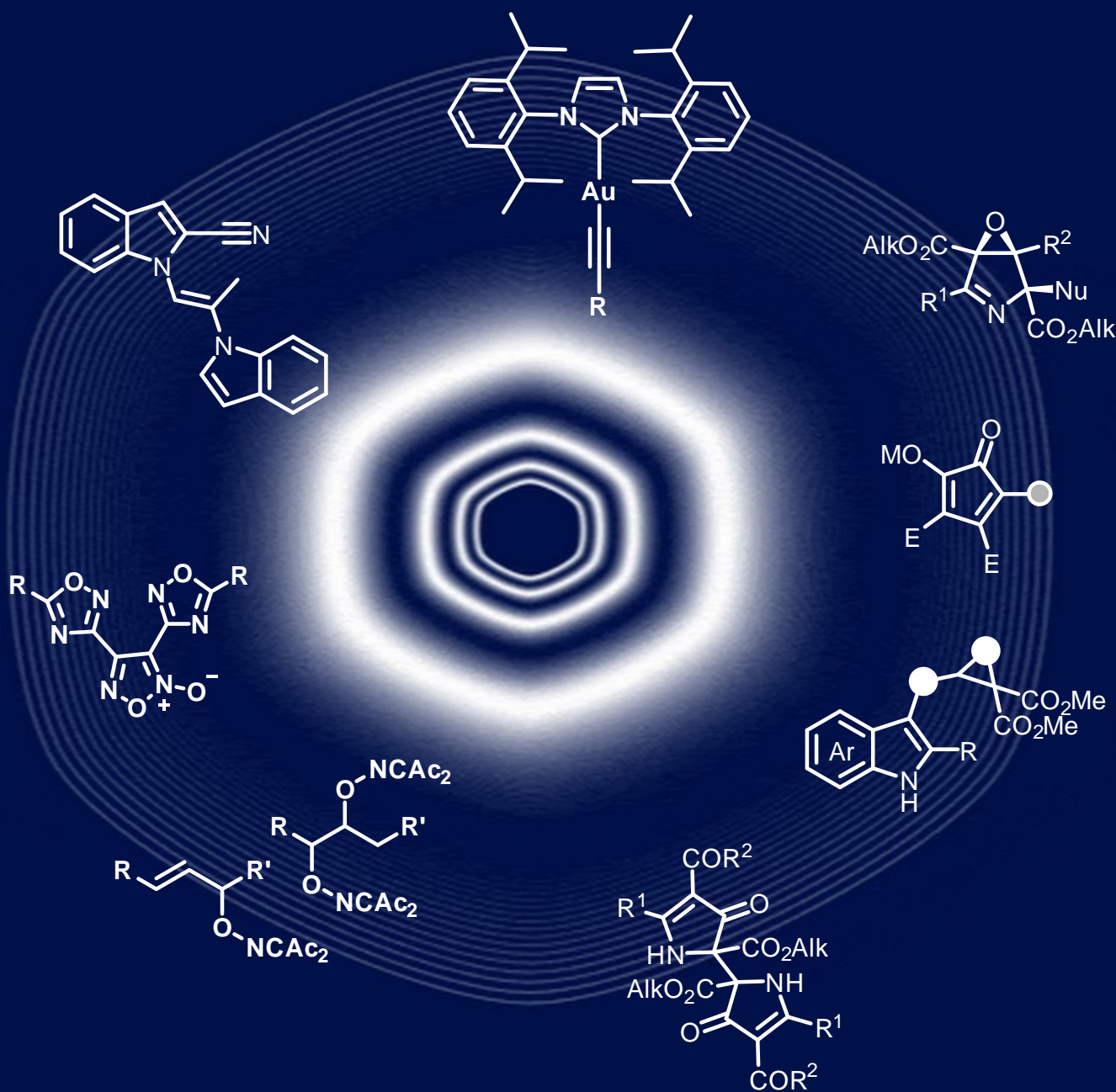




# X МОЛОДЕЖНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ИОХ РАН

к 300-летию Российской академии науки и 90-летию Института органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,

29–31 мая 2023 г.



Сборник тезисов конференции

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



## X Молодежная конференция ИОХ РАН,

*к 300-летию Российской академии наук и 90-летию Института органической химии им. Н. Д. Зелинского*

### Научный комитет:

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

### Организационный комитет:

Председатель: Егоров М.П., академик, директор ИОХ РАН			
Заместители председателя: к.х.н. Яременко И.А., д.х.н. Ферштат Л.Л.			
Барсебян Я.А.	асп.	Изместьев А.Н.	к.х.н.
Битюков О.В.	к.х.н.	Кудрявцева Е.Н.	асп.
Борисов Д.Д.	к.х.н.	Ларин А.А.	к.х.н.
Будников А.С.	асп.	Мулина О.М.	к.х.н.
Воронин А.А.	к.х.н.	Прима Д.О.	к.х.н.
Галочкин А.А.	асп.	Радулов П.С.	к.х.н.
Ерохин К.С.	к.х.н.	Фоменков Д.И.	асп.
Жарков М.Н.	к.х.н.	Фролов Н.А.	к.х.н.

### Спонсоры конференции:



*29–31 мая 2023 г.*

## ЕГОРОВ МИХАИЛ ПЕТРОВИЧ



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

От лица председателя организационного комитета рад приветствовать вас – участников X Молодёжной конференции ИОХ РАН, проводимой к 300-летию Российской академии наук и 90-летию Института органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН. Конференция будет проводиться с 29 по 31 мая 2023 года уже в десятый юбилейный раз. Это научное мероприятие неизменно вызывает высокий интерес и привлекает большое количество молодых ученых из самых разных научных центров России и стран СНГ. По сложившейся традиции программа конференции включает устные, устные флеш и стендовые сообщения молодых ученых, а также несколько пленарных и ключевых лекций по актуальным направлениям в современной химии. Основная цель конференции заключается в стимулировании личного общения студентов, аспирантов и научных сотрудников, а также широкого научного обсуждения представляемых докладов для реализации успешной научной деятельности. Будем искренне рады видеть Вас в числе участников конференции.

# **X Молодежная конференция ИОХ РАН**

**29-31 мая 2023 г., Москва**

## **ОГЛАВЛЕНИЕ**

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ.....	2
КЛЮЧЕВЫЕ ДОКЛАДЫ.....	8
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ.....	15
УСТНЫЕ ФЛЕШ-ДОКЛАДЫ.....	61
ПОСТЕРНЫЕ ДОКЛАДЫ.....	102

## **ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ**

# HARNESSING ENERGY OF CHEMICAL BONDS: FROM STEREOELECTRONIC FRUSTRATION TO ELECTRON UPCONVERSION

Alabugin I. V.<sup>1,2</sup>

*1 Department of Chemistry and Biochemistry, Florida State University, Tallahassee, Fl, 32306*

*2 Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Akad. Arbuzov st. 8, Kazan, 420088, Russia. E-mail: ialabugin@fsu.edu*

Molecules store energy and, as bonds are formed and broken, every chemical process can either store or release energy. This talk will discuss practical ways for incorporating this common knowledge into reaction design and in searching for new physical phenomena.

After outlining the interplay of kinetics with thermodynamics and the special role of weak bonds in catalysis, I will discuss energy stored in common functional groups, introduce the familiar textbook functionalities that accumulate more energy than an excited state, and show how O-O bonds can rival C-C bonds as building block for creating complex polycyclic organic molecules. I will show that the key to in controlling the flow of energy in chemical reactions is in using unique stereoelectronic features of each functionality and in coupling unfavorable and favorable elementary steps in a chain of chemical transformations.

In the final part, I will introduce the phenomenon of electron upconversion, a counterintuitive way to transform weak reductants into strong reductants in a thermodynamically favorable fashion. Such processes enable electrocatalytic transformations where a single electron can drive multiple catalytic cycles.

## References

Alkyne Origami: Folding Oligoalkynes into Polyaromatics. I. V. Alabugin, E. Gonzalez-Rodriguez. *Acc. Chem. Res.*, **2018**, *51*, 1206.

Stereoelectronic Power of Oxygen in Control of Chemical Reactivity: the Anomeric Effect is not Alone. I. V. Alabugin, L. Kuhn, M. G. Medvedev, N. V. Krivoshchapov, V. A. Vil', I. A. Yaremenko, P. Mehaffy, M. Yarie, A. O. Terent'ev, M.A. Zolfigol. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 1025.

Marriage of Peroxides and Nitrogen Heterocycles: Selective Three-Component Assembly, Upconversion of Reductants. M. A. Syroeshkin, F. Kuriakose, E. A. Saverina, V. A. Timofeeva, M. P. Egorov, I. V. Alabugin. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, 5532.

This work is sponsored by the National Science Foundation (CHE-2102579) and by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation at FRC Kazan Scientific Center (grant No. 075-15-2022-1128).

## НЕКОВАЛЕНТНЫЙ ПОДХОД К НАСТРОЙКЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ

М. А. Кинжалов

*Санкт-Петербургский государственный университет*

*198504 Санкт-Петербург, Университетский пр. 26. E-mail: m.kinzhalov@spbu.ru*

Настройка люминесцентных свойств малых молекул путем изменения молекулярной упаковки является привлекательным подходом. Такая стратегия делает возможным расширение оптических свойств за счет получения набора твердых веществ — полиморфов, сольватов, аморфной фазы, нано/микрористаллов и многокомпонентных систем — с различным расположением люминофоров и, следовательно, различными фотофизическими характеристиками. Использование методов супрамолекулярной химии в создании светоизлучающих материалов позволяет, с одной стороны, решить проблему неконтролируемого изменения фотофизических характеристик, с другой стороны – может быть использовано для улучшения эффективности эмиссии. Кроме того, поскольку определяющие взаимное расположение молекул люминофора в полиморфах или супрамолекулярных ансамблях нековалентные взаимодействия невелики по энергии, легкость их образования и разрушения может быть использовано в создании реагирующих на внешние воздействие светоизлучающих материалов.

В докладе будут рассмотрены исследования, направленные на выявление влияния нековалентных взаимодействий разных типов на фотофизические характеристики комплексов переходных металлов, и соответствующие данные систематизированы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 21-73-10083) и с использованием оборудования Научного парка СПбГУ.

### **Список литературы:**

1. Kinzhalov, M.A.; Grachova, E.V.; Luzyanin K.V. *Inorg. Chem. Front.* **2022**, 9, 417.
2. Sokolova, E.V.; Kinzhalov M.A. et al. *ACS Omega*, **2022**, 7, 34454.
3. Katkova, S. A.; Kinzhalov M.A. et al. *Dalton Trans.*, **2023**, 52, 4595.

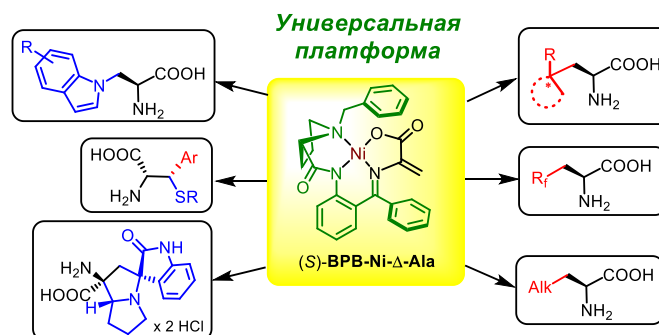
## АСИММЕТРИЧЕСКИЙ МЕТАЛЛ-ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ $\alpha$ -АМИНОКИСЛОТ СЛОЖНОГО СТРОЕНИЯ

В. А. Ларионов

*Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской Академии  
Наук (ИНЭОС РАН)*

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

На сегодняшний день синтетические небелковые аминокислоты (АК) сложного строения имеют значительный интерес в биохимии и фармацевтической промышленности. Их очень часто используют при разработке новых лекарств и модификации пептидов. В большинстве случаев такие молекулы можно получить только с помощью радикальных реакций [1]. Привлекательность подхода обусловлена генерацией радикалов в мягких условиях и толерантностью к функциональным группам.



Мы разработали практически важные методы асимметрического синтеза труднодоступных АК с помощью классических ионных и радикальных реакций с использованием хирального комплекса Ni(II) Белокопя [1-4].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-53-05002.

### Список литературы:

1. Larionov, V.A.; Stoletova, N.V.; Kovalev, V.I.; Smol'yakov, A.F.; Savel'yeva, T.F.; Maleev, V.I. *Org. Chem. Front.* **2019**, 6, 1094.
2. Stoletova, N.V.; Moshchenkov, A.D.; Smol'yakov, A.F.; Gugkaeva, Z.T.; Maleev, V.I.; Katayev, D.; Larionov, V.A. *Helv. Chim. Acta* **2021**, 104, e2000193.
3. Gugkaeva, Z.T.; Mardiyani, Z.Z.; Smol'yakov, A.F.; Poghosyan, A.S.; Saghyani, A.S.; Maleev, V.I.; Larionov, V.A. *Org. Lett.* **2022**, 24, 6230.
4. Gugkaeva, Z.T.; Panova, M.V.; Smol'yakov, A.F.; Medvedev, M.G.; Tsaloiev, A.T.; Godovikov, I.A.; Maleev, V.I.; Larionov, V.A. *Adv. Synth. Catal.* **2022**, 364, 2395.



# СИНТЕЗ ГЕТЕРОЦИКЛОВ... ИЗ ГЕТЕРОЦИКЛОВ, ИЛИ ПРИКЛЮЧЕНИЯ ГЕТЕРОПОЛИЕНОВЫХ ИНТЕРМЕДИАТОВ

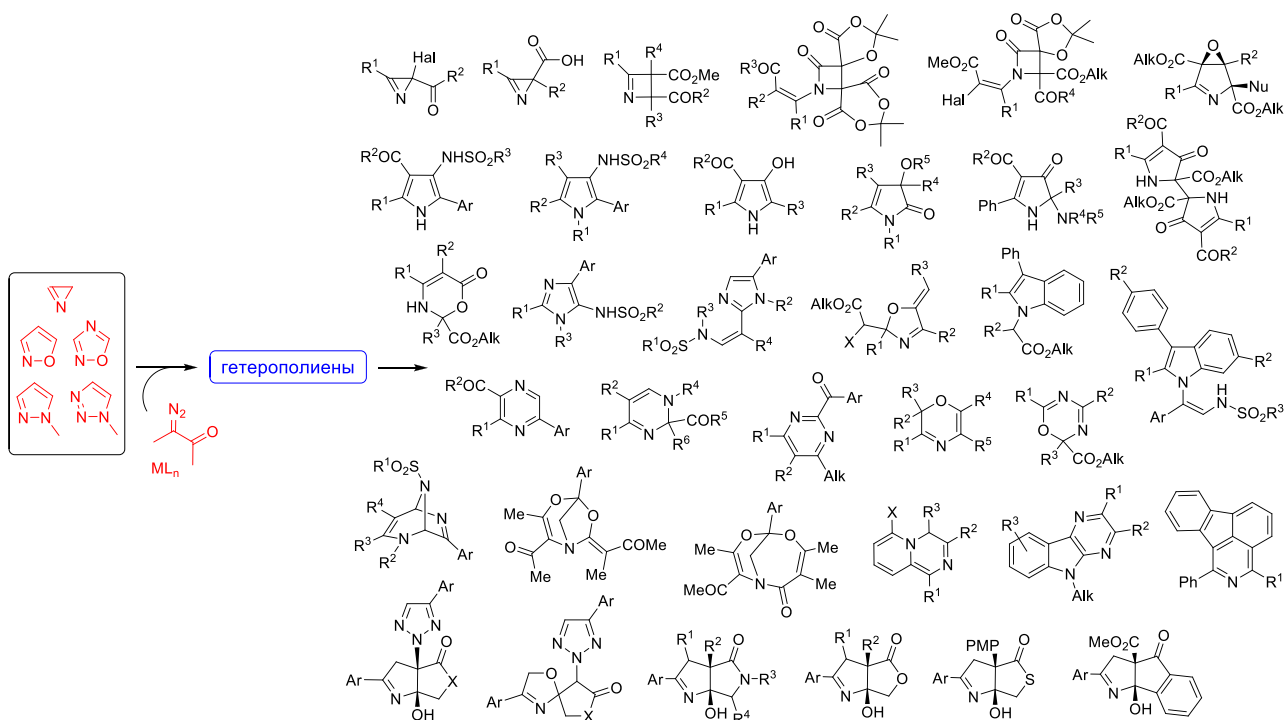
Н. В. Ростовский

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии

198504, Россия, Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский пр., 26.

E-mail: n.rostovskiy@spbu.ru

Новым направлением в методологии синтеза азотистых гетероциклов является гетерополиеновая стратегия, заключающаяся в генерировании сопряженного гетерополиена (металлоаза-, аза- или оксазаполиена) из гетероцикла (2*H*-азирина или азола, содержащего связь N–N или N–O) и последующей циклизации гетерополиена в новую гетероциклическую систему. Ключевым достоинством этой стратегии является синтез уникальных соединений, недоступных другими методами. В докладе будут представлены достигнутые результаты с фокусом на механизмы протекающих реакций.



Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 19-73-10090 и 22-73-10184.

## Список литературы:

1. Rostovskii, N.V.; Sakharov, P.A.; Novikov, M.S.; Khlebnikov, A.F.; Starova G.L. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 4148.
2. Tiuftiakov, N.Y.; Strelnikova, J.O.; Filippov, I.P.; Khaidarov, A.R.; Khlebnikov, A.F.; Bunev, A.S.; Novikov, M.S.; Rostovskii, N.V. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 6998.

## МАГИЯ ДОНОРНО-АКЦЕТОРНЫХ ЦИКЛОПРОПАНОВ

И. В. Трушков,<sup>1</sup> О. А. Иванова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН*

*119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: [trush@ioc.ac.ru](mailto:trush@ioc.ac.ru)*

<sup>2</sup> *Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический*

*факультет*

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

Циклопропаны, самые маленькие из всех возможных циклов, уникальны благодаря высокой энергии напряжения, обеспечивающей их принципиальную способность вступать в самые разнообразные. Однако сам циклопропан и многие его производные кинетически весьма инертны; их внутренняя энергия не склонна превращаться в химическую, а когда превращается, реакции нередко протекают неселективно, с разрывом любой из образующих цикл связей. Введение в соседние положения малого цикла донорного и акцепторного заместителей обеспечивает высокую поляризацию связи между атомами, несущими эти заместители. В результате донорно-акцепторные (ДА) циклопропаны вступают в реакции не только значительно легче, но и с высокой селективностью, нарушая классический принцип связи реакционной способности с селективностью (более активные соединения обычно менее селективны). Можно сказать, что их энергия напряжения становится «магической силой», позволяя осуществлять направленные превращения ДА циклопропанов в различные продукты. Перефразируя Толкиена, ДА циклопропаны – «волшебные кольца, несущие в себе древнюю магию». Работа с ними трудна, но увлекательна, ведь эти соединения можно превращать не только в ациклические, но и в карбоциклические, и в гетероциклические соединения, причем с практически любым размером цикла.

*«Одно кольцо, чтоб править всеми. Одно кольцо, чтоб всех их полугнуть».*

В докладе будут обсуждены основные работы нашей группы по изучению «магических» превращений ДА циклопропанов с акцентом на синтез разнообразных циклических, в том числе сложных полициклических продуктов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 21-13-00395).

## **КЛЮЧЕВЫЕ ДОКЛАДЫ**

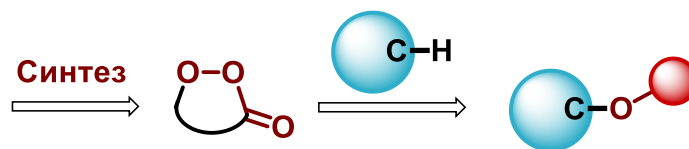
## ЦИКЛИЧЕСКИЕ АЦИЛПЕРОКСИДЫ: ОТ НЕСТАБИЛЬНЫХ ИНТЕРМЕДИАТОВ ДО АТОМ-ЭКОНОМИЧНЫХ ОКИСЛИТЕЛЕЙ

В.А. Виль, Я.А. Барсегян, Е.С. Горлов, Д.В. Шуингалиева, А.О. Терентьев

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

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

Повышенный интерес к химии органических пероксидов обусловлен их высокой практической значимостью. Органические пероксиды традиционно применяются в качестве инициаторов радикальной полимеризации и окислителей, а также являются ключевыми интермедиатами базовых процессов окисления. Исследование посвящено фундаментальным и прикладным аспектам химии циклических ацилпероксидов.



