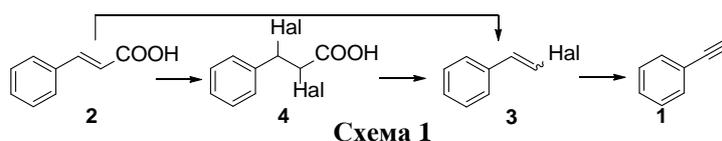
- V.V.Kuznetsov, A.V.Shevtsov, *Mendeleev Communications*, **2016**. 26. pp. 391-394.
- Drewry D., Annor-Gyamfi J., *Journal of Medicinal Chemistry*, **2022**. 65. pp. 1313-1328.
- F.Chen, Y.Xia, R.Lin, Y.Gao, P.Xu and Y.Zhao, *Organic Letter*, **2019**. 21. pp. 579-583.
- H.Noda, N.Kumagai, *Asian Journal of Organic Chemistry*, **2018**. 7. pp. 599-612.
- Neha K., Ali F., Haider K., *Synthesis Communication*, 2021. **51**, pp. 3501-3519.

ПОЛУЧЕНИЕ β -ХЛОРСТИРОЛА ИЗ КОРИЧНОЙ КИСЛОТЫ

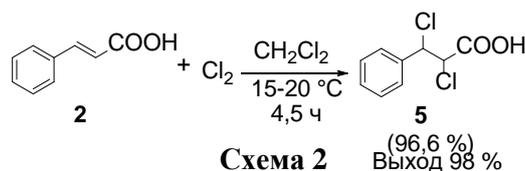
Приходько В. В., Бова П.А., Антонова М.М., Костикова Н.А., Морозова О.Т.

Федеральное государственное унитарное предприятие «Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии» (ФГУП «ГосНИИОХТ»)
 e-mail: dir@gosniiocht.ru

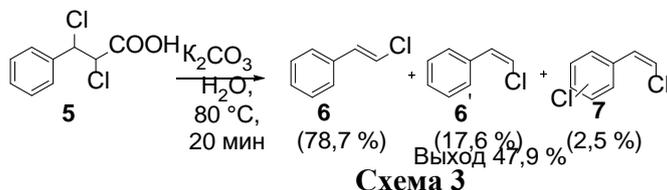
Структура фенилацетиленовых связей находит применение в молекулярной электронике [1]. Литературные источники описывают методы получения фенилацетилена **1** с использованием в качестве исходного вещества коричной кислоты **2** (схема 1), при этом полупродуктами являются β -галогенстиролы **3**, которые получают прямым галогендекарбокислированием коричной кислоты **2**, либо галогенированием коричной кислоты **2** с последующим превращением в β -галогенстирол **3**. Однако второй вариант синтеза описан только для бромпроизводных [2]. Поэтому анализ эффективности синтеза хлорированного аналога представляет большой интерес.



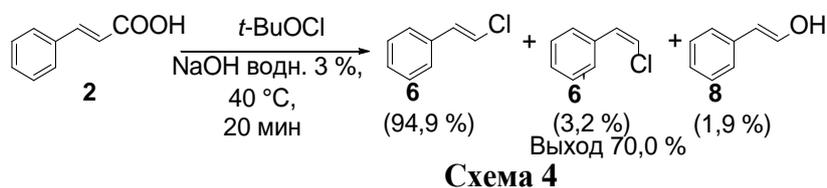
Используемая в дальнейших этапах 2,3-дихлор-3-фенилпропановая кислота **5** получена взаимодействием коричной кислоты с хлором в среде хлористого метилена (схема 2).



В результате дегалогенирования-декарбокислирования 2,3-дихлор-3-фенилпропановой кислоты **5** получается смесь *цис*- и *транс*- β -хлорстиролов **6** и **6'** с содержанием основного вещества 98,8 %. При этом выход продукта составил лишь 47,9 % (схема 3).



Одностадийный синтез β -хлорстиролов **6** взаимодействием коричной кислоты с *tert*-бутилгипохлоритом в присутствии гидроксида натрия позволил сократить время реакции, увеличить выход (70 %) и чистоту (98,1 %) продукта (схема 4).



Литература

1. Патент US3574151, Process for the preparation of transparent impact-resistant polymer compositions.
2. Бова П.А., Костикова Н.А., Антонова М.М., Приходько В.В. Методы получения фенилацетилена на основе коричной кислоты (обзор) // Химия и технология органических веществ. 2022. № 2(22). С.24-43.