Было обнаружено, что нестабильность гидроксид-ацилпероксидов, неуловимых интермедиатов Криге перегруппировки Байера-Виллигера, можно преодолеть путем селективной деактивации стереоэлектронных эффектов, которые способствуют 1,2-алкильному сдвигу [1]. Стабильные циклические интермедиаты Криге, пяти- и шестичленные циклические гидроксид-ацилпероксиды были получены путем мягкого восстановления соответствующих гидропероксид-ацилпероксидов ( $\beta$ -гидропероксид- $\beta$ -пероксилактонов и  $\gamma$ -гидропероксид- $\gamma$ -пероксилактонов), которые были синтезированы с высокими выходами из  $\beta$ - и  $\gamma$ -кетоефиров с  $\text{VF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}_2$ .

Создана палитра методов окислительного C–O сочетания различных субстратов: эфиров и ацетатов енолов, кетонов,  $\beta$ -дикарбонильных и N-гетероциклических соединений, ацеталей - с циклическими диацил пероксидами, в которых диацилпероксид выступает и окислителем, и O-компонентом. Обнаружен процесс никель-катализируемого ацилоксилирования неактивированных  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$  связей циклическими диацилпероксидами [2].

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (Проект 21-73-10016).

### Список литературы

1. V.A. Vil', G.d.P. Gomes, O.V. Bityukov, K.A. Lyssenko, G.I. Nikishin, I.V. Alabugin, A.O. Terent'ev. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 130, 3430.
2. V.A. Vil', Y.A. Barsegyan, L. Kuhn, A. O. Terent'ev, I.V. Alabugin, *Organometallics* **2023**, 10.1021/acs.organomet.2c00663.

## **СИНТЕЗ УГЛЕВОДНЫХ ВАКЦИН ТРЕТЬЕГО ПОКОЛЕНИЯ ПРОТИВ ГРИБКОВЫХ И БАКТЕРИАЛЬНЫХ ПАТОГЕНОВ**

В. Б. Крылов

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

Антигенные полисахариды, представленные на поверхности клеточной стенки бактериальных и мико-патогенов, играют важную роль на различных этапах их биологического распознавания. В связи с этим, синтетические олигосахаридные лиганды, структурно родственные полисахаридам клеточной стенки возбудителей инфекций, являются удобной основой для создания соответствующих специфичных вакцин и диагностикумов для обнаружения патогенов и контроля эффективности вакцинации.

В данном сообщении рассмотрены основные этапы разработки углеводных вакцин 3-го поколения (синтетических конъюгированных вакцин). Оригинальные методы стереоспецифичного синтеза олигосахаридов, разработанные в нашей лаборатории, сделали возможным получение препаративных количеств олигосахаридных лигандов, отвечающих иммунодетерминантным фрагментам бактериальных и грибковых антигенов. Так, с использованием открытой нами пиранозид-фуранозидной перегруппировки получены олигосахариды, родственные полисахаридам бактерий (*Klebsiella pneumoniae*, *Enterococcus faecalis*), а также грибковых патогенов (*Aspergillus fumigatus*). Полученные олигосахариды позволяют детально охарактеризовать углеводную специфичность антител против патогенов, а затем создать конъюгированные кандидатные вакцины, позволяющие индуцировать протективные антитела, предотвращающие заражение, в том числе антибиотикорезистентными штаммами возбудителей госпитальных инфекций.

Работа выполнена при финансовой поддержке субсидии Министерства науки и высшего образования РФ для новых молодежных лабораторий (тема FFZZ-2022-0010) по направлению «Новая медицина» в рамках национального проекта «Наука и университеты».

## СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ГЛИЦЕРОЛА С АМИНОКИСЛОТАМИ И ФУЛЛЕРЕНОМ C<sub>60</sub>

Раджабзода С.И., Аловиддинзода Р.А., Икромов М.С., Олимов Р.А.

*Научно-исследовательский Институт Таджикского национального университета*

*E-mail: [ikromovich80@mail.ru](mailto:ikromovich80@mail.ru)*

В последние десятилетия учёных в области химии, биологии и фармацевтики привлекает поиск новых биологически активных соединений среди производных глицерина. Для получения биологически активных соединений прежде всего среди производных глицерина особый интерес представляет производные глицерина с аминокислотами и фуллереном C<sub>60</sub>, которые могут использоваться в нанотехнологии, фармацевтике, биохимии и физиологии растений.

Среди многочисленных производных глицерина, эпихлоргидрин и монохлоргидрины являются одними из важнейших исходных продуктов для синтеза органических соединений различных классов, проявляющих биологическую активность.

Особый интерес представляют реакции эпихлоргидрина и монохлоргидрина глицерина со спиртами, аминами, органическими кислотами и другими функциональными производными алифатических и ароматических углеводов [1-3].

Исходя из этого, большой интерес представляет изучение реакции взаимодействия эпихлоргидрина с N-производными аминокислот и фуллереном C<sub>60</sub>.

Реакция осуществлялась по следующей схеме:

Выход продукта реакции 1-хлор-3-карбобензоксиглицилопропан-2-ола составил 84%. По такой же схеме была проведена реакция взаимодействия эпихлоргидрина с N-карбобензоксивалином, фенилаланином, аланином и лейцином. Карбобензоксигруппу (Cbo) аминокислот, которые имеют производные 2-хлорметилоксирана снимали гидробромилизом, в растворе 1.4-диоксана в течение 20-25 мин. при температуре 18-20<sup>0</sup>С. В последующем на основе синтезированных нами веществ мы поставили цель пронаблюдать реакцию их соединения с фуллереном C<sub>60</sub>.

Ход реакции и индивидуальность полученных соединений контролировались методом тонкослойной хроматографии, которую проводили на пластинках “Силуфол”.

Реакцию проводили при температуре 80-85 <sup>0</sup>С в среде абсолютного толуола. В результате получили фуллеро C<sub>60</sub>-1-хлор-3-глицилопропан-2-ол с выходом 47%.

Строение продуктов конденсации подтверждено методами элементным анализом, ИК- и ПМР-спектроскопией.

### Литература

1. Раджабов, С.И. Взаимодействие некоторых эфиров аминокислот и дипептидов с 2-хлорметилоксирана / С.И. Раджабов, Р.А. Мустафакулова, С.Х. Одинаев, С.Э. Асоев, М.Б. Каримзода // Вестник Таджикского национального Университета. – Душанбе: Сино, 2017. – №1/1. – С. 187-190.
2. Мустафакулова, Р.А. Конденсация эпихлоргидрина и дихлоргидрина глицерина с трет-бутилоксипроизводными аминокислот / Р.А. Мустафакулова, С.И. Раджабов // Материалы IV международной научной конференции: «Вопросы физической и координационной химии», посвященной памяти докторов химических наук, профессоров Якубова Хаида Мухсиновича и Юсуфова Зухуриддина Нуриддиновича. Душанбе-2019.-С.87-91.
3. Раджабов С.И., Одинаев С.Х., Тагаева Х.Э., Олимов Р.А., Каримов М.Б. Синтез и физиологическая активность производных эпихлоргидрина на основе эфиров аминокислот. // Вестник ДГУ. JSSN, 2410-4221, Т.2 (2), Дангара, 2015. стр.15-19.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦИТИЗИНА С 2-ХЛОРМЕТИЛОКСИРАНОМ И $\gamma$ -АМИНОМАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

Раджабзода С.И., Аловиддинзода Р.А., Икромов М.С., Олимов Р.А.

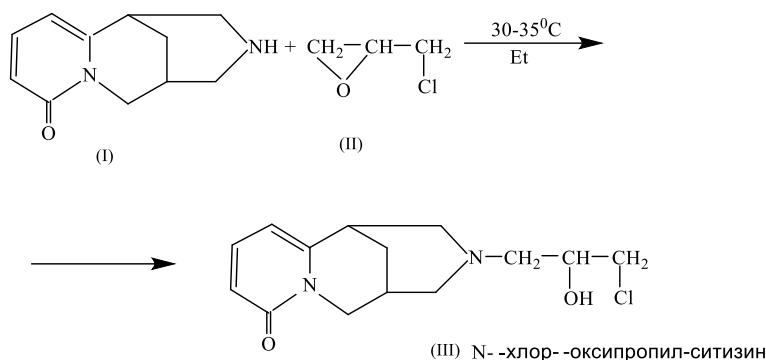
Научно-исследовательский Институт Таджикского национального университета

E-mail: [ikromovich80@mail.ru](mailto:ikromovich80@mail.ru)

Среди разнообразных методов получения лекарственных препаратов возрастающее значение приобретает синтез на основе природных соединений, в том числе и алкалоидов. Содержащаяся в молекуле алкалоида цитизина имино-группа с подвижным атомом водорода создает большие возможности по синтезу на его основе различных производных [1-2].

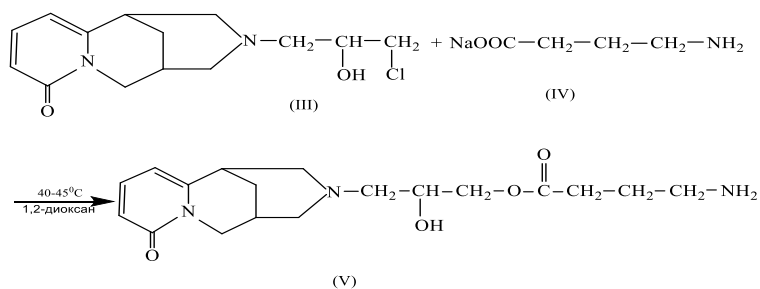
Нами была осуществлено взаимодействие цитизина с 2-хлорметилоксираном по окисному кольцу, которая протекает при температуре 25-30<sup>0</sup>С почти с количественным выходом (III).

Схема реакции 1.



Подвижной атом хлора в полученном галоидоспирте создает благоприятные предпосылки для дальнейших синтезов. В результате взаимодействия N- $\gamma$ -хлор- $\beta$ -оксипропилцитизина с молекулой ГАМК был получен N- $\gamma$ -ГАМК- $\beta$ -оксипропил-цитизина (IV).

Схема реакции 2.



Строение продуктов конденсации подтверждено элементным анализом, ИК- и ПМР-спектроскопией.

### Литература

1. Раджабов С.И., Юсупов Т.Ю., Каримов М.Б. Синтез и модификации 1,3-дихлорпропан-2-ола с N-защищенными дипептидами. // Вестник ТГНУ, Душанбе-2006. №2. – С.116-120.
2. Раджабов С.И., Каримов М.Б., Юсупов Т.Ю. Синтез и физиологическая активность некоторых производных пропан-2-ола на основе метилового и этилового эфиров аминокислот. // Материалы научно-практической конф. «Достижения химической науки и проблемы её преподавания». Душанбе-2007г. С-184-187.

## РАЗРАБОТКА ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ СОВРЕМЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Е. А. Редина, К.В. ВIKANова, О.А. Кириченко

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

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

Гетерогенный катализ играет ключевую роль для процессов крупнотоннажной химии, нефтехимии, которые реализуются при достаточно жестких условиях. В связи чем, как это не парадоксально, возник определённый стереотип о том, что гетерогенные катализаторы мало применимы для тонкого органического синтеза, требуют жестких условий процесса и, зачастую, обладают низкой селективностью. Тем не менее, современные тенденции к экологизации химической промышленности путем разработки новых подходов к органическому синтезу в рамках стратегии «зеленой» химии заставило по-новому взглянуть на гетерогенный катализ. Создание новых типов катализаторов, обладающих высокой активностью, селективностью, стабильностью является одним из решающих факторов, обеспечивающих переход органического синтеза на новый уровень.

Основной идеей наших работ является объединения органического синтеза и гетерогенного катализа, разработка катализаторов, которые бы могли быть полезны химикам в решении синтетических задач. В нашей группе был разработан целый спектр каталитических систем для реакций селективного окисления спиртов, в том числе биодоступных [1], селективного низкотемпературного гидрирования карбонильных и нитро-соединений [2]. Особый интерес представляют катализаторы на базе наноструктурированного природного минерала филлосиликата меди для гидрирования нитросоединений [3], а также гидроаминирования карбонильных соединений, например биодоступной молекулы 5-HMF, нитросоединениями [4].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 22-73-00183

### Список литературы:

1. Redina, E. A.; Kapustin, G. I.; Tkachenko, O. P.; Greish, A. A.; Kustov, L. M. *Catal. Sci. Tech.*, **2021**, 11(17), 5881.
2. Redina, E. A.; Vikanova, K. V.; Kapustin, G. I.; Mishin, I. V.; Tkachenko, O. P.; Kustov, L. M. *Eur. J. Org. Chem.*, **2019** (26), 4159.
3. Kirichenko, O.; Kapustin, G.; Mishin, I.; Nissenbaum, V.; Shuvalova, E.; Redina, E.; Kustov, L. *Molecules*, **2022**, 27, 5147.
4. Redina, E.; Arkhipova, N.; Kapustin, G.; Kirichenko, O.; Mishin, I.; Kustov, L., *ChemCatChem*, **2023**, e202300294.



## СИНТЕЗ И ИЗУЧЕННЫЙ БИОЛОГИЧЕСКИЙ АКТИВНОСТИ ПРОПАН-1,2-ДИОЛОВОГО ЭФИРА ХОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

Самандарзода Н.Ю., Алимов И.З., Олимова Ш.Э., Махмадалиев Ф.М.

Научно-исследовательский Институт Таджикского национального университета, г.

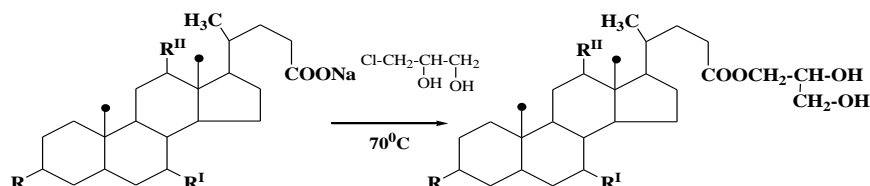
Душанбе, Таджикистан

*nasrullo.samandarov@mail.ru*

Химия стероидных соединений является одной из перспективных и интенсивно развивающихся областей современной органической химии, что связано со своеобразием их биологической активности и большой практической ценностью. В настоящее время подробно изучаются химические свойства и биологическая активность холановых кислот на основе широкого круга доступных  $3\alpha,7\alpha,12\alpha$ -тригидрокси- $5\beta$ -холановой кислоты [1-3].

Цель работы заключается в разработке синтез пропан-1,2-диоловых эфиров холановых кислот, установлении строения синтезированных продуктов и изучении их биологической активности. Для достижения этой цели изучены реакции нейтрализации холановых кислот, в результате чего были синтезированы их натриевые соли. Натриевые соли некоторых холановых кислот ранее были получены в запаянных ампулах при  $60-65^{\circ}\text{C}$  исходя из метилата натрия и соответствующих кислот.

Реакция осуществлялась по следующей схеме:



При изучении реакций получения пропан-1,2-диоловых эфиров холановых кислот оптимальными условиями оказались: температура  $65-70^{\circ}\text{C}$ , время проведения реакции 7,5-8,0 час., соотношение реагирующих веществ-1:1. Все реакции проводились в среде метанола. Подобные условия обеспечивают выход (86-92%) пропан-1,2-диоловых эфиров холановых кислот и дают продукты с высокой степенью чистоты. Строение соединений было подтверждено методом ИК- и ПМР-спектроскопии, элементным анализом и встречным химическим синтезом.

Пропан-1,2-диоловый эфир  $3\alpha,7\beta$ -дигидрокси- $5\beta$ -холановой кислоты (сокращено назван «Урсолит») в соответствии с настоящей работой представляет собой новое, неописанное в литературе, производное  $3\alpha,7\beta$ -дигидрокси- $5\beta$ -холановой кислоты относящееся к группе стероидов типа холановых кислот, и проявляет лучшее холелитолитическое, желчегонное, гепатопротективное, гипохолестеринемическое и гипополипидимическое действие. Эти свойства проявляются за счёт сложноэфирной группы.

С целью изучения холелитических и гипохолестеринемических, желчегонных свойств пропан-1,2-диоловый эфир  $3\alpha,7\beta$ -дигидрокси- $5\beta$ -холановой кислоты нами были проведены эксперименты на 20 хомяках обоего пола, с массой тела 55-70 г. Хомяки были разделены на следующие группы: 1-животные интактные, находящиеся на обычном рационе питания в виварии; 2-нелеченных хомяка, получившие в течение 6 месяцев холелитогенную диету; 3 –экспериментальные, которым наряду с ХГЛД в течение 6 месяцев ежедневно внутрижелудочное вводили пропан -1,2 –диоловый эфир  $3\alpha,7\beta$ -дигидрокси- $5\beta$ -холановой кислоты в дозе 50 мг/кг массы, 4 –хомяка, которые параллельно получали ХГЛД и «Урсофальк» в дозе 50 мг/кг массы.

Из проведенных исследований можно сделать следующее заключение: пропан-1,2-диоловый эфир  $3\alpha,7\beta$ -дигидрокси- $5\beta$ -холановой кислоты, проявляет выраженное гипополипидемическое, гипохолестеринемическое действие, повышает содержание суммарных холановых кислот и фосфолипидов, уменьшает высокую литогенность желчи.

## **УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ**

## 2-ЗАМЕЩЕННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ТИАЗОЛО[3,2-*a*]ПИРИМИДИНА: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРОТИВООПУХОЛЕВАЯ АКТИВНОСТЬ

А. С. Агарков<sup>1,2</sup>, А. А. Нефедова<sup>1</sup>, Э. Р. Габитова<sup>1,2</sup>, А. А. Кожихов<sup>1,2</sup>, Д.О.  
Мингажетдинова<sup>2</sup>, А. С. Овсянников<sup>1</sup>, А. Д. Волошина<sup>1</sup>, И. А. Литвинов<sup>1</sup>, С. Е.  
Соловьева<sup>1,2</sup>, И. С. Антипин<sup>1,2</sup>.

<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский научный  
центр РАН, 420029 Казань Академика Арбузова 8

<sup>2</sup>Казанский федеральный университет, 420111 Казань Кремлевская 29/1.

E-mail: [artem.agarkov.95.chem@mail.ru](mailto:artem.agarkov.95.chem@mail.ru)

Производные тиазоло[3,2-*a*]пиримидинов, особенно 2-замещенные, помимо огромного синтетического потенциала являются перспективными структурными фрагментами для разработки лекарственных веществ, в том числе и противораковых препаратов [1]. Целью настоящей работы является разработка и оптимизация методов синтеза 2-замещенных производных тиазоло[3,2-*a*]пиримидина, изучение их структуры, в том числе и нековалентных взаимодействий в кристаллической фазе, химических свойств и цитотоксической активности [2-5]. Открыты две новые перегруппировки в ряду тиазоло[3,2-*a*]пиримидинов: 2-арилгидразонов тиазоло[3,2-*a*]пиримидин-3-онов в 1-арил-3-гидроксиметил[1,2,4]триазоло-[4,3-*a*]пиримидины и 2-арилметилендифосфоро[3,2-*a*]пиримидин-3-онов в 3-арил-2,3-дигидротиазоло[3,2-*a*]пиримидин-2-карбоксилаты (Рисунок 1).

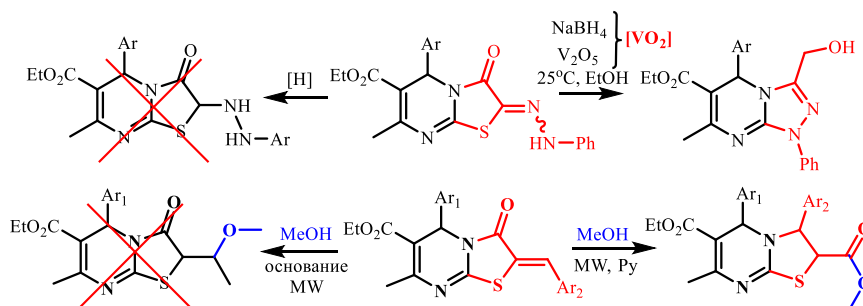


Рис. 1. Новые перегруппировки в ряду тиазоло[3,2-*a*]пиримидинов.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной ФИЦ КазНЦ РАН для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности.

### Список литературы:

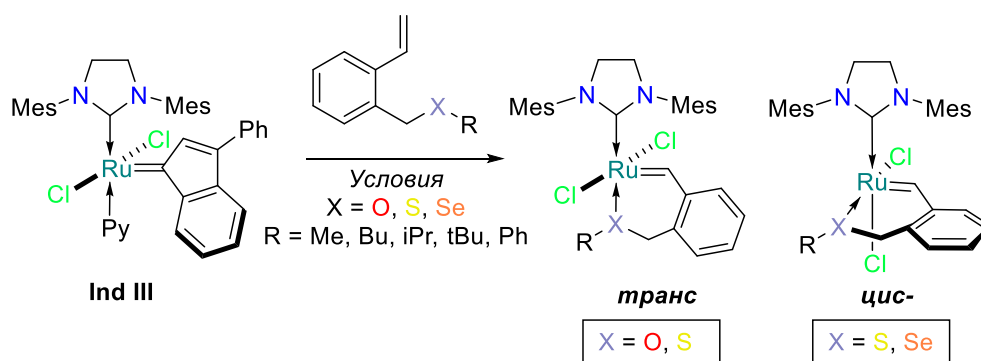
1. Agarkov, A.S. et al. *Rus. J. Org. Chem.* **2023**, 3, 337-364.
2. Lashmanova, E.A. et al. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2019**, 55, 1217-1221.
3. Agarkov, A.S. et al. *Dokl. Chem.* **2022**, 505(2), 177-183.
4. Agarkov, A.S. et al. *Molecules.* **2022**, 27(22), 7747.
5. Agarkov, A.S. et al. *Int. J. Mol. Sci.* **2023**, 24(3), 2084.

## СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ ТИПА ХОВЕЙДЫ-ГРАББСА СО СВЯЗЬЮ ХАЛЬКОГЕН-РУТЕНИЙ В ШЕСТИЧЛЕННОМ ХЕЛАТНОМ ЦИКЛЕ

А. С. Антонова, К. А. Васильев, Н. С. Волчков, Н. А. Логвиненко, Ф. И. Зубков

Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6. E-mail: antonova\_as@pfur.ru

В последние десятилетия каталитический метатезис олефинов стал мощным инструментом в руках исследователей. Целью данной работы является получение рутениевых катализаторов, содержащих шестичленный хелатный цикл с различными галогенами. Этот этап исследования включал как синтез бензилиденовых лигандов, так и получение целевых комплексов рутения. Интересно отметить, что кислородсодержащие хелаты образовывались исключительно в виде одного транс-изомера, серосодержащие хелаты — в виде как *цис*-, так и *транс*-изомеров, а селенсодержащие комплексы — только в *цис*-форме.



Были проведены дальнейшие каталитические эксперименты. В отсутствие активации, как и ожидалось, активность проявляли только кислород- и транс-серосодержащие комплексы, демонстрируя даже более высокую эффективность, чем популярный коммерчески доступный катализатор Ховейда-Граббса второго поколения (см. рисунок ниже).

Исследование выполнено при поддержке гранта РФФ No. 22-23-00490

### Список литературы:

1. Kumandin, P. A.; Antonova, A. S.; Alekseeva, K. A.; Nikitina, E. V.; Novikov, R. A.; Vasilyev, K. A.; Sinelshchikova, A. A.; Grigoriev, M. S.; Polyanskii, K. B.; Zubkov F. I. *Organometallics* **2020**, 39, 4599.

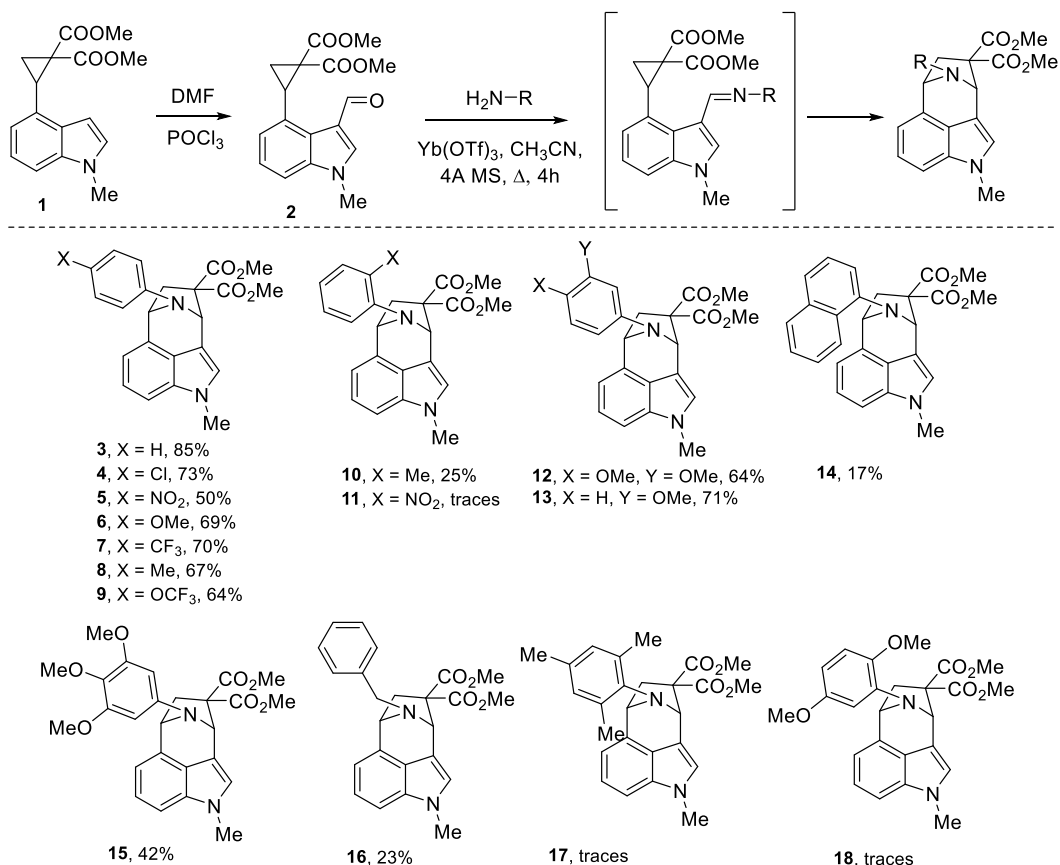
# СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ ТРОПАНОВОГО ТИПА КАСКАДНЫМ ПРЕВРАЩЕНИЕМ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНОГО ИНДОЛИЛ-ЗАМЕЩЕННОГО ЦИКЛОПРОПАНА

С. М. Антропов, С. А. Токмачева, И. В. Трушков

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Донорно-акцепторные (ДА) циклопропаны являются важными строительными блоками для широкого спектра превращений. Подобная универсальность создает потенциал для функционализации сложных молекул, содержащих циклопропановый фрагмент, с целью синтеза фармакологически значимых соединений. В данной работе 4-индолил-замещенный ДА циклопропан формилировали по 3 положению индола, а полученный продукт вводили в каскадную реакцию с участием различных аминов в присутствии кислоты Льюиса. Реакция протекает через образование основания Шиффа, и полученный имин *in situ* претерпевает внутримолекулярное [3+2]-циклоприсоединение с образованием тетрациклического тропана. Полученная серия соединений обладает уникальным скелетом, содержащим как индольный, так и тропановый фрагменты, и потому имеет высокий потенциал для проявления биологической активности.



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

## СИНТЕЗ ЭНЕРГОЁМККИХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ 1,2,5-ОКСАДИАЗОЛЬНЫЙ ЦИКЛ

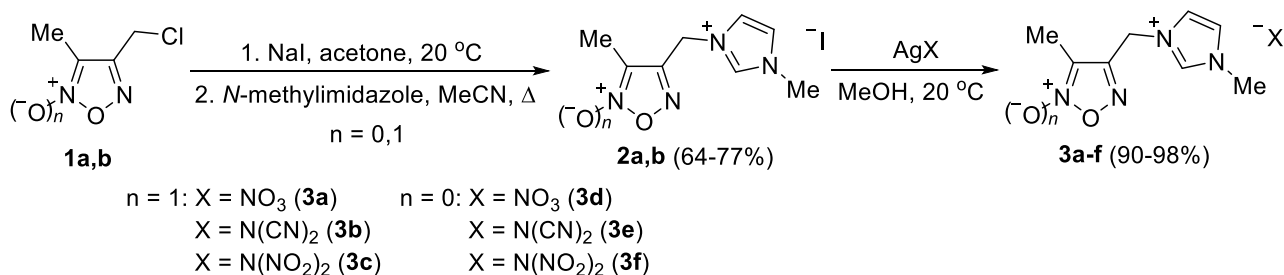
С. Т. Араkelов, А. В. Шаферов, Л. Л. Ферштат

Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского РАН, 119991, Москва,

Ленинский проспект, 47. E-mail: sereja.arakelov01@gmail.com

Энергоёмкие ионные жидкости являются многообещающей альтернативой существующим ракетным топливным составам [1]. Имидазольный цикл – наиболее распространённый элемент в их структуре благодаря широким возможностям модификации структуры и энергетическим свойствам [2]. Между тем, в синтезе энергоёмких материалов представляют интерес 1,2,5-оксадиазол (фуразан) и его *N*-оксид (фуроксан) из-за их высоких энтальпий образования и высокого содержания азота и кислорода в ядре. В связи с этим, перспективным является комбинация данных структурных единиц в составе ионной жидкости.

Синтез целевых энергоёмких ионных жидкостей на основе 1,2,5-оксадиазола описан на схеме 1.



**Схема 1.** Синтез энергоёмких ионных жидкостей на основе 1,2,5-оксадиазола.

Полученные соединения термически стабильны (130-219°C), нечувствительны к удару. Они обладают высокими плотностью (1,21-1,47 г·см<sup>-3</sup>), высокой расчетной энтальпией образования (278-981 кДж·моль<sup>-1</sup>) и повышенной теплотой детонации (до 1250 кал·г<sup>-1</sup>). Эти результаты указывают на потенциал полученных соединений как перспективных компонентов ракетных топливных составов.

### Список литературы

1. Kuchurov, I. V.; Zharkov, M. N.; Fershtat, L. L.; Makhova, N. N.; Zlotin, S. G. *ChemSusChem*. **2017**, *10*, 3914.
2. Zhang, Q.; Shreeve, J. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 10527.

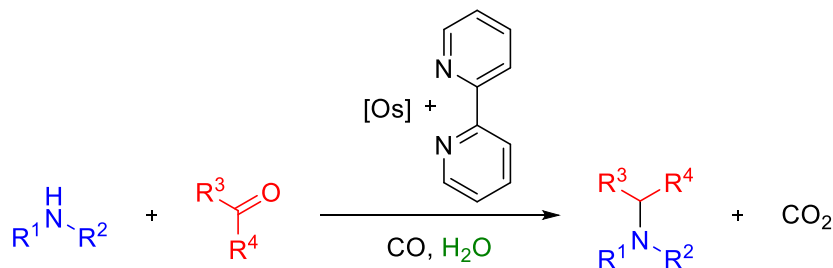
# ОСМИЙ-КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ АМИНИРОВАНИЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИИ СДВИГА ВОДЯНОГО ГАЗА

К. О. Бирюков, Д. А. Чусов

*Институт элементоорганической химии им. А.Н. Несмеянова РАН*

*119334 Москва, ул. 28. стр. 1. E-mail: klim.biriukov@gmail.com*

Поиск новых активных каталитических систем является важной задачей современной химии, что привело к разработке большого количества каталитических систем на основе металлов платинового семейства, однако некоторые металлы этого семейства изучаются несколько односторонне. Так, соединения осмия практически не используются при разработке восстановительных каталитических систем. Отчасти это может быть связано с мнением, что в контексте восстановительных процессов осмий является всего лишь более дорогой и менее реакционноспособной копией рутения. Тем не менее, в ряде случаев соединения осмия способны показывать активность, превышающую таковую у аналогичных рутениевых комплексов, а также способны запускать уникальные процессы.



**Схема 1** Осмий-катализируемое восстановительное аминирование в воде

В ходе данной работы мы изучали восстановительное аминирование с использованием монооксида углерода в качестве восстановителя, катализируемое соединениями осмия. Нам удалось выяснить, что в присутствии 2,2'-бипиридина данная реакция может протекать в водной среде [1]. Присутствие воды в данной системе приводит к протеканию реакции сдвига водяного газа, в ходе которого при взаимодействии монооксида углерода с водой образуется водород, который и является восстановителем в данном процессе. Использование такого подхода позволяет смягчить условия протекания процесса относительно безводных условий, однако при этом снижается селективность из-за появления внешнего источника водорода.

## Список литературы:

1. Biriukov, K. O.; Vinogradov, M. M.; Afanasyev, O. I.; Vasilyev, D. V.; Tsygankov, A. A.; Godovikova, M. I.; Nelybina, Y. V.; Loginov, D. A.; Chusov, D. *Catal. Sci. Technol.* **2021**, *11*, 4922.

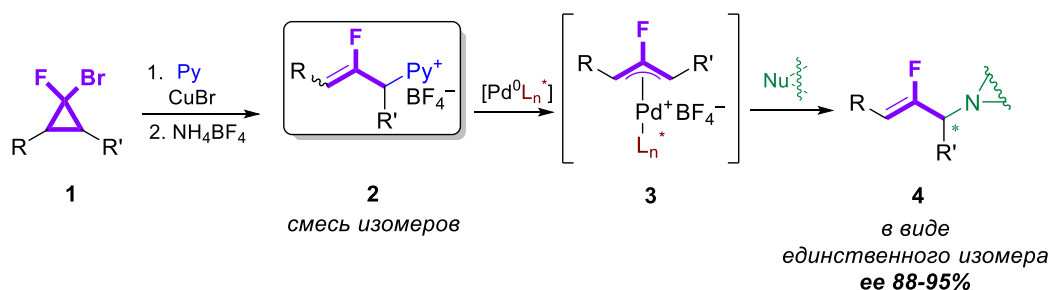
## (2-ФТОРАЛЛИЛ)ПИРИДИНИЙ ТЕТРАФТОРБОРАТЫ: НОВЫЕ ФТОРИРОВАННЫЕ ЭЛЕКТРОФИЛЫ В ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНОМ ПАЛЛАДИЙ-КАТАЛИЗИРУЕМОМ АЛЛИЛЬНОМ ЗАМЕЩЕНИИ

А. Ю. Боброва, М. А. Новиков

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

*119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: [a.bbry@mail.ru](mailto:a.bbry@mail.ru)*

Замена амидной связи на 2-фтораллильный фрагмент является важной стратегией для структурных изменений биологически активных молекул с целью дизайна новых лекарств, что определяет важность разработки эффективных и простых *энантиоселективных* подходов к данным структурам, в частности к  $\alpha$ -замещенным 2-фтораллильным аминам. Несмотря на востребованность энантиоселективного синтеза подобных структур, принципиально новых *общих* подходов за последнее десятилетие предложено не было. В нашей лаборатории разрабатывается метод, основанный на Pd-катализируемом аллильном замещении в (2-фтораллил)пиридиний тетрафторборатах — стабильных аналогов фторированных электрофилов, который является общим подходом к созданию не только C-N, но и C-X связей (X = C, B, S и т.д.). В данной работе мы сосредоточились на энантиоселективном создании C-N связи в 2-фтораллилсодержащих соединениях.



С помощью ранее разработанного нами медь-катализируемого раскрытия *гем*-фторбромциклопропанов в присутствии пиридина, был получен широкий круг 2-фтораллильных электрофилов в виде стабильных пиридиний тетрафторборатов, которые затем вовлекали в Pd-катализируемое аллилирование различных нуклеофилов. На основании исследований химических свойств впервые синтезированных промежуточных как ахиральных, так и хиральных  $\eta^3$ -(2-фтораллил)палладиевых комплексов были подобраны условия хемоселективного и энантиоселективного аминирования пиридиниевых солей до вторичных, третичных аминов и анилинов. Так же продемонстрирована возможность пиридиниевых солей хемоселективно вступать в реакции с енолятами и борилирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №22-73-10232.



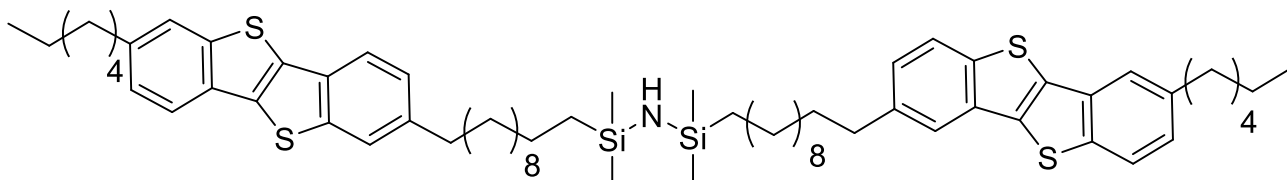
## СОПРЯЖЕННЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ С СИЛАЗАНОВОЙ АНКЕРНОЙ ГРУППОЙ ДЛЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПОЛЕВЫХ ТРАНЗИСТОРОВ

Е. А. Боброва, М. С. Скоротецкий, С. А. Пономаренко

*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН*

*117393, Москва, Профсоюзная улица, 70. E-mail: e.bobrova@ispm.ru*

Органическая электроника — активно растущая и развивающаяся область науки и техники. Производство новейших оптоэлектронных устройств, отличающихся дешевизной, легкостью, гибкостью и прозрачностью, стало возможно именно благодаря органическим материалам. Особое место среди них занимают соединения с анкерными группами, позволяющие создавать стабильные и высокоэффективных устройства органической электроники растворными методами.



**Рис. 1.** Производное ВТВТ с анкерной силазановой группой.

В данной работе обсуждается метод получения новых полупроводников с анкерной силазановой группой (рис. 1). Обнаружено, что прямое аминирование не приводит к получению целевых соединений. Видимо, процессу образования силазанов мешает большой избыток аммиака к хлорсилану, который проблематично контролировать при малых реакционных нагрузках. Успешным подходом оказалась реакция гидросилилирования полупроводникового прекурсора с тетраметилдисилазаном. Полученные материалы оказались достаточно стабильны в органических растворителях и выделены в индивидуальном виде. Благодаря полярным силазановым группам они образуют на поверхности воды упорядоченные слои, а также высоко адгезированы ко многим поверхностям и реакционноспособны, за счет чего могут быть использованы для изготовления различных стабильных тонкопленочных устройств.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 22-73-00258.

### Список литературы:

1. Polinskaya, M. S.; Trul, A.; Borshchev, O. V.; Skorotetcky, M. S. *J. Mater. Chem. C*. **2023**, *11*, 1937.

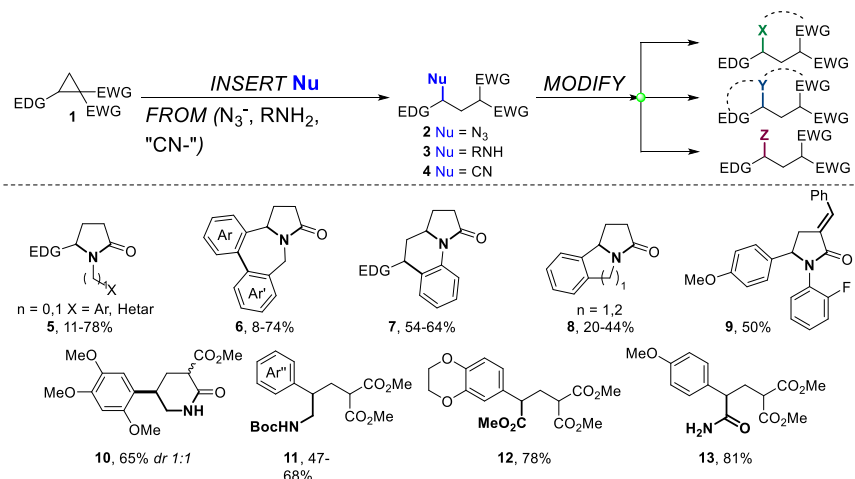
## РАСКРЫТИЕ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ЦИКЛОПРОПАНОВ N-НУКЛЕОФИЛАМИ В СИНТЕЗЕ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

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

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

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: [diopbase.96@gmail.com](mailto:diopbase.96@gmail.com)

Донорно-акцепторные циклопропаны являются удобными субстратами с точки зрения легкости и высокой селективности протекания реакции раскрытия малого цикла. Эти реакции открывают доступ к молекулам с 1,3-расположенными функциональностями, с обширными возможностями вариации заместителей. Образующиеся продукты раскрытия могут быть модифицированы различными способами с целью получения разнообразных скелетов, в том числе полициклических молекул с необычной топологией аннелирования циклов [1-5].



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта № 21-73-20095.

### Список литературы:

- Boichenko, M.A.; Ivanova, O.A.; Andreev, I.A.; Chagarovskiy A.O.; Levina I.I.; Rybakov, V.B.; Skvortsov, D.A.; Trushkov, I.V. *Org. Chem. Front.* **2018**, *5*, 2829.
- Boichenko, M.A.; Andreev, I.A.; Chagarovskiy, A.O.; Levina I.I.; Zhokhov, S.S.; Trushkov, I.V.; Ivanova, O.A. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 1146.
- Andreev, I.A.; Boichenko, M.A.; Ratmanova, N.K.; Ivanova, O.A.; Levina I.I.; Khrustalev, V.N.; Sedov, I.A.; Trushkov, I.V. *Adv. Synth. Catal.* **2022**, *364*, 2403.
- Boichenko, M.A.; Plodukhin, A.Y.; Shorokhov, V.V.; Lebedev, D.S.; Filippova, A.V.; Zhokhov, S.S.; Tarasenko, E.A.; Rybakov V.B.; Trushkov I.V.; Ivanova O.A. *Molecules* **2022**, *27*, 8468.
- Shorokhov, V.V.; Lebedev, D.S.; Boichenko, M.A.; Zhokhov S.S.; Trushkov, I.V.; Ivanova, O.A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2023**, *59*, 54.