НОВЫЕ ОСНОВАНИЯ ШИФФА НА ОСНОВЕ (ТИА)КАЛИКС[4]АРЕНОВ С *N,O*-КООРДИНИРУЮЩИМИ ФРАГМЕНТАМИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МАГНИТОАКТИВНЫХ КОМПЛЕКСОВ С КАТИОНАМИ Fe(III) И Co(II/III)

Стрельникова Ю.В.^{a,b}, Шутилов И.Д.^a Овсянников А.С.^a, Исламов Д.Р.^a, Пятаев А.В.^b, Дороватовский П.В.^c, Лазаренко В.А.^c, Губайдуллин А.Т.^a, Литвинов И.А.^a, Соловьева С.Е.^a, Антипин И.С.^{a,b}

^aИнститут органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия

^bКазанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

^cНациональный Исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия
e-mail: JStrelnikova@yandex.ru

Эффект спин-кроссовера – это изменение спинового состояния атома под действием внешних факторов (изменение температуры; давления; электрического/магнитного поля; присутствие/отсутствие молекул-гостей; облучение светом). В ходе этих процессов возможно изменение многих физических свойств молекулы, что обуславливает широкий спектр применения (катализ, квантовая спинтроника, бинарное хранение данных, датчики температуры, давления и т.д.) [1].

(Тиа)каликс[4]арены и их производные представляют собой привлекательные лиганды для построения магнитоактивных комплексов, благодаря неограниченной возможности функционализации макроциклической платформы и контроля над координационной сферой ионов *d*-/*f*-металлов [2].

В настоящей работе представлен синтез новых дизамененных оснований Шиффа на основе (тиа)каликс[4]аренов, содержащих различные заместители в координационном центре, а также их комплексов с парамагнитными ионами *d*-металлов (Fe^{III}, Co^{II/III}). Также продемонстрировано влияние строения макроциклического лиганда (природа макроцикла, длина алкильного спейсера, природа заместителя в иминофенольном фрагменте) на структурный мотив, координационную сферу металлов и магнитные свойства полученных комплексов.

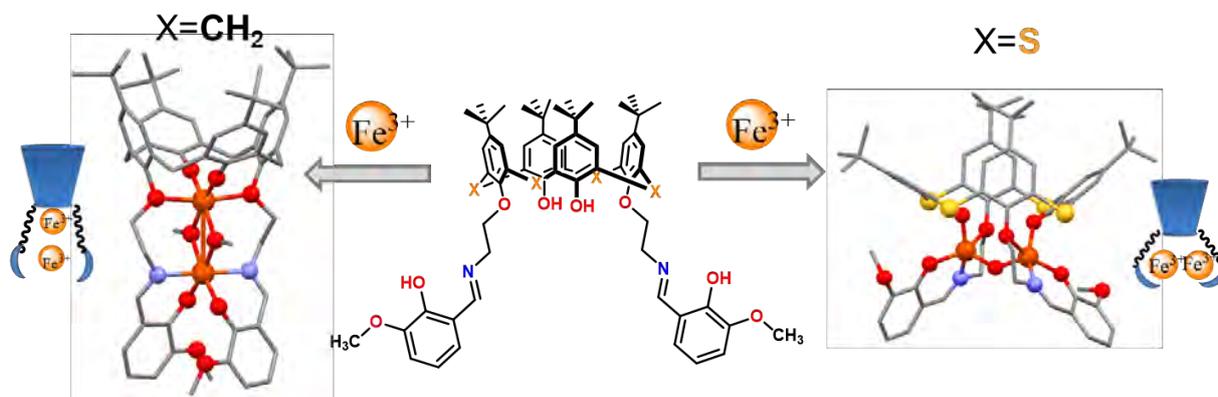


Рисунок 1. Влияние природы макроцикла на структуру новых комплексов дизамененных (тиа)каликс[4]аренов с Fe (III).

Литература

1. H.L.C. Feltham, A. S. Barltrop, S. Brooker. *Coord. Chem. Rev.* 2017. **344**. 26-53.
2. A.Ovsyannikov, S.Solovieva, I.Antipin, S.Ferlay. *Coord. Chem. Rev.* 2017. **352**. 151–186.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант №22-73-10139).

ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АЛИЗАРИНА

Харламова Т.В.

АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова»,
г. Алматы, Республика Казахстан.
e-mail: kharlamovatv@mail.ru

Одним из приоритетных направлений создания новых лекарственных веществ является химическая модификация биологически активных веществ с целью конструирования новых молекул имеющих в своем составе различные функциональные группы. Этот подход может привести к усилению основного терапевтического эффекта или привести к трансформации биологической активности веществ. Антрахиноновая циклическая система зарекомендовала себя основа разнообразных природных и синтетических молекул обладающих широким спектром биологической активности и фармакологических эффектов [1,2]. В качестве базового объекта исследования выбран ализарин (1,2-дигидроксиантрахинон) в структуре которого сочетаются карбонильные группы антрахиноновой системы и гидроксильные заместители. В качестве природного источника ализарина и его производных выступают различные виды *Rubia* [3]. Ализарин представляет основу фармакологически активных природных и синтетических веществ обладающих [противоопухолевой, антиоксидантной](#), антимикробной и другими видами активности [4-6].

Стратегия молекулярного дизайна новых производных ализарина заключалась в модификации трициклической структуры молекулы путем введения различных заместителей с учетом химической реакционной способности гидроксильных групп. На первом этапе на основе ализарина было синтезировано бромфенацильное производное по β -гидроксильной группе. Далее, для вторичной модификации использованы хлорангидриды циклических карбоновых кислот. К молекулам, содержащим в структуре фрагменты насыщенных циклических карбоновых кислот, все чаще проявляют интерес в последние годы из-за их биологического и фармацевтического применения.

В докладе обсуждаются пути получения новых производных ализарина путем введения полифункциональных фрагментов и возможности их дальнейшей модификации, а также физико-химические и структурные характеристики соединений.

Литература

1. R.H. Thomson Naturally Occurring Quinones III. New York: Chapman and Hall, 1987. - P. 345–526.
2. М.В. Горелик Химия антрахинонов и их производных. Москва: Химия, 1983. - 295 с.
3. K. Xu, P. Wang, L. Wang, C. Liu, S. Xu, Y. Cheng, Y. Wang, Q. Li, H. Lei *Chem Biodiversity*, 2014, **11**(3), 341.
4. М.-.Y. Ye, G.-.Y. Yao, Y.-.M. Pan, Z.-.X. Liao, Y. Zhang, H.-.S. Wang *Eur. J. Med. Chem.*, 2014, **83**, 116.
5. G.-C. Yen, P.-D.Duh, D.-Y.Chuang, *Food Chem.*, 2000, **70**, 437.
6. J-H. Lee, Y.-G. Kim, S. Park, L. Hu, J. Lee. *Pharmaceutics*, 2022, **14**, 1047.

Работа выполнена при финансовой поддержке КН МОН РК по программе ПЦФ по теме:
«Инновационные методы синтеза и технологии получения функциональных неорганических и органических веществ и материалов из природного и техногенного сырья» (2022-2024гг) (BR 18574042).

2,4-ДИГИДРО-3Н-1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-СЕЛОНЫ. СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

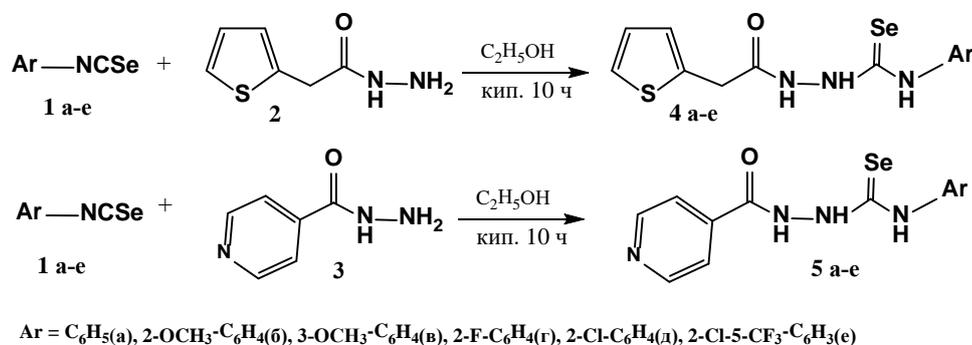
Чипинский Е.В.^а, Аскеров Р.К.^б, Османов В.К.^а, Борисов А.В.^а, Мацулевич Ж.В.^а, Борисова Г.Н.^а

^а Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия. e-mail: tantalovk@yandex.ru

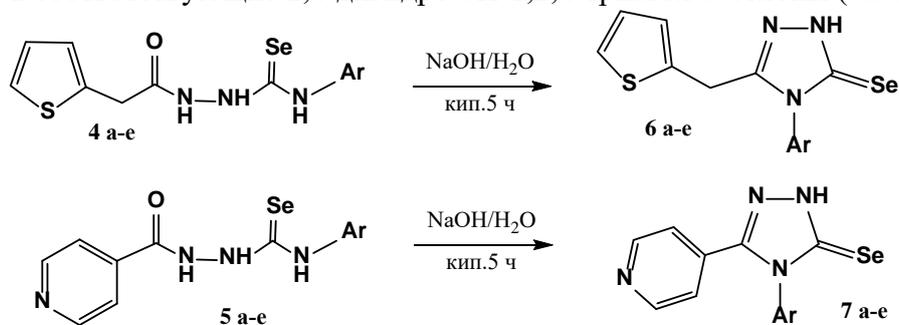
^б Бакинский государственный университет, г. Баку, Азербайджан. e-mail: rizvankam@bk.ru

Селеносодержащие органические соединения вызывают значительный интерес химиков и фармацевтов благодаря наличию у них широкого спектра биологической активности, включающего противоопухолевые, кардиопротекторные, антибактериальные, фунгицидные и противовирусные эффекты [1-3]. Нами синтезированы новые, ранее неизвестные ацилселеносемикарбазиды и 2,4-дигидро-3Н-1,2,4-триазол-3-селены.

Реакцией арилизоселеноцианатов (**1а-е**) с гидразидами тиофенуксусной кислоты (**2**) и изоникотиновой кислоты (**3**) в этаноле были синтезированы соответствующие ацилселеносемикарбазиды (**4а-е** и **5а-е**).



Полученные ацилселеносемикарбазиды (**4а-е** и **5а-е**) кипячением в 10% водном растворе NaOH были превращены в соответствующие 2,4-дигидро-3Н-1,2,4-триазол-3-селены (**6а-е** и **7а-е**).



Изучена бактерицидная и фунгицидная активность полученных соединений. Установлено, что соединения **4а-г**, **5г** обладают сильной фунгицидностью, а соединения **6а,в** и **7б** обладают бактерицидностью против грамположительных и грамотрицательных бактерий. Синтезированные для сравнения серосодержащие аналоги этих соединений (ацетилтиосемикарбазиды и 2,4-дигидро-3Н-1,2,4-триазол-3-тионы), практически не проявляют бактерицидных и фунгицидных свойств. Полученные результаты указывают на ключевую роль селена в биологической активности полученных соединений.

Литература

1. S. Zhang, Z. Wang, Z. Hu, C. Li, C. Tang, K. E. Carlson, J. Luo, C. Dong, J.A. Katzenellenbogen, J. Huang, H. B. Zhou. *Chem. Med. Chem.*, **2017**, 12(3), 235.
2. M. Álvarez-Pérez, W. Ali, M. A. Marć, J. Handzlik, E. Domínguez-Álvarez. *Molecules*, **2018**, 23, 628.
3. Q. Miao, J. Xu, A. Lin, X. Wu, L. Wu, W. Xie. *Curr. Med. Chem.*, **2018**, 25(17), 2009

СИНТЕЗ ЭНЕРГОЁМККИХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ 1,2,5-ОКСАДИАЗОЛЬНЫЙ ЦИКЛ

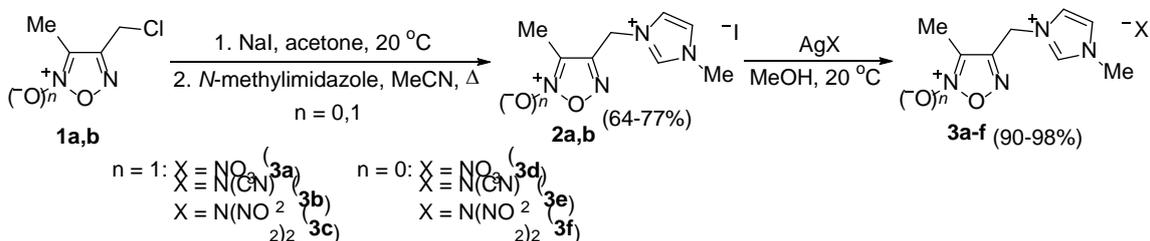
Шаферов А.В.^a, Аракелов С.Т.^a, Ферштат Л.Л.^a

^a *Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия.*
e-mail: shaferov@ioc.ac.ru

Энергоёмкие ионные жидкости являются перспективным направлением развития химии высокоэнергетических материалов. Данный класс соединений является перспективной альтернативой существующим ракетным топливам на основе токсичных и нестабильных производных гидразина [1].