## ИМИН-N-ОКСИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ КАК РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

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

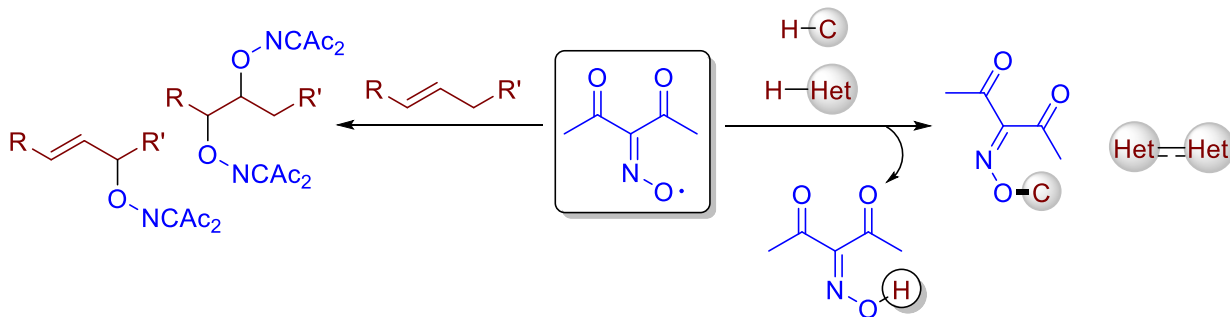
*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН*

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

Одной из новых тенденций в окислительной функционализации органических соединений является применение свободных радикалов. Примерами таких свободных радикалов являются имин-N-оксильные (оксимные) радикалы, которые нашли широкое применение для внутримолекулярных окислительных циклизаций с функционализацией связей C–H и C=C. Селективные межмолекулярные реакции с участием оксимных радикалов редки, предположительно из-за низкой стабильности большинства их представителей.

Недавно наша группа синтезировала необычайно стабильный оксимный радикал - диацетилиминооксил. Несмотря на отсутствие объемных заместителей, он может храниться в растворе при комнатной температуре в течение продолжительного времени без разложения.

В настоящей работе представлено первое исследование его реакционной способности в окислительной функционализации предельных и непредельных соединений. [1] Было обнаружено, что диацетилиминооксил является высокоселективным реагентом по отношению к субстратам, содержащим активированные связи C–H или Het–H. На примере диацетилиминооксида впервые показано межмолекулярное присоединение оксимных радикалов по кратным C=C связям, что ранее считалось невозможным.



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

### Список литературы:

1. Budnikov, A. S.; Krylov, I. B.; Kuzmin, I. V.; Segida, O. O.; Lastovko, A. V.; Shevchenko, M. I.; Nikishin G. I.; Terent'ev A. O. *Org. Chem. Front.*, **2023**, *10*, 388.

## **ИМИДАЗОЛЬНЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА В ПЕРОКСИДНОМ ОКИСЛЕНИИ ГЕТЕРОАТОМНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

**В. С. Горбунов<sup>1</sup>, А. Г. Фарзалиева<sup>2</sup>**

*<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия. E-mail: [vladisl4v.g@yandex.ru](mailto:vladisl4v.g@yandex.ru)*

*<sup>2</sup>Филиал Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова», Баку,  
Азербайджан*

Из года в год ужесточаются требования к остаточному содержанию серо- и азотсодержащих соединений в нефтепродуктах, поэтому необходимо разрабатывать новые экологичные и доступные методы их удаления, одним из которых является пероксидное окисление. Активными компонентами каталитических систем данного процесса, являются сильные минеральные кислоты и/или производные переходных металлов, например, гетерополикислоты. Перспективно получать гетерогенные композиции, где слой экстрагента – ионной жидкости (ИЖ), содержащий каталитически активные центры, нанесен на поверхность носителя. Активность таких систем зависит от природы носителя, а также состава катионов и анионов ИЖ.

В настоящей работе получена серия катализаторов на основе различных имидазольных катионов и анионов органических и неорганических кислот, в частности, фосфорномолибденовой (ФМК). Композиции охарактеризованы с помощью адсорбционных методов, ХМС, ИК-спектроскопии, СЭМ, РФЭС и протестированы в окислении пероксидом водорода модельных субстратов: тиофена, метилфенилсульфида, дибензотиофена и пиридина.

Методом ИК адсорбированного пиридина установлено, что с ростом кислотных свойств катиона увеличивается количество брэнстедовских центров на поверхности катализатора. Объемный алкильный заместитель в катионе имидазолия способствует сохранению структуры гетерополианиона на поверхности. В окислении сернистых соединений наиболее эффективны системы, содержащие достаточное количество брэнстедовских кислотных центров, в то время как для пиридина определяющую роль играет концентрация ФМК. При одновременном окислении серо- и азотсодержащих соединений в зависимости от строения катиона имидазолия и количества кислотных центров происходит ускорение или, торможение реакций. Это необходимо учитывать при решении конкретной задачи очистки нефтяного сырья.

## ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ С-О СОЧЕТАНИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ ДИАЦИЛПЕРОКСИДОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ ЕНОЛОВ

Е. С. Горлов<sup>1</sup>, Д. В. Шуингалиева<sup>1,2</sup>, В. А. Виль<sup>1</sup>, А. О. Терентьев<sup>1</sup>

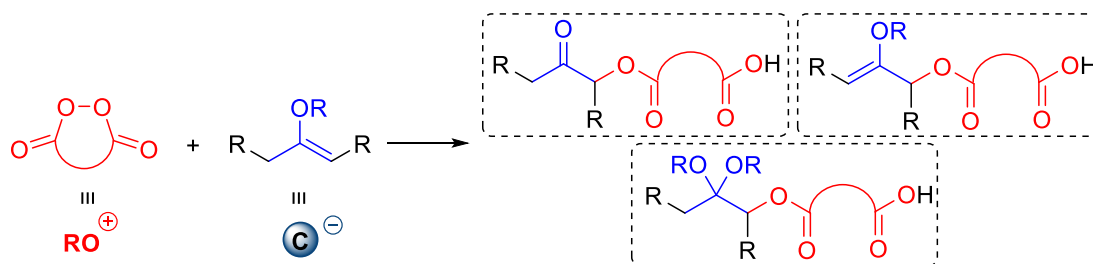
<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., 9.

Циклические диацилпероксиды – уникальные окислители, которые благодаря особенностям структуры могут вступать в реакции окислительного С-О сочетания с различными субстратами, при этом пероксид выступает и как окислитель, и как О-реагент.

В ходе изучения химии циклических диацилпероксидов было открыто несколько новых процессов окисления производных енолов. Природа енольного фрагмента оказывает значительное влияние как на получаемые продукты окислительного С-О сочетания, так и на механизм реакции окисления [1-3]. Окисление силиловых эфиров енолов приводит к α-ацилоксилированным кетонам, в случае алкиловых эфиров енолов реакция С-О сочетания проходит с сохранением енольного фрагмента, оба процесса протекают через формальное [5+2] циклоприсоединение [1]. На примере окисления енолацетатов было показано, что ключевая стадия взаимодействия циклических диацилпероксидов с производными енолов – атака нуклеофильного центра на углероде (C<sup>-</sup>) на электрофильный атом кислорода пероксида (RO<sup>+</sup>) [3]. Кроме того, благодаря способности ацеталей обратимо превращаться в эфиры енолов *in situ*, удалось осуществить функционализацию их α-положения с сохранением ацетального фрагмента, что является редкостью в ряду этих соединений [2].



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

### Список литературы:

1. Vil', V. A.; Gorlov, E. S.; Bitjukov, O. V.; Barsegyan, Y. A.; Romanova, Y. E.; Merkulova, V. M.; Terent'ev, A. O. *Adv. Synth. Catal.*, **2019**, 361, 3173.
2. Vil', V. A.; Gorlov, E. S.; Yu, B.; Terent'ev A. O. *Org. Chem. Front.*, **2021**, 8, 3091.
3. Vil', V. A.; Gorlov, E. S.; Shuingalieva, D. V.; Kunitsyn, A. Y.; Krivoshchapov, N. V.; Medvedev, M. G.; Igor V. Alabugin; Terent'ev, A. O. *J. Org. Chem.* **2022**, 87, 13980.

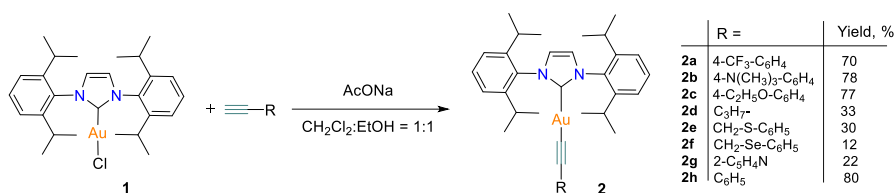
# ИЗУЧЕНИЕ СИНТЕЗА И ВЗАИМОПРЕВРАЩЕНИЙ КОМПЛЕКСОВ NHC/AU (I)

М. В. Грудова, Д. О. Прима, В. П. Анаников

*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского, Москва, Ленинский проспект, 47. E-mail: grudovamv@gmail.com*

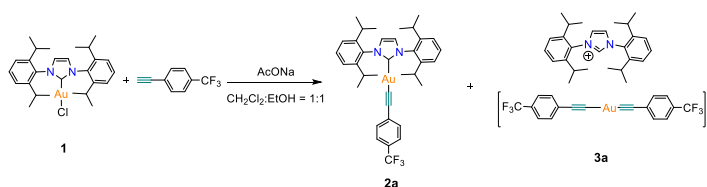
За последние два десятилетия N-гетероциклические карбеновые (NHCs) комплексы золота (I) получили широкое распространение в качестве эффективных катализаторов в реакциях гидроаминирования, циклоприсоединения, а также реакциях активации связи C-H. Кроме того, применение таких комплексов активно изучается в области материаловедения, медицинской химии, в частности для разработки мощных, селективных противораковых и противомикробных агентов. [1-2]

Однако на данный момент не существует исследований, посвящённых изучению динамических превращений в системе NHC/Au (I). В данной работе мы синтезировали ранее не описанные NHC/Au (I) комплексы с хорошими выходами.



**Рис. 1.** Общая схема синтеза комплексов NHC/Au (I).

Кроме того, были получены гомолептические комплексы золота (I) в результате аналогичной реакции.



**Рис. 2.** Изучение реакции получения комплексов NHC/Au (I).

Затем была изучена возможность взаимопревращений комплексов **2a** и **3a**, в результате которой мы смогли зафиксировать превращение комплекса **3a** в комплекс **2a** при нагревании, а также в результате воздействия окислителя и нагревания. По результатам ЯМР, МС-мониторинга, а также СЭМ была обнаружена динамическое поведение комплексов золота (I).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Научной Школы НШ-5199.2022.1.3.

## Список литературы

- [1] Collado A., Nelson D. J., Nolan S. P. *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 8559–8612.  
[2] Scattolin T. et al. *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 9694-9700.

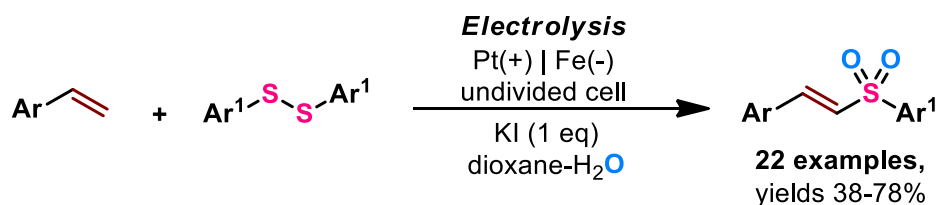
## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ДИСУЛЬФИДОВ В СУЛЬФОНИЛИРУЮЩИЕ АГЕНТЫ

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

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

В последние годы активно исследуются электрохимические подходы к образованию разнообразных химических связей, поскольку в них окислитель заменен на доступный электрический ток [1]. Используя разнообразные растворители, электролиты, электроды, типы электрохимических ячеек, а также изменяя режим электролиза, можно контролировать течение реакции [1]. Особое внимание заслуживают процессы образования связей C-S в электрохимических условиях, поскольку они позволяют получать сераорганические соединения сложного строения за одну синтетическую стадию [2]. Часто в качестве S-компоненты в этих реакциях используют тиолы, однако их склонность к димеризации с образованием дисульфидов нередко препятствует образованию конечного продукта. Возможность дисульфидов вступать в реакции C-S сочетания в условиях электролиза представлена лишь малым набором реакций с образованием продуктов тиолирования, а использование их в качестве сульфоилирующих агентов вовсе не было описано.



Нами был обнаружен принципиально новый процесс электрохимического превращения дисульфидов в сульфоилирующий агент, в ходе которого образуются винилсульфоны из алкенов и диарилдисульфидов. Тщательный подбор системы растворителей, электролита и материалов электродов способствует эффективному протеканию сульфоилирования алкенов с образованием транс-винилсульфонов диастереоспецифично.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-29-08027

### Список литературы:

1. Kingston, C.; Palkowitz, M. D.; Takahira, Y.; Vantourout, J. C.; Peters, B.K.; Kawamata, Y.; Baran, P.S. *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 72.
2. Mulina, O. M.; Povaisky, A. I.; Parshin, V. D.; Terent'ev, A. O.; *Adv. Synth. Catal.* **2020**, *362*, 4579.

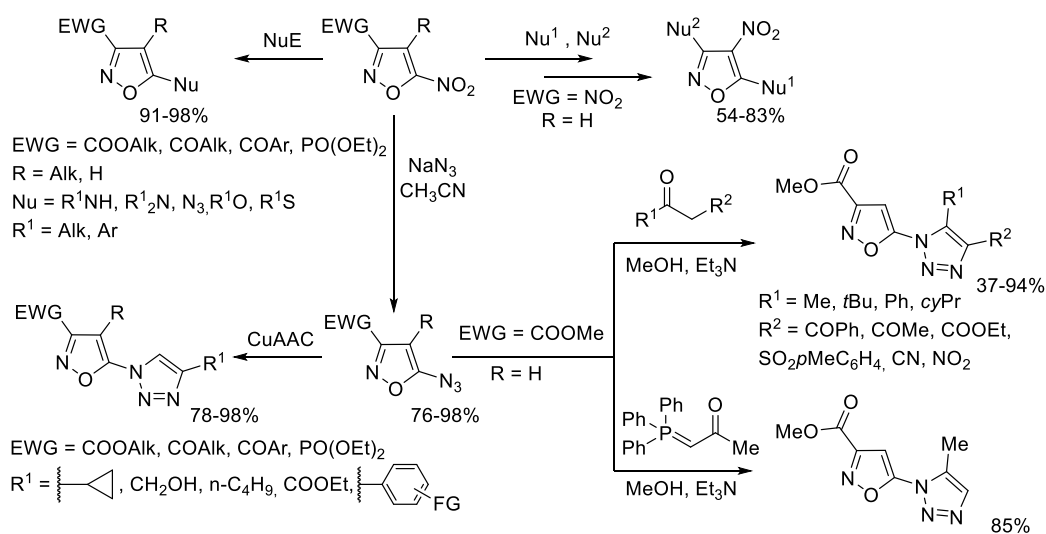
# НОВЫЕ МЕТОДЫ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ИЗОКСАЗОЛЬНОГО ЦИКЛА НА ОСНОВЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ 3-EWG-5-НИТРО- И 3-EWG-5-АЗИДОИЗОКСАЗОЛОВ

С. Э. Дронов, Д. А. Василенко, Е. Б. Аверина

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

119991 Москва, Ленинские горы, 1-3. E-mail: [drsevastyan@yandex.ru](mailto:drsevastyan@yandex.ru)

Предложен метод функционализации изоксазольного цикла на основе  $S_{\text{N}}\text{Ar}$  реакции 3-EWG-5-нитроизоксазолов с различными *O*-, *N*-, *S*-нуклеофилами. Эта реакция была использована для разработки препаративного метода синтеза 3-EWG-5-азидоизоксазолов, которые являются перспективными субстратами в различных химических превращениях, в том числе, в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения. 5-Азидоизоксазолы были изучены в реакциях CuAAC и циклизации с соединениями, содержащими активную метиленовую группу, в результате чего был разработан метод получения гибридных гетероциклов нового структурного типа – 5-(триазилил)изоксазолов.



Таким образом, найдены новые пути модификации изоксазольного цикла и разработаны методы синтеза полифункционализированных производных изоксазола, а также 5-(триазилил)изоксазолов [1,2], что позволяет осуществлять направленный синтез соединений с потенциальной биологической активностью.

## Список литературы:

1. Vasilenko, D. A.; Dronov, S. E.; Parfiryev, D. U.; Sadovnikov K. S.; Sedenkova K. N.; Grishin Y. K.; Rybakov V. B.; Kuznetsova T. S.; Averina E. B. *Org. Biomol. Chem.* **2021**, *19*, 6447.
2. Vasilenko, D. A.; Dronov, S. E.; Grishin, Y. K.; Averina, E. B. *Asian J. Org. Chem.* **2022**, *11*, e202200355.



## СИНТЕЗ ГЕТЕРОЦИКЛОВ МЕТОДОМ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО СОЧЕТАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОЛЕЙ МАРГАНЦА

Л. А. Заикина<sup>1,2</sup>, М. М. Доронин<sup>2</sup>, О. М. Мулина<sup>2</sup>, А. О. Терентьев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

125047, Москва, Миусская площадь, 9

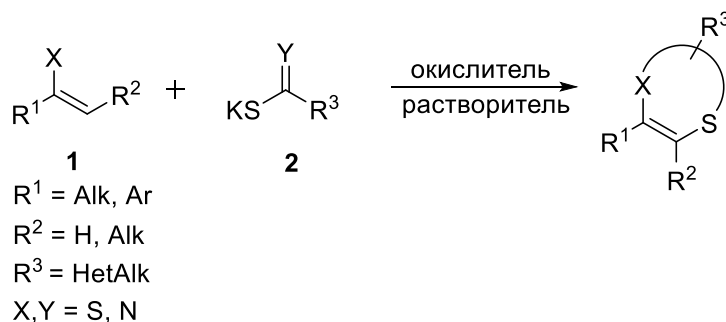
<sup>2</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

В современной химии существует множество способов получения новых связей С–С и С–Het. Один из них: кросс-сочетание с использованием солей переходных металлов в качестве катализаторов. В последние годы набирает популярность метод окислительного сочетания, протекающий без введения дополнительных функциональных групп в реагенты на подготовительных стадиях, что делает этот метод более эффективным и экологичным [1].

Соли марганца являются важными реагентами, используемыми в реакциях окислительного сочетания. В частности, ацетат марганца (III) активно применяется в качестве одноэлектронного окислителя, позволяющего генерировать С-, S- и N-центрированные радикалы [2].

В ходе проведенной работы удалось обнаружить процесс окислительного сочетания, протекающий между производными олефинов **1** и серасодержащими соединениями **2** под действием солей марганца различной валентности.



Было исследовано влияние соотношения исходных реагентов, количества и природы окислителя, типа растворителя и времени реакции на выход полученного гетероцикла, проведено расширение субстратного ряда и выполнены контрольные опыты.

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

### Список литературы:

1. Krylov, I. B.; Vil, V. A.; Terent'ev, A. O. *J. Org. Chem.* **2015**, *11*, 92.
2. Wang, G.-W. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 7668.