Одним из самых распространённых в составе ионных жидкостей является имидазольный фрагмент. Он привлекателен своей стабильностью, приемлемыми энергетическими свойствами и широкими возможностями модификации структуры [2]. Между тем, значительное внимание в синтезе энергоёмких материалов привлекают 1,2,5-оксадиазол (фуразан) и его *N*-оксид (фуроксан) из-за их высоких положительных энтальпий образования и высокого содержания азота и кислорода в ядре. Более того, функционализация 1,2,5-оксадиазольного остова позволяет получать энергоёмкие материалы с высокой плотностью и улучшенными свойствами [3]. Учитывая эти преимущества, его включение в структуру ионных жидкостей является перспективной комбинацией на пути к созданию нового потенциально более энергоэффективного и экологически чистого топлива.

Синтез целевых энергоёмких ионных жидкостей включает использование легкодоступных хлорметил-1,2,5-оксадиазолов **1a,b**, которые при обработке NaI в ацетоне переводятся в соответствующие иодметильные производные, используемые для алкилирования *in situ* коммерчески доступного *N*-метилимидазола. Полученные иодиды **2a,b** вступают в реакцию метатезиса с различными солями серебра, содержащими эксплозифорные анионы, для получения целевых энергоёмких ионных жидкостей **3a-f** с высокими выходами.



Согласно данным дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа, ионные жидкости на основе фуроксана менее термически стабильны (130-180°C), чем жидкости на основе фуразана (189-219°C). Благодаря хорошей экспериментальной плотности (1,21-1,47 г·см⁻³) и высокой расчетной энтальпии образования (278-981 кДж·моль⁻¹) синтезированные соединения имеют скорости детонации на уровне тринитротолуола. Эти результаты указывают на то, что полученные соединения могут служить перспективным компонентом топливных составов.

Литература

1. I. V. Kuchurov, M. N. Zharkov, L. L. Fershtat, N. N. Makhova, S. G. Zlotin *ChemSusChem.*, 2017. **10**, 3914.
2. Q. Zhang, J. Shreeve *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 10527.
3. A. A. Larin, A. N. Pivkina, I. V. Ananyev, D. V. Khakimov, L. L. Fershtat *Front. Chem.*, 2022. **10**. 2296.

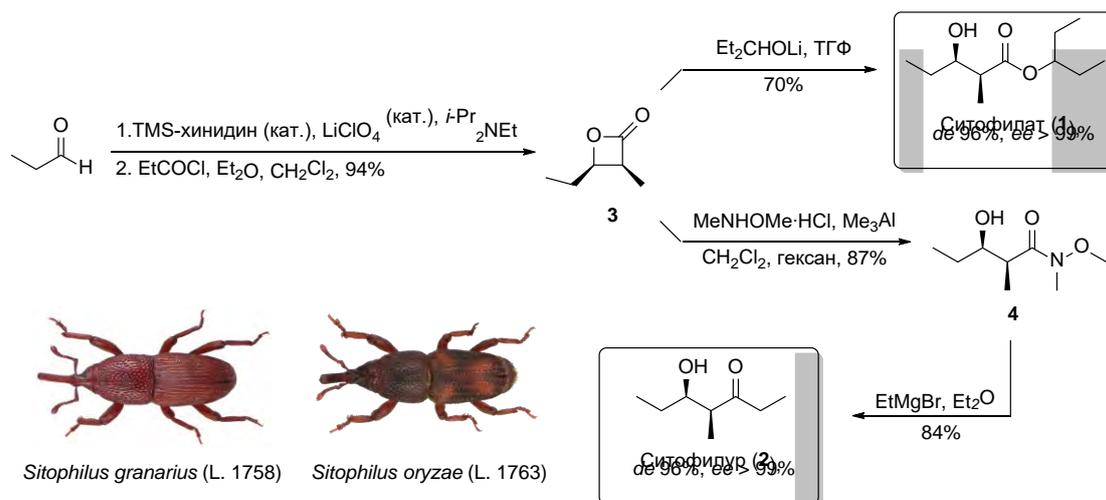
ВЫСОКОСТЕРЕОСЕЛЕКТИВНЫЙ ДИВЕРГЕНТНЫЙ СИНТЕЗ СИТОФИЛАТА И СИТОФИЛУРА – АГРЕГАЦИОННЫХ ФЕРОМОНОВ ОБЫКНОВЕННОГО АМБАРНОГО *Sitophilus granarius* (L. 1758) И РИСОВОГО *Sitophilus oryzae* (L. 1763) ДОЛГОНОСИКОВ

Шклярук Д.Г.

Белорусский государственный университет,
химический факультет, Минск, Республика Беларусь.
e-mail: denis.shklyaruck@gmail.com

Обыкновенный амбарный (*Sitophilus granarius*) и рисовый (*Sitophilus oryzae*) долгоносики – опасные вредители складских запасов пшеницы, риса, ячменя, кукурузы и других злаковых и зерновых продуктов. Они вызывают серьезный экономический ущерб: пораженные зерна не только полностью теряют всхожесть, но и до 40% своего веса. Жизненный цикл долгоносиков вплоть до половозрелой особи происходит внутри пораженных зерен и приводит к их загрязнению экскрементами личинок, что делает такие зерна непригодными в пищу. Поэтому присутствие данных вредителей может остаться незамеченным до стадии нанесения ущерба, и требует поиска чувствительного способа их обнаружения. В частности, феромонные клеевые ловушки в зерне совершенно безопасны и могут улавливать долгоносиков при их незначительном содержании.

В данной работе предложен простой высокостереоселективный синтез ситофилата (**1**) – действующего вещества феромона обыкновенного амбарного долгоносика (*Sitophilus granarius*) и ситофилура (**2**) – действующего вещества феромона рисового долгоносика (*Sitophilus oryzae*) на основе β-пропиолактона (**3**) в качестве общего предшественника, легко доступного по TMS-хинидин-катализируемой реакции [2+2]-циклоприсоединения метилкетена (генерируется *in situ* из EtCOCl) к пропаналю:



Ключевыми стадиями синтеза являются реакции раскрытия лактона (**3**) 3-пентанолятом лития и *N,O*-диметилгидроксиламином, а также реакция полученного при этом амида Вайнреба (**4**) с избытком этилмагнийбромида.

Синтез осуществлен на мультиграммовых количествах (выход ситофилата 66% на 2 стадии, выход ситофилура 67% на 3 стадии). Строение и чистота полученных соединений установлены методами ¹H-, ¹³C-ЯМР-, ИК-спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии, ГЖХ на хиральном сорбенте и масс-спектрометрии высокого разрешения.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда фундаментальных исследований (ГПНИ 520/46).

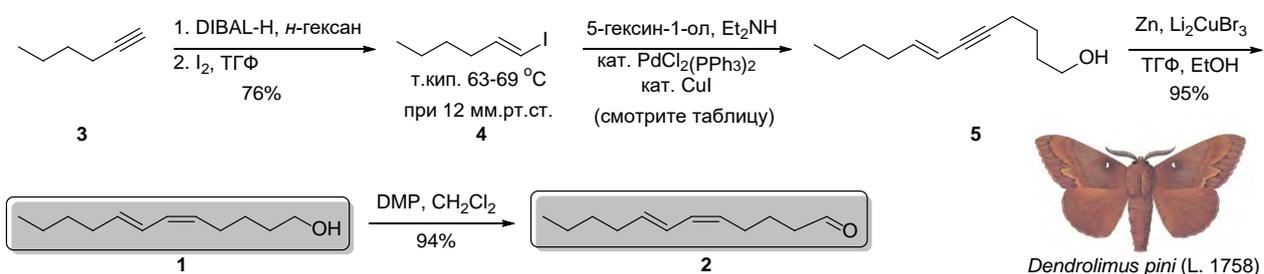
КОРОТКИЙ СИНТЕЗ КОМПОНЕНТОВ ПОЛОВОГО ФЕРОМОНА СОСНОВОГО ШЕЛКОПРЯДА *Dendrolimus pini* (L. 1758)

Шклярук Д.Г.