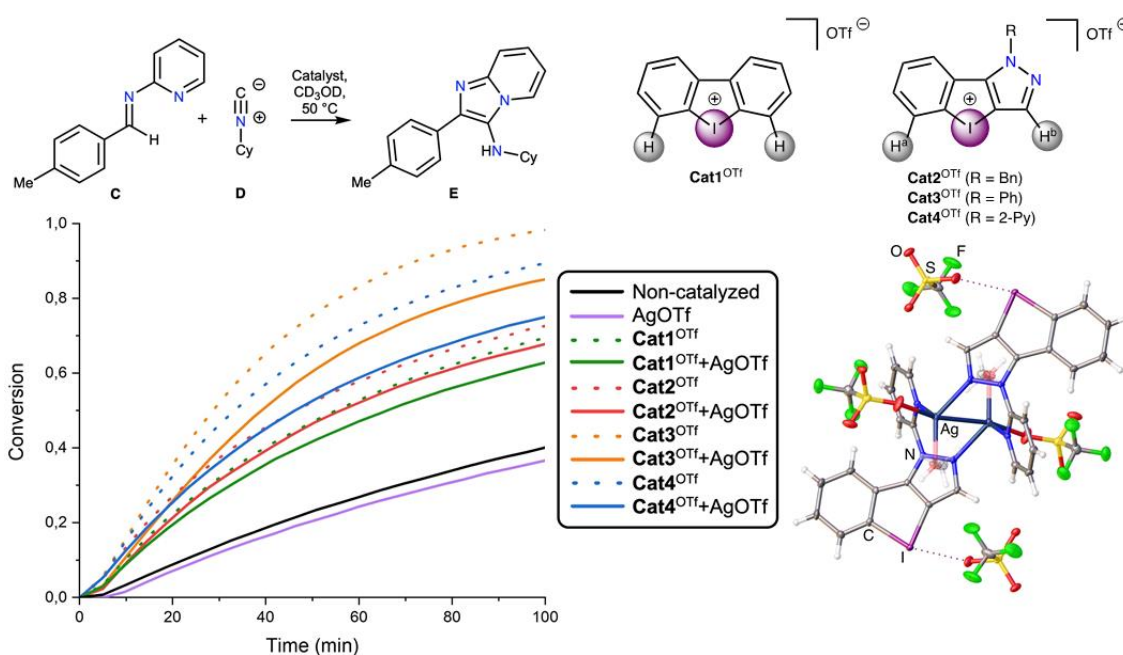
# КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ СЕРЕБРА(I) С ЛИГАНДАМИ — ДОНОРАМИ ГАЛОГЕННОЙ СВЯЗИ

М. В. Ильин

*Институт химии СПбГУ, 199034 Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9. E-mail: st034995@student.spbu.ru*

В последнее десятилетие доноры галогенных связей успешно используются в области гомогенного органокатализа, поскольку они проявляют высокую каталитическую активность при незначительной чувствительности к кислороду и воде, что выгодно отличает их от многих металлосодержащих кислот Льюиса, однако несмотря на преимущества органокатализаторов, металлокомплексный катализ по-прежнему широко используется во многих областях органической химии. Кроме того, наблюдается тенденция к использованию тандемного катализа, сочетающего преимущества как органического катализа, так и катализа с использованием переходных металлов.

В настоящей работе впервые изучен потенциал тандемного катализа на основе доноров галогенной связи — пиразолилиодониевых солей **Cat1<sup>OTf</sup>–Cat4<sup>OTf</sup>** и соли переходного металла — AgOTf (**Рис. 1**). В качестве модельных реакций использовались превращения, требующие электрофильной активации карбонильной группы и иминогруппы, а также тройной связи CС.



Работа выполнена при финансовой поддержке Санкт-Петербургского государственного университета (грант № 101746143).

# ЭВОЛЮЦИЯ КАСКАДНОГО СИНТЕЗА НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КАРБОЦИКЛОВ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ НАСТРАИВАЕМОЙ ЭЛЕКТРОНОДЕФИЦИТНОЙ АРХИТЕКТУРЫ

М. К. Ильющенко,<sup>1,2</sup> Р. Ф. Саликов<sup>2</sup>

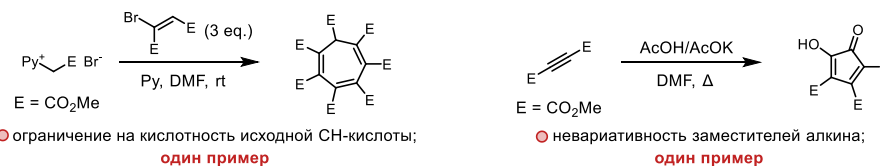
<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, 119991 Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

<sup>2</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,  
119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: motissyat@gmail.com

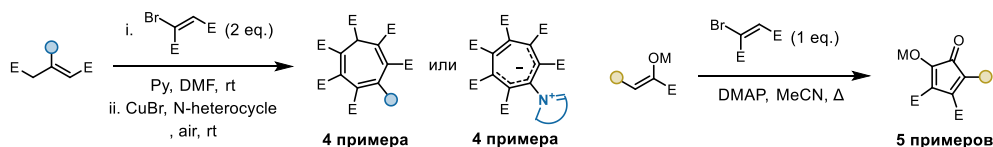
Природа гиперфункционализированных органических соединений неразрывно связана с их нетривиальной реакционной способностью и уникальным набором физико-химических свойств. Несмотря на синтетическую ценность данных соединений, известные подходы к их сборке позволяют получать продукты с невариативным характером замещенности, что существенно ограничивает дальнейшее развитие как фундаментального знания об их природе, так и практического применения функциональных материалов на их основе.

Похожие «симптомы» присутствуют и у семейств полизамещенных электронодефицитных циклогептатриенов и циклопентадиенов. В рамках наших исследований нам удалось развить методологию их синтеза, основанную на каскадных последовательностях. В обоих случаях границы применимости подходов могут быть расширены при использовании аналогов интермедиатов каскадных реакций в качестве исходных реагентов. Так, методика синтеза циклогептатриенов с использованием СН-кислотных пропенов и винилирующего агента с последующем окислением позволила не только получить ряд продуктов с новым характером замещенности, но и открыть ранее неизвестный класс цвиттерионнов с циклогептатриенильным анионом. Сочетание нуклеофильных енолята диметил оксосукцинната и аналогов с тем же винилирующим агентом приводит к образованию различных 2-гидроксициклопентадиеновых производных.

## Известные каскадные процессы в синтезе электронодефицитных систем



## Эта работа — следующий шаг в эволюции каскадного синтеза



# ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ЩЕТКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИФЛУОРЕНА С БОКОВЫМИ ЦЕПЯМИ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ КАК АГЕНТЫ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ

К. И. Каскевич<sup>1</sup>, М. А. Симонова<sup>1</sup>, Л. Г. Клапшина<sup>2</sup>, И. В. Балалаева<sup>3</sup>, А. В. Якиманский<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН

199004 Санкт-Петербург, Большой проспект ВО, 31. E-mail: kaskevich-ksenia@yandex.ru

<sup>2</sup>Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН

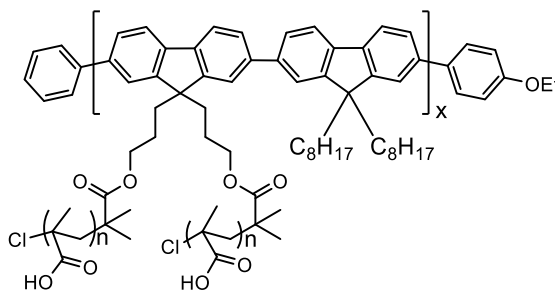
603137 Нижний Новгород, ул. Тropicина, д. 49

<sup>3</sup>Институт биологии и биомедицины ННГУ им. Н.И. Лобачевского,

603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23, корп. 1

Работа посвящена синтезу и исследованию люминесцирующих амфифильных молекулярных щеток (АМЩ) с основной полифлуореновой цепью и боковыми цепями полиметакриловой кислоты. Способность таких систем образовывать мономолекулярные мицеллы может позволить использовать их в таких направлениях, как доставка лекарств и биовизуализация [1].

АМЩ были получены методом «прививки от»: основная полифлуореновая цепь была получена поликонденсацией по Сузуки; прививка боковых цепей осуществлялась с помощью радикальной полимеризации с переносом атома, с последующим кислотным гидролизом сложноэфирных групп боковых цепей.



Были изучены молекулярно-массовые и спектральные характеристики полученных соединений. Изучена самоорганизация частиц на основе АМЩ как пустых, так и нагруженных куркумином в воде в зависимости от плотности прививки боковых цепей. Была показана возможность доставки гидрофобного фотосенсибилизатора 4-метоксифенилтетрацианопорфиразина, инкапсулированного в АМЩ, в клетки эпидермоидной карциномы и предложен механизм.

## Список литературы:

1. Müllner, M. *J. Chem. Commun.* **2022**, 58, 5683.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ТИОЦИАНИРОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИМИДИН-2,4,6(1H,3H,5H)-ТРИОНОВ

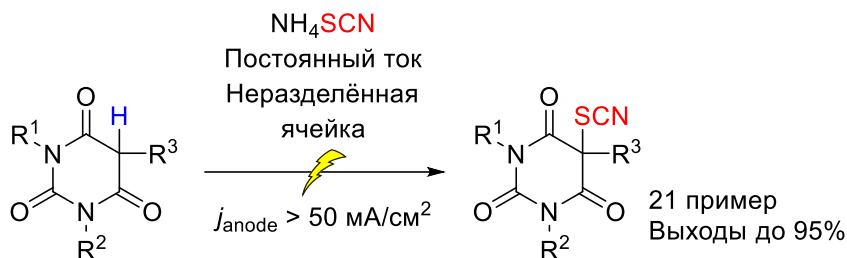
А. С. Кириллов, В. А. Виль, О. В. Битюков, А. О. Терентьев

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

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

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

В настоящей работе [1], посвященной электрохимическому тиоцианированию барбитуровых кислот, удалось подобрать такое сочетание параметров процесса, при которых достигаются высокие показатели селективности и выхода целевых продуктов, а также конверсии исходных веществ.



Процесс протекает в неразделённой электрохимической ячейке при высокой плотности тока ( $> 50 \text{ mA/cm}^2$ ), что позволяет относительно быстро и с высокими выходами (до 95%) получать продукты тиоцианирования барбитуровых кислот. В ходе реакции не наблюдается образование побочных продуктов гидроксирования и димеризации, что является уникальным примером среди превращений данного типа.

Исследование противогрибковой активности на различных культурах грибов показали, что полученные тиоцианаты барбитуровых кислот эффективно подавляют рост фитопатогенов пшеницы и картофеля.

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

### Список литературы:

1. Bityukov, O. V.; Kirillov, A. S.; Serdyuchenko, P. Yu.; Kuznetsova, M. A.; Demidova, V. N.; Vil', V. A.; Terent'ev, A. O. *Org. Biomol. Chem.*, **2022**, 20, 3629.

## ВОЗМОЖНОСТИ И ОГРАНИЧЕНИЯ ТИОЛ-ИН-ЕН СИСТЕМ

А. Д. Кобелев<sup>1,2</sup>, Н. С. Шлапаков<sup>1</sup>, Ю. В. Бурькина<sup>1</sup>, В. П. Анаников<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

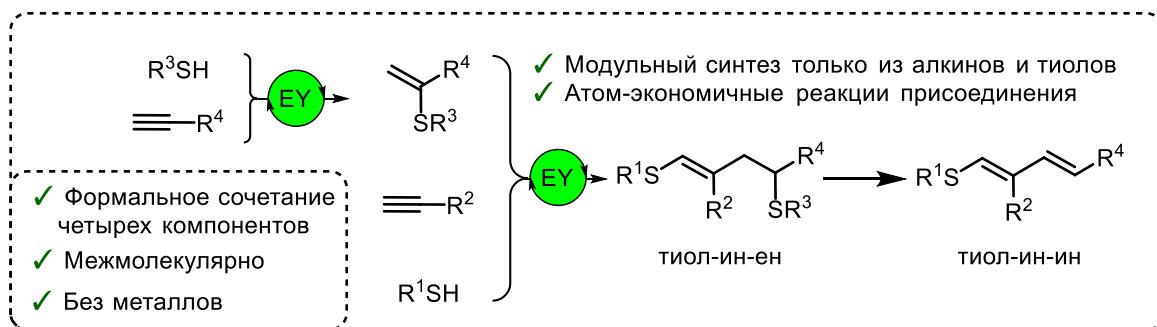
119991 Москва, Ленинский просп. 47.

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

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

E-mail: akobelev@ioc.ac.ru

Важной характеристикой каталитической системы является ее вариабельность, когда в зависимости от условий реакции из одних и тех же реагентов с высокой селективностью возможно получение ряда различных продуктов. Одной из таких систем является тиол-ин реакция [1], однако, хоть эта система позволяет создавать связь C-S в различных положениях углеродного скелета, внедрение столь важных связей C-C для создания более сложных соединений подразумевается на дальнейших стадиях. С другой стороны, определенные свойства тиол-ин и тиол-ен реакций позволяют добавить к этой системе еще один алкеновый компонент и создавать связи C-S и C-C одновременно в ходе одной реакции. Более того, в отличие от многих методов ин-ен сочетаний, основанных на использовании металлокомплексного катализа, структура субстратов не требует наличия направляющих групп, способных к координации с атомами металлов [2], [3].



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта НШ-5199.2022.1.3.

### Список литературы:

1. Burykina, J. V.; Shlapakov, N. S.; Gordeev, E. G.; König, B.; Ananikov, V. P. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 10061.
2. Burykina, J. V.; Koblelev, A. D.; Shlapakov, N. S.; Kostyukovich, A. Y.; Fakhrutdinov, A. N.; König, B.; Ananikov, V. P. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2022**, *61*, e202116888.
3. Gordeev, E. G.; Erokhin, K. S.; Koblelev, A. D.; Burykina, J. V.; Novikov, P. V.; Ananikov, V. P. *Sci. Rep.* **2022**, *12*, 1.

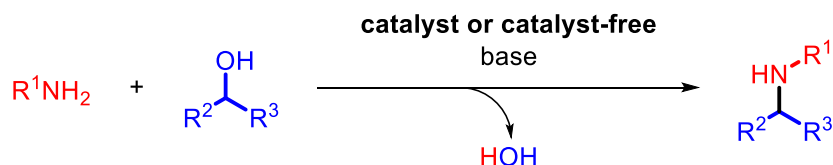
## ВОЗМОЖНОСТИ НЕКАТАЛИТИЧЕСКОГО ВАРИАНТА РЕАКЦИИ ЗАИМСТВОВАНИЯ ВОДОРОДА

А. С. Козлов, О. И. Афанасьев, Д. А. Чусов

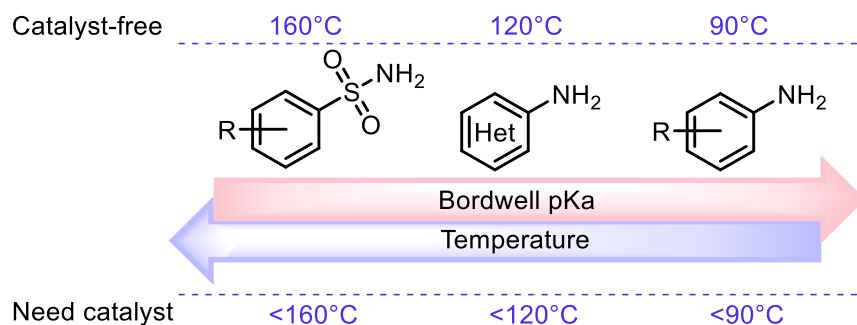
*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН*

*Москва, ул. Вавилова 28, стр. 1. E-mail: and.kozlov.ser@gmail.com*

Алкилирование аминов спиртами в условиях реакции заимствования водорода является общим методом формирования С-Н связи и отличается высокой атом-экономичностью и селективностью. В последнее десятилетие для проведения рассматриваемого процесса было предложено множество катализаторов [1]. Однако большинство из них являются нестабильными на воздухе и труднодоступными соединениями. В этой связи представляло интерес исследовать возможности некаталитического варианта проведения реакции.



В представленной работе исследовано влияние различных факторов на протекание реакции в отсутствие катализаторов. На основании обнаруженных закономерностей выхода продукта от растворителя, температуры и кислотности исходных *N*-нуклеофилов по шкале Бордвелла создана модель, позволившая предсказать оптимальные условия для алкилирования ряда *N*-нуклеофилов. Показано, что в зависимости от температуры реакция может протекать по двум разным механизмам. Детально изучены ограничения метода [2].



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 21-13-00157.

### Список литературы:

1. Podyacheva, E.; Afanasyev, O. I.; Vasilyev, D. V.; Chusov, D. *ACS Catal.* **2022**, *12*, 7142.
2. Kozlov, A. S.; Afanasyev, O. I.; Chusov, D. *J. Catal.* **2022**, *413*, 1070.

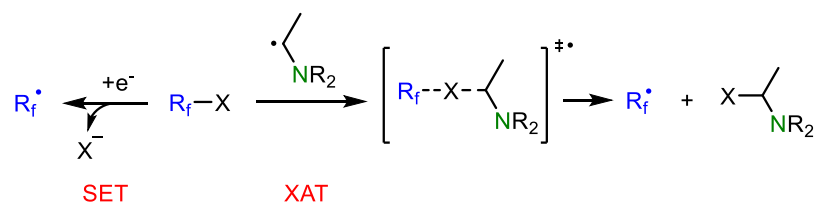
## ЦИКЛИЧЕСКИЕ АМИНАЛИ КАК СИЛЬНЫЕ ХАТ-РЕАГЕНТЫ ДЛЯ АКТИВАЦИИ СВЯЗИ С-Х

В. С. Костромитин, А. О. Сорокин, В. В. Левин, А. Д. Дильман

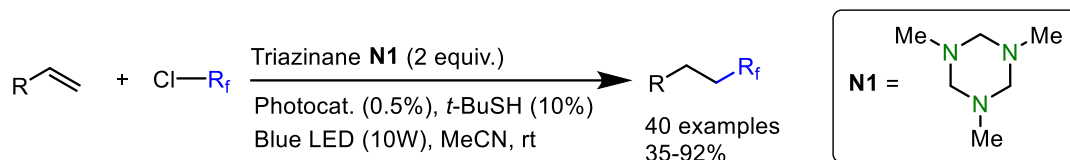
*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН*

*119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: kochka109@gmail.com*

Разрыв связи углерод-галоген является широко используемым методом генерации алкильных радикалов. Применение фотокатализа позволило разработать более эффективные пути использования органических галогенидов и отойти от классически используемых для этих целей токсичных оловоорганических реагентов. Типичный фотокаталитический механизм активации связи С-Х включает в себя одноэлектронный перенос (SET) с возбуждённого фотокатализатора на субстрат. Таким образом легко активировать связи С-И и С-Br, однако примеры активации связи С-Cl встречаются редко. Другой стратегией является перенос атома галогена (X-atom transfer, ХАТ) на  $\alpha$ -аминоалкильный радикал, генерируемый из третичного амина в условиях фоторедокс-катализа.



Мы показали, что циклический аминаль 1,3,5-триметилтриазиан (N1) является эффективным ХАТ-реагентом для активации связей углерод-галоген благодаря своим стереоэлектронным эффектам. Генерируемые фторалкильные радикалы присоединяются к двойным связям С,С с последующим переносом атома водорода. Разработанный метод позволяет в мягких условиях вовлекать в реакцию широкий круг субстратов с хорошими выходами.



### Список литературы:

1. Kostromitin, V. S.; Sorokin, A. O.; Levin, V. V.; Dilman, A. D. *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 3229.



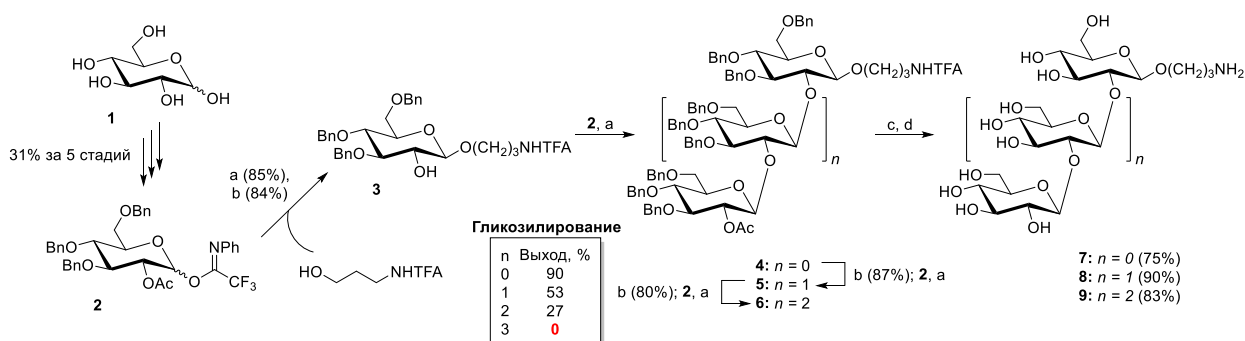
## СИНТЕЗ $\beta$ -(1→2)-ОЛИГОГЛЮКОЗИДОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КОНФОРМАЦИОННЫХ И ИММУНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИСАХАРИДА В БАКТЕРИЙ *BRUCELLA* SPP.

А. Н. Кузнецов, В. Б. Крылов, Н. Э. Нифантьев

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

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

Бактерии рода *Brucella* — возбудители зоонозной инфекции, известной как бруцеллез. Учитывая эпидемиологическую значимость бруцеллезной инфекции, контроль которой затруднён из-за отсутствия эффективных диагностикумов и вакцин, исследование антигенных олигосахаридов, отражающих фрагменты бактериальных полисахаридов *Brucella*, является крайне актуальной задачей. Циклический  $\beta$ -(1→2)-глюкан, встречающийся у различных представителей рода *Brucella*, является новым и относительно мало изученным полисахаридом — потенциальным диагностическим маркером бруцеллеза.



**Схема 1.** Синтез целевых олигосахаридов. Условия: (а) TMSOTf,

MS AW-300, DCM; (b) (1) NaOH, H<sub>2</sub>O, MeOH, DCM; (2) TFAOEt, Et<sub>3</sub>N, DCM; (c) H<sub>2</sub>, Pd/C, MeOH, EtOAc; (d) NaOH, MeOH, H<sub>2</sub>O.

Для получения целевых олигосахаридов, родственных природному  $\beta$ -(1→2)-глюкану, был синтезирован гликозил-донор **2**, несущий стереонаправляющую и временную ацетильную защитную группу при O-2 (схема 1). Последовательное химическое гликозилирование позволило впервые получить и описать  $\beta$ -(1→2)-олигоглюкозиды **7-9** (с длиной цепи от 2 до 4 звеньев), однако введение каждого последующего моносахаридного остатка существенно снижало выход реакции гликозилирования. Для синтеза более крупных цепей (>5 звеньев) ведется разработка альтернативного подхода. Аминопропильная группа в агликоне позволила получить полный набор гликоконъюгатов, необходимых для проведения иммунологических исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ (№19-73-30017П).

## ПОЛИОКСА- И ПОЛИАЗАМАКРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ 6,7-ДИАМИНОХИНОКСАЛИНА И ЕГО АНАЛОГОВ: СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ pH-СЕНСОРОВ

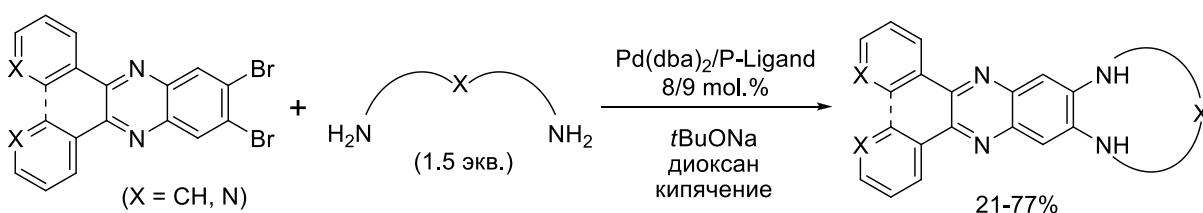
И. А. Курашов, А. Д. Харламова, А. С. Абель, А. Д. Аверин, И. П. Белецкая

*Химический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова*

*119991 Москва, Ленинские горы, 1с3. E-mail: igor.kurashov@chemistry.msu.ru*

Создание хемосенсоров и детекторов для определения ионов и малых молекул в различных объектах, обеспечивающих высокую чувствительность и селективность, является актуальной задачей ввиду их применения в различных областях. Аминопроизводные хиноксалина представляются перспективной платформой для создания оптических сенсоров на их основе, так как они обладают устойчивой флуоресценцией в видимой области спектра и высокими квантовыми выходами.

Целью данной работы был поиск оптимальных каталитических условий для получения полиоксидаза- и полиазамакроциклов на основе 6,7-диминохиноксалина с использованием Pd-катализируемого аминирования и исследование влияния строения макроцикла на их протолитические и сенсорные свойства.



**Схема 1.** Pd-катализируемый синтез макроциклов на основе 6,7-диаминохиноксалина

Показано, что синтез полиоксидаза- и полиазамакроциклов требует использования разных каталитических систем. С хорошими выходами (до 77%) получены полиоксидаза- и полиазамакроциклы, отличающиеся числом донорных атомов, размером и конформационной гибкостью цикла.

Свойства полученных соединений в растворе исследовались методами спектрофотометрии и спектрофлуориметрии. Показано, что данные соединения обладают ярко выраженной люминесценцией в органических растворителях и водных средах. Изучено протонирование некоторых макроциклов в водной среде. Показано, что интервал pH-перехода и спектральный отклик зависят от строения макроциклического рецепторного фрагмента. Значительные изменения поглощения и эмиссии макроциклов при различных значениях pH, заметные невооруженным глазом, позволяют рассматривать их в качестве биканальных pH-индикаторов, работающих в водных средах.

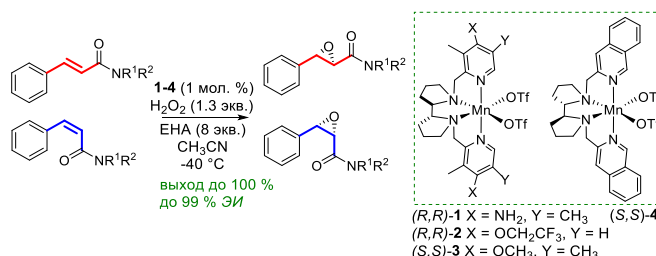
## КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ МАРГАНЦА (II) ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССОВ СЕЛЕКТИВНОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В. И. Курганский, Р. В. Оттенбахер, Е. П. Талзи, К. П. Брыляков

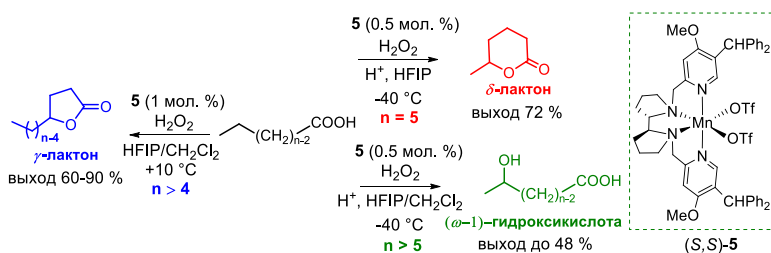
Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск, пр-т Академика

Лаврентьева, 5. E-mail: [v.kurganskii@g.nsu.ru](mailto:v.kurganskii@g.nsu.ru)

Разработка методов селективного введения кислородсодержащих функциональных групп в органические молекулы на поздних стадиях многостадийных превращений является чрезвычайно важной задачей современной синтетической химии. В работе созданы каталитические системы на основе хиральных комплексов Mn(II), катализирующие высокоэнантиоселективное эпоксирирование *транс*- и *цис*-замещенных енамидов [1].



Также продемонстрирована способность каталитических систем на основе комплексов Mn(II) катализировать реакцию окислительной C–H лактонизации насыщенных жирных кислот с хорошими выходами  $\gamma$ -лактонов [2]. Кроме того, найден способ управления региоселективностью реакции путём варьирования условий реакции: так, из капроновой кислоты можно получать  $\delta$ -капролактон с выходом 72 %, а из высших карбоновых кислот (C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>) – соответствующие ( $\omega$ -1)-гидроксициклоты.



Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (AAAA-A21-121011390008-4).

### Список литературы:

- Ottenbacher, R.V.; Kurganskiy, V.I.; Talsi, E.P.; Bryliakov, K.P. *Adv. Synth. Catal.* **2021**, *363*, 2778.
- Kurganskiy, V.I.; Ottenbacher, R.V.; Shashkov, M.V.; Talsi, E.P.; Samsonenko D.G.; Bryliakov, K.P. *Org. Lett.* **2022**, *48*, 8764.

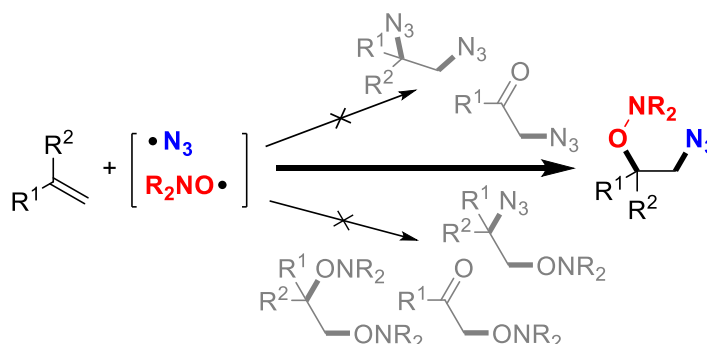
## СЕЛЕКТИВНОЕ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ N- И O-ЦЕНТРИРОВАННЫХ РАДИКАЛОВ К АЛКЕНАМ

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

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

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

В последние годы реакции радикальной функционализации алкенов сформировали востребованную группу методов органического синтеза. Они позволяют за одну стадию вводить в молекулу сразу две функциональные группы. Как правило, для обеспечения селективности в реакциях радикальной функционализации используют только один тип реакционноспособных радикалов. В настоящей работе поставлена более сложная задача: ввести в реакцию одновременно два радикала, каждый из которых способен присоединяться к двойным связям. Несмотря на большое число возможных побочных процессов, нам удалось подобрать условия, в которых преимущественно образуется только один продукт. Ключом к обеспечению селективности стал выбор двух различающихся по реакционной способности радикалов: короткоживущих азидных и долгоживущих N-оксильных.



Открытое превращение имеет универсальный характер: в реакцию вступают как стиролы, так и алифатические алкены и  $\alpha,\beta$ -ненасыщенные карбонильные соединения. В качестве источников N-оксильных радикалов могут выступать N-гидроксиимиды, оксимы и гидроксамовые кислоты. Ещё одним достоинством разработанного метода является то, что для генерации обоих радикалов используется один окислитель –  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ .

Экспериментальная методика масштабируется до получения граммовых количеств вещества. Практическая применимость продуктов была показана на примере превращения в триазолы и O-замещенные гидроксиламины.

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

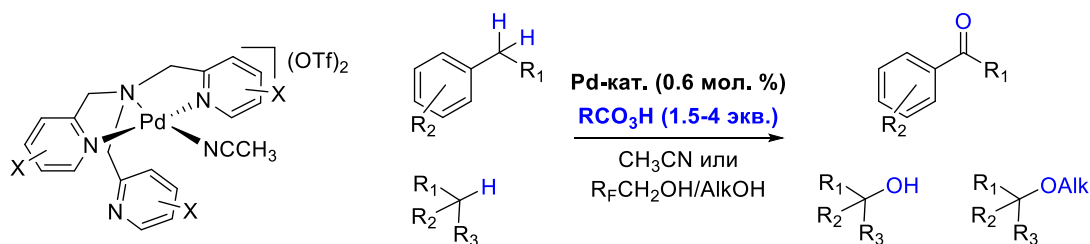
## СЕЛЕКТИВНАЯ ПАЛЛАДИЙ-КАТАЛИЗИРУЕМАЯ C–H ОКСИФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Д. П. Лубов, А. А. Брылякова, К. П. Брыляков

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН

630090 Новосибирск, просп. академика Лаврентьева 5. E-mail: lubov@catalysis.ru

Поиск новых подходов к селективной функционализации C–H групп сложных органических соединений является одной из актуальных задач органического синтеза [1]; такие реакции, в частности, позволяют превращать инертные алканы в реакционноспособные производные, а биологически активные молекулы – в их аналоги с улучшенными фармакологическими свойствами [2]. В последнее годы ведется активная работа по созданию *биомиметических* методов регио- и стереоселективного C–H окисления с использованием каталитических систем на основе комплексов переходных металлов.



В данной работе синтезирован ряд амино-трис-пиридилметиловых комплексов палладия(II), которые продемонстрировали высокую каталитическую активность и селективность в процессах окисления алифатических C–H групп органических соединений пероксикарбоновыми кислотами (AcOOH, *m*CPBA). Так, субстраты с метиленовыми (2°) C–H группами удаётся превратить в кетоны с селективностью до 100%, а с третичными (3°), в зависимости от условий реакции, как в спирты, так и в простые эфиры с первичными алифатическими спиртами. Высокая региоселективность позволяет использовать разработанную каталитическую систему для оксифункционализации молекул природного происхождения терпеноидной и стероидной природы. На основе экспериментальных и расчётных (DFT) данных сделаны предположения о природе каталитически активных центров и механизме процесса C–H окисления.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (АААА-А21-121011390008-4).

### Список литературы:

1. Karimov, R.; Hartwig, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 4234.
2. Pombeiro A.J., Guedes da Silva M.F. (Eds.) *Alkane Functionalization*. Wiley. 2019.

# ПРЕРВАННАЯ РЕАКЦИЯ НЕФА КАК ИНСТРУМЕНТ ДИАСТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОГО СИНТЕЗА ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ $\alpha$ -ХЛОРНИТРОЗО СОЕДИНЕНИЙ

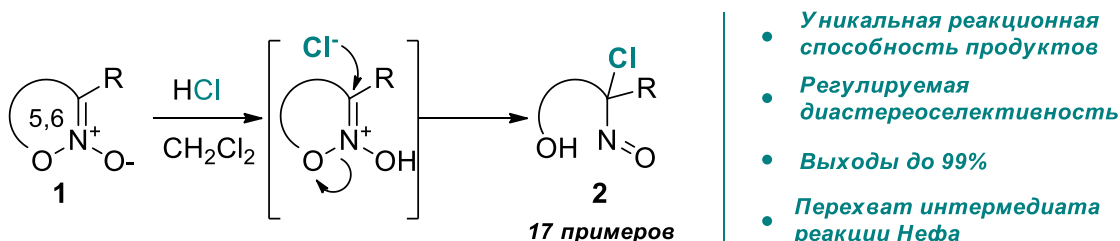
Р. С. Малыхин, А. Ю. Сухоруков

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

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

Прерванная реакция - химический процесс, перенаправленный под действием внешних факторов для получения нового конечного продукта. Этот новый процесс может характеризоваться высокой степенью селективности, и, таким образом, найти применение не только в механистических исследованиях прямой реакции, но и в качестве самостоятельного инструмента для направленного органического синтеза.

В данной работе мы сообщаем о прерванном варианте реакции Нефа, наблюдаемом в реакции циклических эфиров нитроновых кислот **1** с безводной соляной кислотой в апротонных растворителях.[1] Суть данного превращения состоит в нуклеофильной атаке хлорид аниона по C=N связи, сопровождающейся разрывом эндоциклической N-O связи.



Получаемые в ходе реакции  $\alpha$ -хлорнитрозо соединения **2** проявляют высокую реакционную способность в нуклеофильных, электрофильных и радикальных реакциях. Однако список надежных синтетических процедур, открывающих доступ к ним ограничен реакциями окисления оксимов источниками электрофильного хлора. Это часто осложняет синтез соединений имеющих в своем составе лабильные по отношению к действию окислителей функциональные группы. Описываемое в данной работе превращение позволяет преодолеть эти недостатки, предлагая мягкий неокислительный путь диастереоселективного синтеза  $\alpha$ -хлорнитрозо соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 22-13-00230.

## Список литературы:

1. Malykhin, R. S.; Boyko, Y. D.; Nelyubina, Y. V.; Ioffe, S. L.; Sukhorukov, A. Y. *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 16617.

## СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЕ [2 + 2] АВТО- И КРОСС- ФОТОЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КРАУН- СОЕДИНЕНИЙ

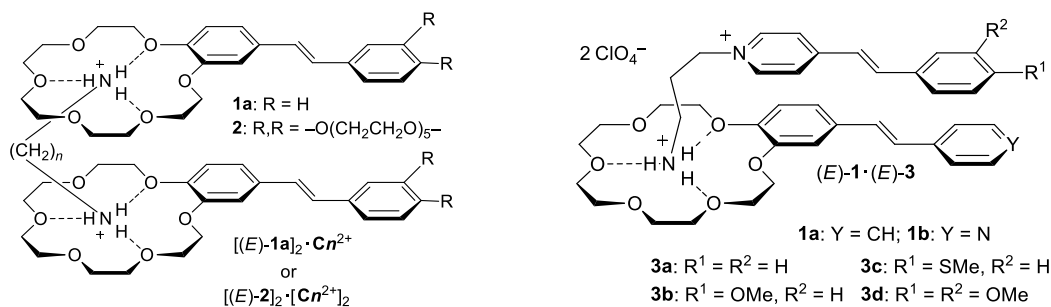
Т. П. Мартьянов,<sup>1,2</sup> Е. Н. Ушаков,<sup>1,2</sup> С. П. Громов<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, 142432 Черноголовка, пр-т Академика Семёнова 1. E-mail: martyanov.t@gmail.com

<sup>2</sup>Центр фотохимии РАН, ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, 119421 Москва, ул. Новаторов, 7А-1. E-mail: spgromov@mail.ru

<sup>3</sup>Химический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Ленинские горы, 1-3.

Межмолекулярные реакции [2 + 2] авто- и кросс-фотоциклоприсоединения (ФЦП) диарилэтиленов в растворе протекают с низкими квантовыми выходами из-за конкурирующих процессов *E-Z*-фотоизомеризации и коротких времен жизни электронно-возбужденных состояний. При этом для несимметричных дизамещенных этиленов в реакциях авто- и кросс-ФЦП возможно образование соответственно 11 и 36 различных изомеров циклобутана. Приведенные проблемы могут быть решены благодаря использованию супрамолекулярной самосборки с участием водородных связей молекул краунсодержащих диарилэтиленов в псевдосэндвичевые и псевдодимерные комплексы, олефиновые связи в которых предорганизованы для реакций ФЦП.



Реакция кросс-ФЦП, протекающая между двумя различными олефинами, позволяет существенно расширить синтетические возможности этого подхода. В результате авто- и кросс-ФЦП, протекающих в исследованных комплексах, образуются краунсодержащие производные циклобутана, которые представляют интерес в качестве нового типа супрамолекулярных фотопереключателей. При этом реакции супрамолекулярного ФЦП непредельных краун-соединений в большинстве случаев протекают стереоспецифично с образованием одного единственного *rcitt*-изомера производного циклобутана.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (№ 22-13-00064).

## КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ НИТРОГЛИКОЛУРИЛОВ ПО ДАННЫМ ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА И КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

И. Н. Мельников<sup>1</sup>, Н. В. Муравьев<sup>1</sup>, Л. Л. Ферштат<sup>2</sup>, А. Н. Пивкина<sup>1</sup>, В. Г. Киселев<sup>1,3,4</sup>

<sup>1</sup>ФИЦ ХФ РАН, 119991 Москва, ул. Косыгина 4

<sup>2</sup>ИОХ РАН, 119991 Москва, Ленинский просп. 47

<sup>3</sup>ИХКГ СО РАН, 630090 Новосибирск, ул. Институтская 3

<sup>4</sup>НИУ НГУ, 630090 Новосибирск, ул. Пирогова 1

E-mail: [igor.n.melnikov@yandex.ru](mailto:igor.n.melnikov@yandex.ru)

Нитропроизводные гликолурила – 1,4-динитрогликольурил (DINGU) и 1,3,4,6-тетранитрогликольурил (TNGU) перспективные энергетическими материалы (ЭМ), характеризующиеся высокой плотностью  $\sim 2$  г/см<sup>3</sup> и высокой термической стабильностью с температурой начала разложения свыше 200°C. Изучение кинетики и механизма разложения ЭМ имеет большое значение как для понимания природы их термической стабильности, так и определения безопасных условий обращения с ними. Цель данной работы состояла в определении кинетики и механизма термического разложения DINGU и TNGU в конденсированной и газовой фазе.

Термическое разложение конденсированных DINGU и TNGU изучалось методом синхронного термического анализа, сочетающем в себе дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) и термогравиметрию (ТГ). Анализ экспериментальных данных выполнялся при помощи изоконверсионного анализа Фридмана и формально кинетического моделирования. Кинетика разложения DINGU и TNGU описывается кинетической схемой с двумя параллельными реакциями и эффективными параметрами.

Для более детального понимания механизма разложения, экспериментальные данные были дополнены квантовохимическими расчетами первичных и вторичных каналов разложения с использованием современной модификации теории связанных кластеров DLPNO-CCSD(T)/ aug-cc-pVQZ. Среди изученных первичных каналов разложения в газовой фазе доминирует радикальный разрыв связи N-NO<sub>2</sub> ( $\bullet R1 + \bullet NO_2$ ) с барьерами 190 и 172 кДж/моль, ближайшей реакцией к которому является отщепление HONO с барьером выше на  $\sim 30$  кДж/моль. Исследование вторичных каналов разложения показывает, что бимолекулярная реакция переноса водорода между непрореагировавшей молекулой и первичным радикалом  $\bullet R1$  является наиболее быстрым процессом. Предложенный механизм позволяет приблизиться к пониманию химической природы автокаталитического разложения DINGU и TNGU.



## ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ СПИРТОВ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

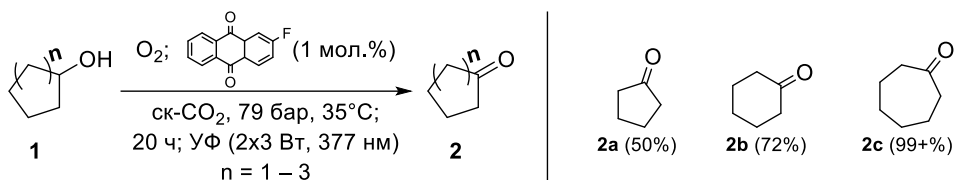
В. Г. Меркулов,<sup>1,2</sup> М. Н. Жарков,<sup>2</sup> Р. Е. Иванов,<sup>2</sup> И. В. Кучуров,<sup>2</sup> С. Г. Злотин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва

<sup>2</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,

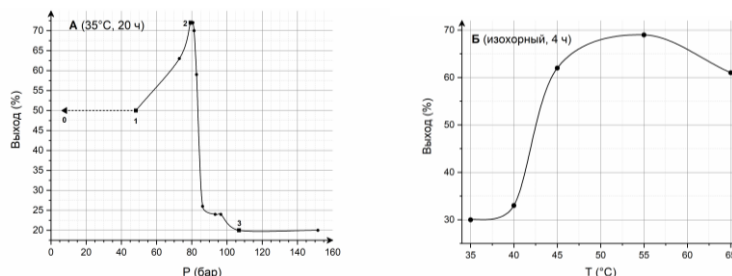
119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: merkulovvlad068@gmail.com

Проведено исследование процесса гетерогенного фотохимического окисления алициклических спиртов **1** кислородом в среде сверхкритического CO<sub>2</sub> в присутствии доступных органических катализаторов и найдены оптимальные условия протекания реакции, в результате которой получены кетоны **2** (Схема 1).



**Схема 1.** Фотохимическое окисление алициклических спиртов **1**

На примере окисления субстрата **1b** установлен наиболее эффективный катализатор окисления – 2-фторантрахинон, найдены подтверждения в пользу классического механизма и изучена нелинейная зависимость выхода реакции от свойств среды (Рис. 1).



**Рис. 1.** Зависимость выхода кетона **2b** от давления (А), температуры (Б) внутри реактора

Наблюдаемая кривая А имеет необычный характер с выраженным максимумом вблизи критической точки (Точка 2), в которой наблюдаются самые стремительные изменения свойств среды. Мы считаем, что такое поведение объясняется изменением растворимости исходного спирта **1b** в зависимости от условий. Влияние температуры (кривая Б) можно объяснить конкурентным ростом растворимости компонентов и скорости реакции. Таким образом, на выход реакции можно влиять путём тонкой настройки параметров ск-CO<sub>2</sub>.

Данный подход открывает путь к экономически выгодным и безопасным процессам окислительной функционализации широкого круга органических соединений.

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

## **3-ОКСОПРОПИНИЛФОСФОНАТЫ КАК ОСНОВА ДЛЯ ДИВЕРГЕНТНОГО СИНТЕЗА ФОСФОРИЛ-ЗАМЕЩЕННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

А. Ю. Митрофанов, Д. Н. Девнозашвили, И. П. Белецкая

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет,  
119991, Москва, Ленинские горы 1, стр. 3. E-mail: [oksazol@gmail.com](mailto:oksazol@gmail.com)*

Фосфоновые кислоты и их производные находят широкое применение в медицинской химии, агрохимии, химии материалов, координационной химии [1,2], в связи с чем разработка подходов к синтезу соединений, в частности гетероциклических, содержащих фосфорильную группу представляет собой актуальную задачу. Возможность селективного получения нескольких различных соединений из одних и тех реагентов позволяет увеличить разнообразие получаемых соединений, выгодно экономически, поэтому в последнее время активно разрабатываются методы дивергентного (стерео-, регио- и хемодивергентного) синтеза органических соединений [3]. В данной работе мы показали, что соединения класса 3-оксипропилилфосфонатов являются удобными исходными реагентами для регио- и хемодивергентного синтеза разнообразных гетероциклических фосфонатов (хинолинов [4], бензодиазепинов и хиноксалинов, пиразоло[1,5-*a*]пиримидинов).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 21-73-00147

### **Список литературы:**

1. Queffélec, C.; Petit, M.; Janvier, P.; Knight, D. A.; Bujoli, B. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3777.
2. Chen, L.; Liu, X.-Y.; Zou, Y.-X. *Adv. Synth. Catal.* **2020**, *362*, 1724.
3. Nájér, C.; Beletskaya, I. P.; Yus, M. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 4515.
4. Mitrofanov, A. Y.; Beletskaya, I. P. *J. Org. Chem.* **2023**, *88*, 2367.

# МНОГОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ РЯДА РЁБЕРНО- ФУНКЦИОналиЗИРОВАННЫХ КЛАТРОХЕЛАТОВ ЖЕЛЕЗА(II) С АПИКАЛЬНЫМИ БИОРЕЛЕВАНТНЫМИ АНИЗОЛЬНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ

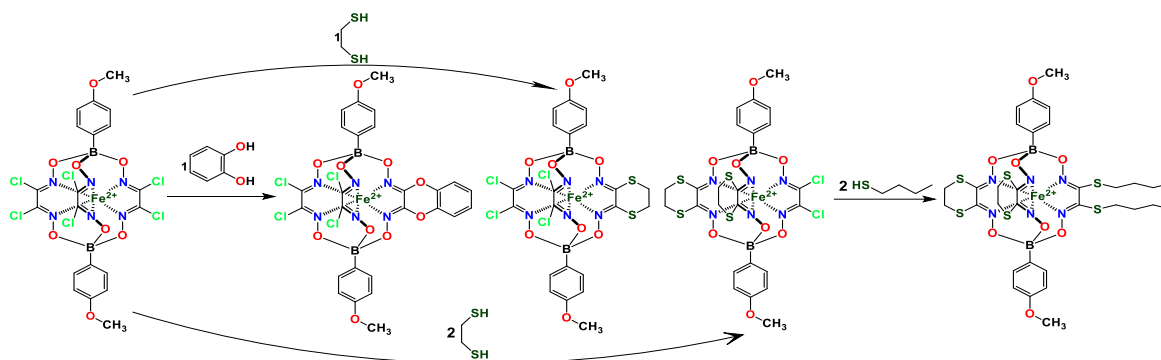
Д. О. Мосов<sup>1</sup>, И. П. Лимарев<sup>1,2</sup>, Я. З. Волошин<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,  
119334, Россия, Москва, ул. Вавилова, 28, стр. 1

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
119991, Россия, Москва, Ленинский проспект, 31

E-mail: [mosovD@yandex.ru](mailto:mosovD@yandex.ru)

Комплексы с инкапсулированным в трехмерной полости макробициклического лиганда ионом металла (клатрохелаты [1]) обладают высокой термодинамической и кинетической устойчивостью, а также простотой получения апикально- и рёберно-функционализированных структур с использованием классических реакций органической химии. В частности, рёберная функционализация галогенсодержащих предшественников с использованием анионных производных различных нуклеофилов позволяет получить клеточные комплексы с заданной молекулярной структурой и целевыми физическими и физико-химическими свойствами.



Реакции гексахлороклатрохелата железа(II), представленные на схеме 1 в различных условиях проведения под действием алифатического (1,2-этандитиол) и ароматического (пирокатехин) S<sub>2</sub>- и O<sub>2</sub>-динуклеофилов позволили контролировать преимущественное образование устойчивых апикально-функционализированных ди- или тетрачлороклатрохелатов, которые претерпевали дальнейшие химические превращения под действием нуклеофильных агентов (в частности, бутантиола) [2].

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

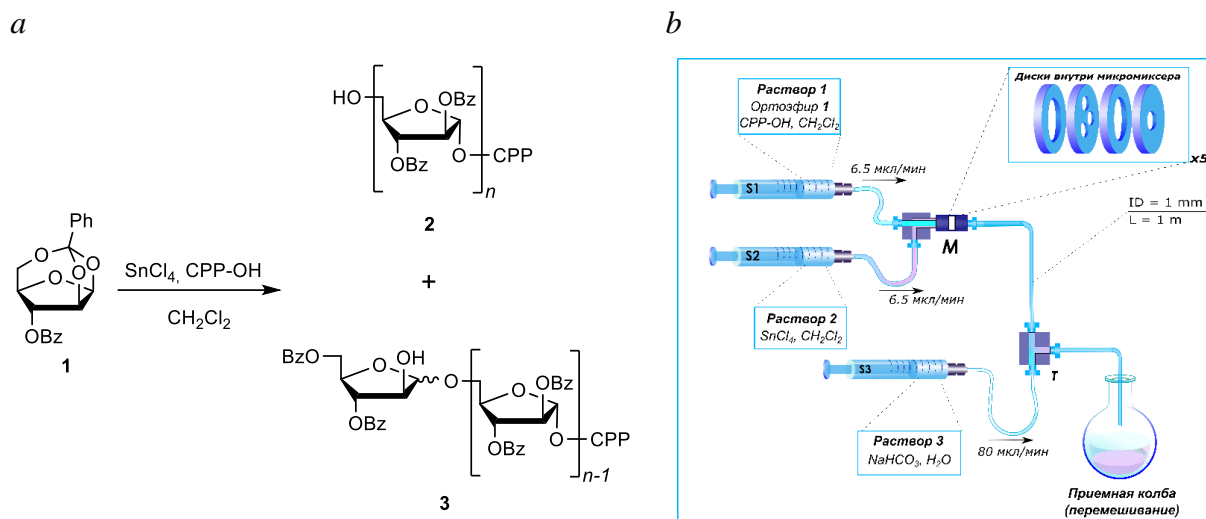
## ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ НАБОРА ЛИНЕЙНЫХ ОЛИГОАРАБИНОФУРАНОЗИДОВ В ВИДЕ ЯНУС-ГЛИКОЗИДОВ

И. В. Мячин, П. И. Абронина, Л. О. Кононов

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

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

Синтез арабинофуранозидов, родственных концевым фрагментам арабианов клеточной стенки микобактерий, является актуальной задачей гликохимии. Нами был предпринят синтез  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 5)-связанных олигомеров D-арабинофуранозы путем раскрытия ортоэфира **1** в присутствии  $\text{SnCl}_4$  ( $4 \times 10^{-2}$  экв.) и 4-(3-хлорпропокси)фенола при комнатной (23 °C) температуре (рис. 1a). Реакция была проведена в проточном реакторе (рис. 1b).



**Рис. 1.** *a* – реакция олигомеризации ортоэфира **1**, CPP – 4-(3-хлорпропокси)фенил. *b* – схема использованного проточного реактора. *M* – микромиксер Comet X-01, *T* – Т-образный миксер.

Целевые олигомеры **2** были получены с выходами 20% ( $n = 1$ ), 11% ( $n = 2$ ), 10% ( $n = 3$ ), 5% ( $n = 4$ ) и 4% ( $n = 5$ ). Несмотря на небольшие выходы олигомеров с наиболее длинными цепями (4–10%), данный способ их одностадийного получения представляет практический интерес, т. к. альтернативные пути сборки таких олигосахаридов включают в себя множество синтетических стадий, стадий промежуточной очистки, гораздо большее количество реагентов и растворителей при сопоставимом или меньшем итоговом выходе. Также были обнаружены побочные продукты **3** с 2-ОН на невозстанавливаемом конце цепи, выделенные с небольшими (0.9–2.6%) выходами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-20164).

## ПРИМЕР СОУЧАСТИЯ СОСЕДНЕГО УГЛЕВОДНОГО ЦИКЛА

М. В. Панова, П. И. Абронаина, Л. О. Кононов

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: mariya\_13-09@mail.ru

Ранее при синтезе арабианов клеточной стенки *M. tuberculosis* была исследована возможность создания 1,2-*транс*-арабинофуранозидной связи в отсутствие соседней соучаствующей ацильной группы с использованием гликозил-доноров на основе Ara- $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 2)-Ara (**1–3**, Схема 1) с различными защитными группами [1]. Было показано, что только для полностью TIPS-защищённого дисахаридного донора **1** наблюдалась исключительная 1,2-*транс*-стереоселективность [1].

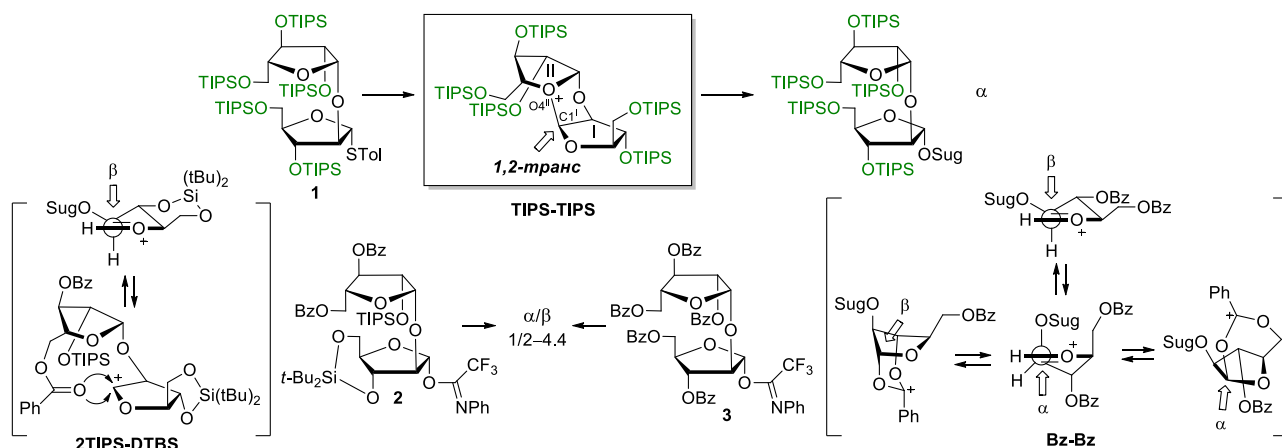


Схема 1. Структуры гликозил-катионов (**TIPS-TIPS**, **2TIPS-DTBS**, **Bz-Bz**), ответственных за гликозирование соответствующими гликозил-донорами (**1**, **2**, **3**) на основе Ara- $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 2)-Ara.

Для объяснения такой стереоселективности были проведены конформационные поиски соответствующих гликозил-катионов (**TIPS-TIPS**, **2TIPS-DTBS**, **Bz-Bz**, Схема 1) с помощью полуэмпирического метода расчёта GFN2-хТВ в программе CREST, а также методом DFT ( $r^2$ SCAN-3с, CPCM ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) в программном пакете ORCA). Было показано, что наиболее выгодной (и единственной) стабилизацией **TIPS-TIPS** является стабилизация катионного центра  $\text{C1}^{\text{I}}$  кислородом  $\text{O4}^{\text{II}}$  соседнего цикла, что и приводит к исключительной 1,2-*транс* селективности, тогда как смесь различных типов конформеров **2TIPS-DTBS** и **Bz-Bz** приводит к смеси продуктов.

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

### Список литературы:

1. Abronina, P. I.; Malysheva, N. N.; Stepanova, E. V.; Shvyrkina, J. S.; Zinin, A. I.; Kononov, L. O. *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, 2022, e202201110.

## СОЕДИНЕНИЯ ГИПЕРВАЛЕНТНОГО ИОДА В ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОМ C-N СОЧЕТАНИИ

О. О. Сегид<sup>1</sup>, С. А. Павельев<sup>1</sup>, У. В. Федорова<sup>1,2</sup>, А. Дворецкий<sup>1</sup>, А. О. Терентьев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук,

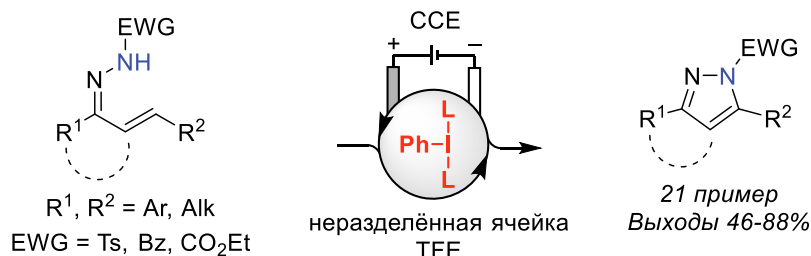
119991, Россия, Москва, Ленинский проспект, 47. E-mail: [segoleg@gmail.com](mailto:segoleg@gmail.com)

<sup>2</sup> ФГБОУ ВО "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева",

125047, Россия, Москва, Миусская площадь, 9

Окислительное кросс-сочетание и C–N функционализация с образованием связи C–N в настоящее время являются одними из наиболее активно развивающихся направлений современного органического синтеза [1]. Успешный результат окислительного сочетания во многом зависит от выбора окислителя. Использование соединений гипервалентного иода в качестве окислителя характеризуется высокой селективностью, простотой в реализации, а также широким кругом подходящих субстратов [2]. Однако, применение окислителей на основе гипервалентного иода связано с образованием стехиометрических количеств отходов, что накладывает ограничения при масштабировании данных процессов.

В качестве доступной и экологически чистой альтернативы традиционным окислителям для проведения различных реакций окислительного C–N сочетания все более распространенным становится электрический ток [3].



В настоящей работе было обнаружено электрохимическое окислительное кросс-сочетание C(sp<sup>2</sup>)-H/N–H  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных гидразонов под действием соединений гипервалентного иода с образованием замещенных пиразолов.

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

### Список литературы:

1. Wei W.; Wang L.; Bao P.; Shao Y.; Yue H.; Yang D.; Yang X.; Zhao X.; Wang H. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 7125.
2. Watanabe K.; Moriyama K. *Molecules*, **2019**, *24*, 1147.
3. Kärkäs M. D. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 5786.

## СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ПОЛУЧЕНИЮ NO-ДОНОРНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ФУРОКСАНОВ

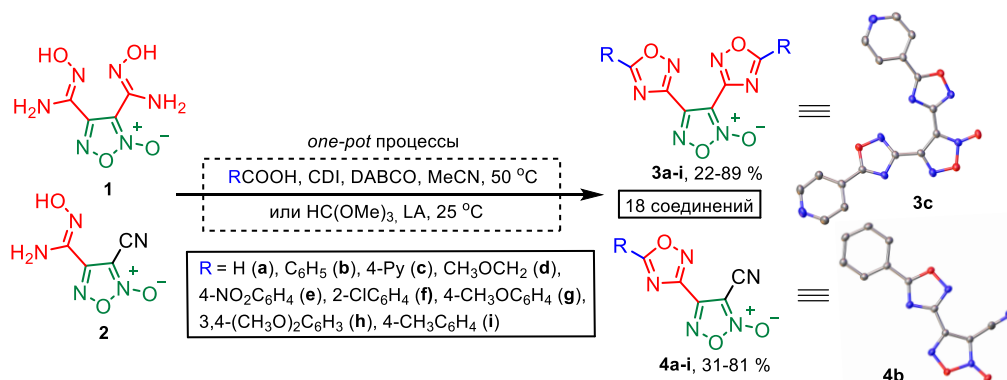
И. А. Стеблецова<sup>1,2</sup>, А. А. Ларин<sup>2</sup>, Л. Л. Ферштат<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,

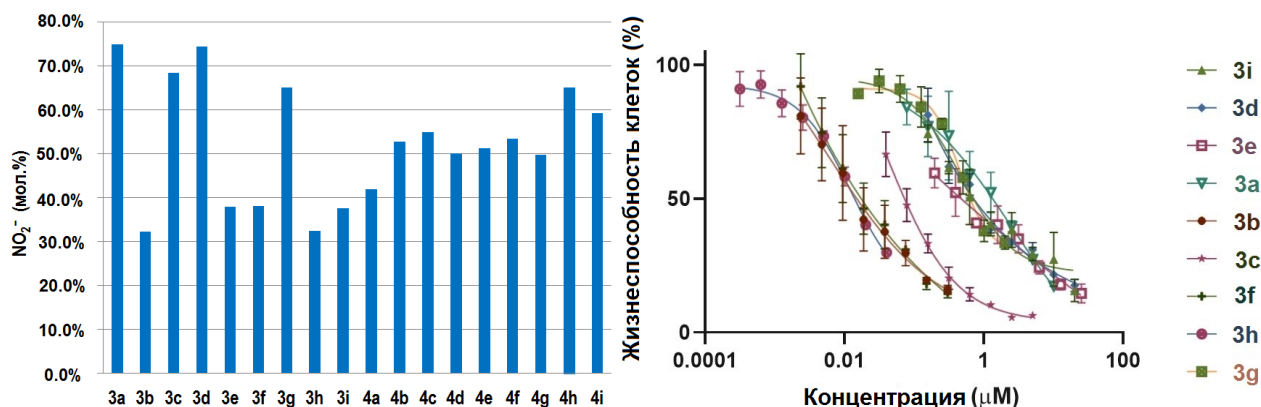
<sup>2</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

1,2,5-Оксадиазол 2-оксиды (фуроксаны) — экзогенные доноры оксида азота (II) (NO), обладающие высоким антипролиферативным свойством. В представленной работе был разработан новый эффективный одnoreакторный подход к синтезу 3,4-бис- и 4-(1,2,4-оксадиазол-3-ил)-3-цианосуфоксанов из бис- и моноамидоксимов **1** и **2**, применимый к широкому субстратному ряду. В результате получена серия из 18 новых соединений **3a-i** и **4a-i**, полностью охарактеризованных методами ЯМР- и ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения, а также рентгеноструктурного анализа для структур **3c** и **4b**.