*Белорусский государственный университет,
химический факультет, Минск, Республика Беларусь.
e-mail: denis.shklyaruck@gmail.com*

Сосновый шелкопряд (*Dendrolimus pini*) является распространенным вредителем деревьев хвойных пород. Для контроля численности его взрослых особей в летнее время используются клеевые ловушки, содержащие феромонные диспенсеры. Ранее установлено [1,2], что в состав полового феромона данного насекомого входят (5*Z*,7*E*)-5,7-додекадиен-1-ол (**1**) и соответствующий альдегид (**2**), а в диспенсере их соотношение составляет 1:4.

В настоящей работе представлен простой метод синтеза компонентов полового феромона соснового шелкопряда (*Dendrolimus pini*) из доступных реагентов без использования защитных групп:



Ключевыми стадиями синтеза являются диастереоселективное гидралюминирование гексина-1 (**3**) с последующим электрофильным замещением алюминия на иод, реакция *sp-sp*²-кросс-сочетания (*E*)-винилиодида (**4**) по Соногашира с коммерчески доступным 5-гексин-1-олом с образованием стереоизомерно чистого енинола (**5**), регио- и на 100% диастереоселективное восстановление последнего до диенола (**1**), и финальное окисление порции (**1**) до альдегида (**2**) с помощью периодинана Десса-Мартина. Скрининг условий реакции кросс-сочетания позволил подобрать минимальные количества катализаторов на основе переходных металлов без заметного снижения выходов целевых продуктов:

Таблица – Подбор количества катализаторов для реакции сочетания по Соногашира.

Номер эксперимента	Катализатор, мольн. %	TON катализатора	Выход енинола (5), %	TON с учетом выхода	ТОF, ч ⁻¹
1	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ , 2	50	93	46,5	23,3
	CuI, 10	10		9,3	4,7
2	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ , 1	100	92	92,0	23,0
	CuI, 5	20		18,4	4,6

Синтез осуществлен на мультиграммовых количествах (выход 63% на 4 стадии). Все полученные соединения охарактеризовано методами ¹H-, ¹³C-ЯМР-, ИК-спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии и масс-спектрометрии высокого разрешения.

Литература

1. V.G. Kovalev, T.S. Bolgar, P.A. Zubov и др. *Chem. Nat. Comp.*, 1993, **29**, 135.
2. E. Priesner, H. Bogenschütz, R. Albert и др. *Z. Naturforsch. C.*, 1984, **39**, 1192.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда фундаментальных исследований.

ПОЛИЯДЕРНЫЕ КЛАСТЕРЫ НА ОСНОВЕ ДИЗАМЕЩЁННЫХ КАРБОКСИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ (ТИА)КАЛИКС[4]АРЕНОВ И ИХ АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

**Шутилов И.Д.^a, Стрельникова Ю.В.^{a,b}, Овсянников А.С.^a, Исламов Д.Р.^a, Дороватовский П.В.^c,
Лазаренко В.А.^c, Губайдуллин А.Т.^a, Литвинов И.А.^a,
Соловьева С.Е.^a, Антипин И.С.^{a,b}**

^aИнститут органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский научный центр
РАН, Казань, Россия

^bКазанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

^cНациональный Исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

e-mail: iliyashutilov308@gmail.com

Дизайн новых адсорбентов является важной задачей в связи с их использованием в областях катализа, биомедицинского применения (доставка лекарств), в качестве сенсоров, а также для хранения и разделения веществ [1-2]. Благодаря наличию координирующего центра, а также возможности вводить новые функциональные группы, (тия)каликс[4]арены находят применение для конструирования новых функциональных супрамолекулярных соединений, в том числе обладающих способностью к адсорбции [3].

В данной работе при использовании в качестве строительных блоков сульфонилкаликс[4]арена и дизамещенных каликс[4]аренов, содержащих карбоксильные группы, и катионов *d*-металлов (Co^{II} , Ni^{II} , Zn^{II}) получены новые металлокластерные супрамолекулярные ансамбли, структурный мотив и диаметр внутренней полости которых зависят от длины углеводородного спейсера макроциклической кислоты (Рис 1.), что позволяет их использовать для адсорбции паров растворителей [4-5]. Таким образом, данный подход позволяет настраивать пористость координационных структур и создавать новые эффективные/селективные сорбенты.

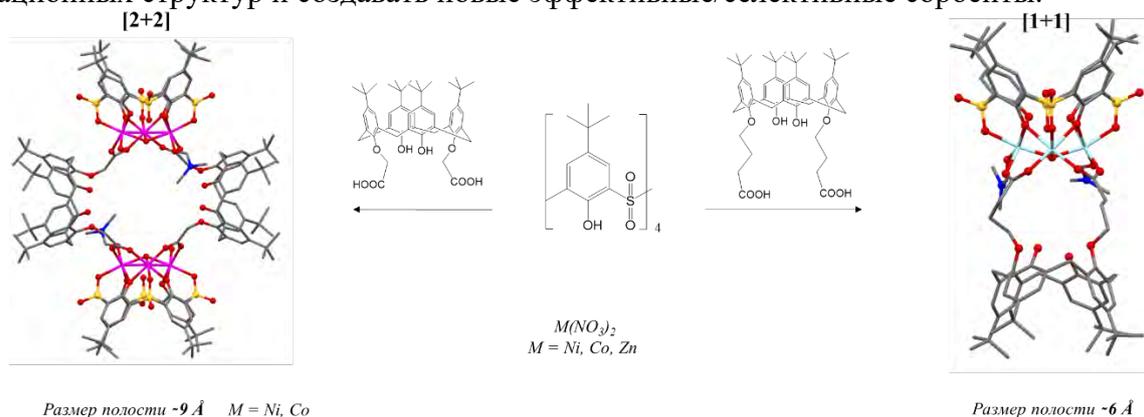


Рисунок 1. Влияние длины линкера дикарбоксильных макроциклических производных на мотив и пористость супрамолекулярных *d*-комплексов.

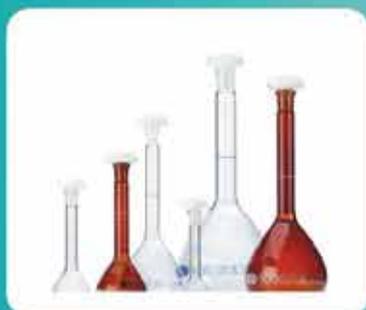
Литература

1. H.-Y. Li, S.-N. Zhao, S.-Q. Zang, J. Li, *Chem. Soc. Rev.*, **2020**, 49, 6364–6401
2. J.-S. M. Lee, K.-I. Otake, S. Kitagawa, *Coord. Chem. Rev.*, **2020**, 421, 213447.
3. N. Morohashi and T. Hattori, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.*, **2018**, 90, 261–277.
4. M.V. Kniazeva, A.S. Ovsyannikov, B. Nowicka, N. Kyritsakas, A. I. Samigullina, A. T. Gubaidullin, D. R. Islamov, P. V. Dorovatovskii, E.V. Popova, S.R. Kleshnina, S. E. Solovieva, I.S. Antipin, S. Ferlay *CrystEngComm*, **2022**, V. 24, P. 330-340.
5. Kniazeva, M.V., Ovsyannikov, A.S., Islamov, D.R., Samigullina, A.I., Gubaidullin, A.T., Solovieva, S.E., Antipin, I.S., Ferlay, S. *Crystals*, **2020**, V. 10, 364.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант №19-73- 20035).



**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/>



*Ничего
в наличии нет?*

*Загляни на склад
ХИММЕД!*



Более 28 тысяч позиций реактивов, лабораторного и аналитического оборудования, расходных материалов в наличии на складе в Москве!

Закрываем до 99% потребностей любой лаборатории.

Когда везде под заказ, у нас УЖЕ на складе!

Проверьте наличие необходимого вам товара на складе ХИММЕД.



Тел.: +7 499 682-65-55
E-mail: mail@chimmed.ru



АКСЕЛЬФАРМ

ООО «Аксельфарм» – динамично развивающаяся компания с полным спектром услуг по дистрибуции лекарственных препаратов, медицинских изделий, БАДов, а также продукции косметологического назначения.

Компания реализует свою деятельность в партнерстве с ведущими отечественными производителями, планомерно расширяя продуктовый портфель как в части различных терапевтических направлений, так и в части разнообразия лекарственных форм, а также дозировок выпускаемых продуктов.

- Логистическая сеть компании выстроена с помощью региональных субдистрибьюторов и охватывает всю территорию Российской Федерации.
- Для формирования устойчивого спроса и эффективного продвижения производимой партнерами продукции сформирована профессиональная команда продвижения.

🌐 www.axelpharm.ru

✉ info@axelpharm.ru