Для всех синтезированных производных (1,2,4-оксадиазол-3-ил)фуроксанов **3a-i**, **4a-i** была исследована NO-донорная способность методом Грисса (рис. слева) — концентрация нитрит-аниона определяется по коэффициенту пропускания красно-розового азокрасителя, образующегося при обработке образца N-(1-нафтил)этилендиамином, а также проведен МТТ-тест и определена жизнеспособность клеток линии НТ-29 (аденокарциномы толстой кишки человека) в присутствии данных соединений (рис. справа).



## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ НОВЫХ ДИЗАМЕЩЕННЫХ ИМИННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ (ТИА)КАЛИКС[4]АРЕНОВ НА СПИНОВЫЕ СВОЙСТВА ИХ КОМПЛЕКСОВ С КАТИОНАМИ Fe(III)

Ю. В. Стрельникова<sup>1,2</sup>, И. Д. Шутилов<sup>2</sup>, А. С. Овсянников<sup>1</sup>, Д. Р. Исламов<sup>1</sup>, А. В. Пятаев<sup>2</sup>,  
П. В. Дороватовский<sup>3</sup>, В. А. Лазаренко<sup>3</sup>, А. Т. Губайдуллин<sup>1</sup>, И. А. Литвинов<sup>1</sup>, С. Е.  
Соловьева<sup>1</sup>, И. С. Антипин<sup>1,2</sup>

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

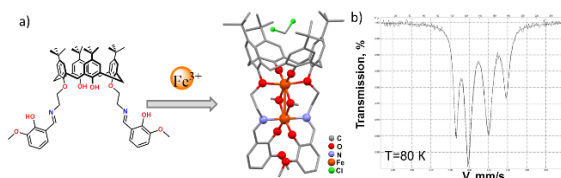
<sup>2</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008, Казань, ул. Кремлевская, 18, Россия

<sup>3</sup>Национальный Исследовательский центр «Курчатовский институт», 123182, Москва, Площадь Академика Курчатова, 1, Россия

*jstrelnikova@yandex.ru*

Супрамолекулярная химия привлекает большое внимание благодаря возможности создания молекулярных материалов, обладающих настраиваемыми функциональными свойствами, включая магнетизм [1]. В данной работе представлен синтез и кристаллическая структура новых полидентатных лигандов «саленового» типа, содержащих различные заместители в координирующем центре, которые были получены путем функционализации нижнего обода (тия)каликс[4]аренов в конформации конус.

<sup>57</sup>Fe Мессбауэровская спектроскопия позволяет получать информацию о степени окисления металла, спиновом состоянии, микроокружении железа, а также об отсутствии/присутствии и происхождении сверхтонких магнитных полей. В связи с этим в данной работе на основе анализа данных <sup>57</sup>Fe мессбауэровской спектроскопии для полученных комплексов были сделаны выводы о возможности спинового перехода ионов металла в зависимости от различных внешних факторов (температура, растворитель).



**Рисунок 1.** а) Структура полученного комплекса каликс[4]арена с Fe (III) и б) его Мёссбауэровский спектр, снятый при 80К.

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

**Список литературы:** 1. Zapolotsky E. N.; Babailov S.P.; Kniazeva M.V.; Strelnikova Y.V.; Ovsyannikov A.S.; Gubaidullin A.T.; Solovieva S.E.; Antipin I.S.; Fomin E.S.; Chuikov I.P. *Inorg. Chim. Acta.* **2022.** 545. 121267.



## ИЗУЧЕНИЕ СВЯЗЫВАНИЯ НОСИТЕЛЕЙ $\sigma$ -ДЫРОК С СУБСТРАТАМИ РЕАКЦИИ

А. А. Сысоева, Д. С. Болотин

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

E-mail: [sysoewa.alexandra.5@yandex.ru](mailto:sysoewa.alexandra.5@yandex.ru)

На сегодняшний день носители  $\sigma$ -дырок играют важную роль в нековалентном органокатализе. Они мало чувствительны к воздуху и влаге, что является преимуществом перед многими металлокатализаторами, поэтому представляются перспективной альтернативой для перехода к эффективным экологически безопасным каталитическим системам. В наших предыдущих работах было показано, что катионные доноры галогенной и халькогенной связи — иодониевая, сульфониевая и селенониевая соли — эффективны как катализаторы в трёхкомпонентной реакции получения имидазопиридинов [1,2].

В данной работе на примере реакции образования основания Шиффа (Рис. 1) было экспериментально показано, что каталитическую активность выбранных солей нельзя достоверно предсказать ни из анализа взаимодействий катализатор–переходное состояние, ни по величине снижения свободной энергии Гиббса активации реакции, так как в них не учитываются эффекты сольватации и процессы конкурентного связывания. Также было показано, что для наибольшего проявления каталитического эффекта следует использовать растворитель с наибольшим сродством к нуклеофилу, чтобы он в большей степени конкурировал в связывании с катализатором, так как ассоциация нуклеофила с донором халькогенной или галогенной связи не приводит к увеличению скорости реакции [3].

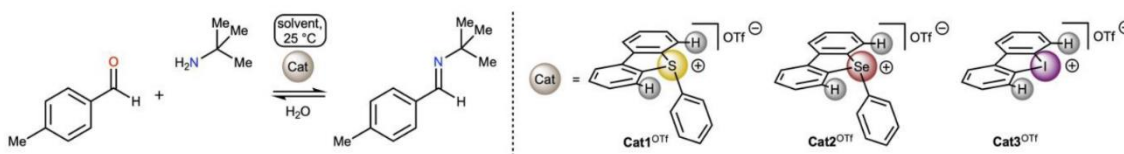


Рис. 1. Модельная реакция и структуры выбранных катализаторов  $\text{Cat1}^{\text{OTf}}$  –  $\text{Cat3}^{\text{OTf}}$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта СПбГУ 101746143 и гранта РФФИ № 23-23-00091.

### Список литературы:

1. П'ин, М. В.; Sysoeva, A. A.; Novikov, A. S.; Bolotin, D. S. *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 4569.
2. П'ин, М. В.; Novikov, A. S.; Bolotin, D. S. *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 10199.
3. Sysoeva, A. A.; Novikov, A. S.; П'ин, М. В.; Bolotin, D. S. *Catal. Sci. Technol.* **2023**, Accepted Manuscript

## НОВЫЕ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ КРАСИТЕЛИ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНАДИАЗОЛОВ ДЛЯ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

О. О. УСТИМЕНКО,<sup>1,2</sup> Н. С. Гудим,<sup>2</sup> Е. А. Князева<sup>2</sup>, О. А. Ракин<sup>2</sup>

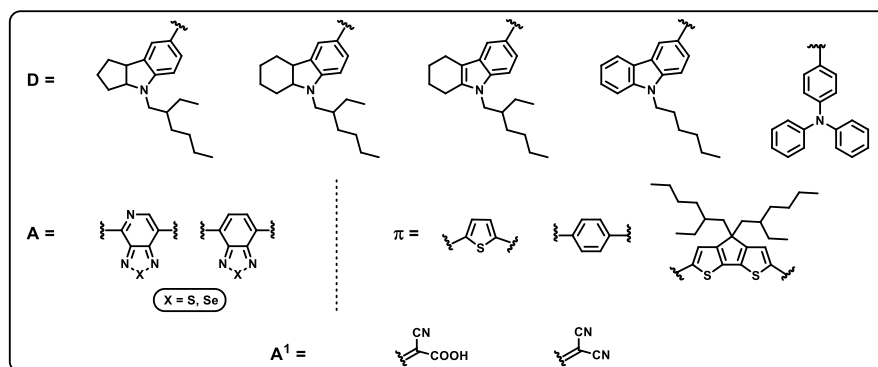
<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет

119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3

<sup>2</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. 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.

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

### Список литературы:

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

## 4-R-7-НИТРО-4,5-ДИГИДРО[1,2,5]ФУРОКСАНО- И СЕЛЕНАДИАЗОЛО[4,3-*c*]ПИРИДИНЫ: СИНТЕЗ И НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ

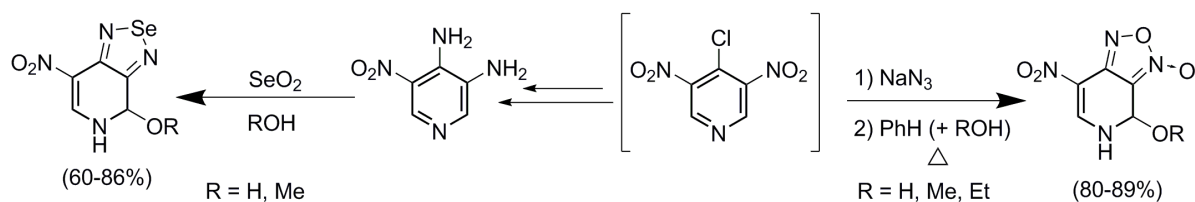
А.К.Федоренко, М.А.Бастраков, А.М.Старосотников

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

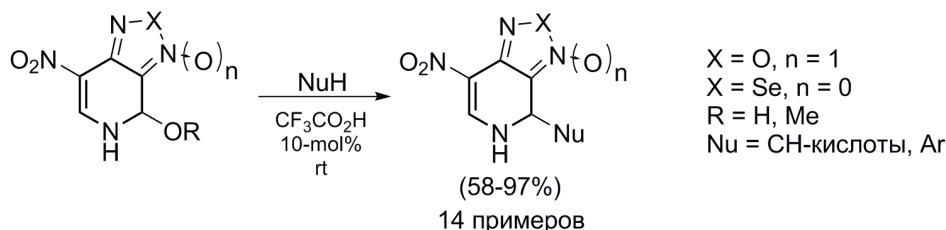
119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: fedorenko@ioc.ac.ru

Известно, что такие гетероциклические системы, как 6-нитро-[1,2,5]фуроксано- и селенадiazоло[4,3-*b*]пиридины, обладают суперэлектрофильными свойствами. [1] Это выражается в их способности присоединять слабые и даже нейтральные нуклеофилы (например, воду). Кроме того, у данных соединений, а также их аддуктов с C-нуклеофилами выявлена способность к ингибированию интегразы ВИЧ-1. [2]

В продолжение исследований нами синтезированы 7-нитро-[1,2,5]фуроксано- и селенадiazоло[4,3-*c*]пиридины – системы, структурно похожие на ранее изученные. Обнаружено, что вследствие высокой реакционной способности данные системы могут быть выделены только в виде аддуктов нуклеофильного присоединения:



Обнаружено, что синтезированные соединения в условиях кислотного катализа вступают во взаимодействие с индолами и СН-кислотами с образованием продуктов C4-присоединения.



### Список литературы:

1. Starosotnikov, A.M.; Shkaev, D.V.; Bastrakov, M.A.; Fedyanin, I.V.; Shevelev, S.A.; Dalinger, I.L. *Mendeleev Commun.*, **2018**, 28, 638-640.
2. Korolev, S.P.; Pustovarova, M.A.; Starosotnikov, A.M.; Bastrakov, M.A.; Agapkina, Yu. Yu.; Shevelev, S.A.; Gottikh, M.B. *Biochemistry (Moscow), Supplement Series B: Biomedical Chemistry*, **2017**, 11(3), 286–290.

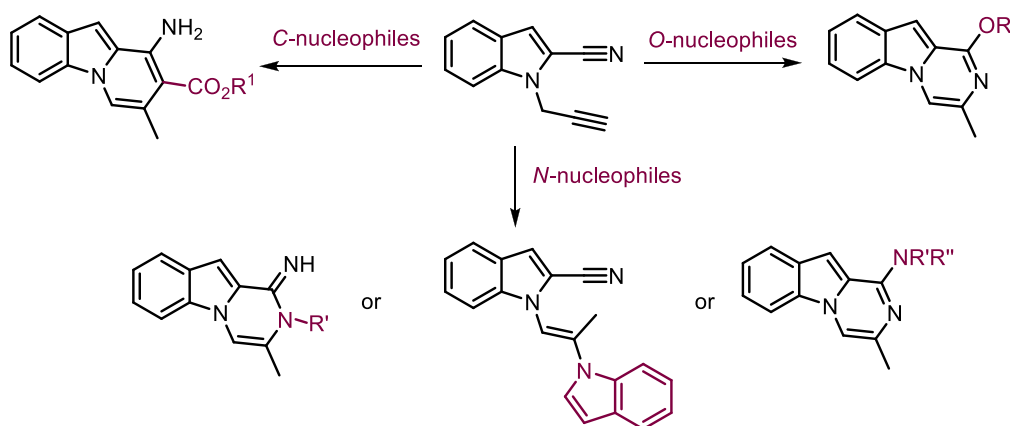
ДОМИНО-РЕАКЦИИ *N*-(ПРОПАРГИЛ)ИНДОЛ-2-КАРБОНИТРИЛОВ

А. А. Феста, Р. Р. Залте, В. Л. Бондарев

Российский университет дружбы народов,

117198 Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6. E-mail: festa\_aa@pfur.ru

*N*-(Пропаргил)индол-2-карбонитрилы могут выступать в качестве ценных прекурсоров для получения аннелированных индолов. Нами были изучены их реакции с различными *O*-, *C*- и *N*-нуклеофилами. Оказалось, что ценные гетероциклические продукты - пиазино[1,2-*a*]индолы, могут быть получены в реакциях со спиртами [1]. Контрольные эксперименты показывают, что реакция начинается с алкин-алленовой перегруппировки, за которой следует образование имидата. Нуклеофильная циклизация имидата по алленовому фрагменту завершает последовательность. При взаимодействии с такими *C*-нуклеофилами, как нитрометан или диэтилмалонат наблюдается образование другой гетероциклической системы – пиридо[1,2-*a*]индолов [2]. При использовании *N*-нуклеофилов вариация условий позволяет получать продукты трех различных типов [3].



Работа поддержана Программой стратегического академического лидерства РУДН.

## Список литературы:

1. Festa, A.A.; Zalte, R.R.; Golantsov, N.E.; Varlamov, A.V.; Van der Eycken, E. V.; Voskressensky, L.G. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 9305.
2. Zalte, R.R.; Festa, A.A.; Golantsov, N.E.; Subramani, K.; Rybakov, V.B.; Varlamov, A.V.; Luque, R.; Voskressensky, L.G. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 6527.
3. Zalte, R.R.; Festa, A.A.; Raspertov, P.V.; Storozhenko, O.A.; Golantsov, N.E.; Rybakov, V.B.; Varlamov, A.V.; Voskressensky, L.G. *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 13663.

## ОЗОНОЛИЗ КРАТНОЙ СВЯЗИ УГЛЕРОД-АЗОТ КАК ИСТОЧНИК ИНТЕРМЕДИАТОВ КРИГЕ ДЛЯ РЕАКЦИЙ С НУКЛЕОФИЛАМИ

Д. И. Фоменков,<sup>1</sup> Р. А. Будехин,<sup>1,2</sup> И. А. Ярёмченко,<sup>1,2</sup> А. О. Терентьев<sup>1,2</sup>

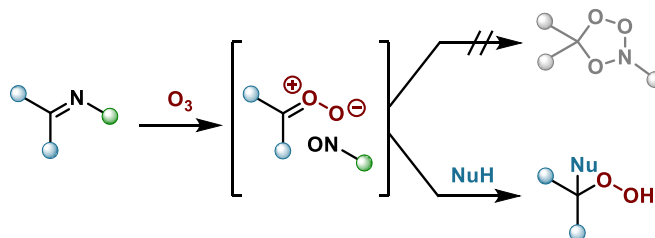
<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

E-mail: [cpl.fom@gmail.ru](mailto:cpl.fom@gmail.ru)

Озонолиз олефинов протекает через образование реакционноспособных пероксикарбениевых интермедиатов, обуславливающих образование продуктов пероксидного строения [1]. Ключевой проблемой озонолиза C=C в синтезе органических пероксидов является низкая селективность. Расщепление двойной связи углерод-углерод может приводить к образованию разных карбонил-оксидов, которые к тому же склонны вступать в реакции циклоприсоединения с побочными продуктами озонолиза - карбонильными соединениями.

В пионерской работе Карла Грисбаума и коллег показано, что озонолиз C=N приводит к образованию только одного карбонил оксида [2]. Также, озонолиз C=N не приводит к образованию стехиометрических количеств карбонильных соединений, позволяя избежать побочных процессов.



**Схема 2.** Озонолиз C=N фрагмента в присутствии нуклеофила.

В настоящей работе впервые продемонстрирована реакция озонолиза фрагмента C=N в присутствии стороннего нуклеофила, на основе которой разработан метод синтеза востребованных в органическом синтезе гидропероксидов из доступных и не требовательных к условиям хранения производных карбонильных соединений.

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

### Список литературы:

1. Fisher, T. J.; Dussault, P. H. *Tetrahedron*, **2017**, 73, 4233.
2. Griesbaum K.; Liu X.; Kassiaris A.; Scherer M. *Liebigs Annalen*, **1997**, 1997, 1381.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КЛЕТОЧНОГО ЭФФЕКТА НА ФОТОИНДУЦИРОВАННУЮ МИГРАЦИЮ ЦИМАНТРЕНА

В. А. Чалый<sup>1,2</sup>, Е. С. Келбышева<sup>3</sup>, М. Г. Езерницкая<sup>3</sup>, Т. В. Стрелкова<sup>3</sup>, А. В. Боченкова<sup>4</sup>,  
М. Г. Медведев<sup>1,3</sup>, Л. Н. Телегина<sup>3</sup>.

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: [chaliy1303vasiliy@gmail.com](mailto:chaliy1303vasiliy@gmail.com)

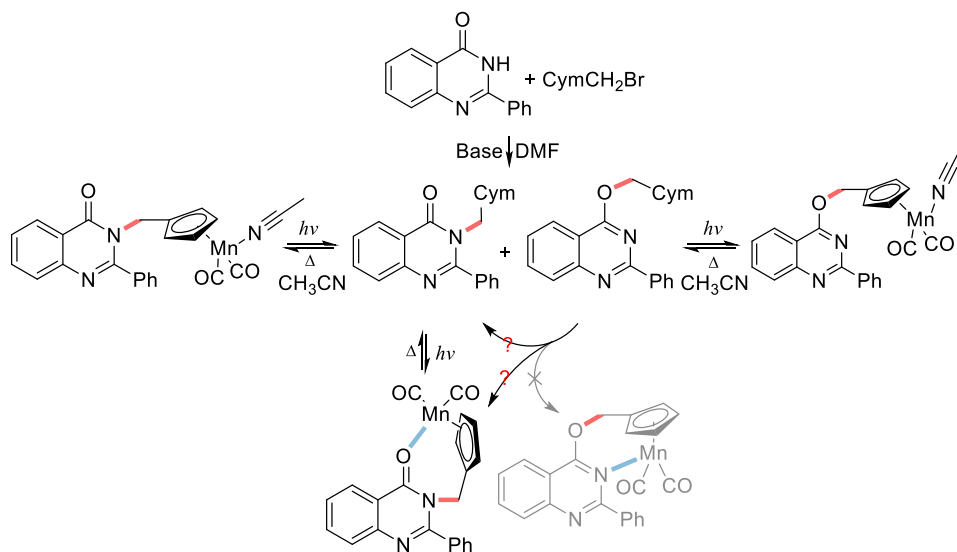
<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева,  
Высший химический колледж Российской академии наук.

<sup>3</sup>Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН.

<sup>4</sup>Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,  
химический факультет.

[chaliy1303vasiliy@gmail.com](mailto:chaliy1303vasiliy@gmail.com)

Известно, что циклопентадиенилтрикарбонил марганца (цимантрен) подвергается фотохимическим реакциям с диссоциацией одного из СО-лигандов. Мы представляем 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 захватывает оторвавшуюся молекулу СО, позволяя ей быстро присоединяться обратно после внутримолекулярной перегруппировки. Нашу гипотезу мы доказали с помощью эксперимента в ультразвуковой бане, различных спектральных методов и квантово-химического моделирования.



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

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПОТЕНЦИАЛА ОРТО-МЕТИЛЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ, СОДЕРЖАЩИХ АКЦЕПТОРНУЮ ГРУППУ В АЛЬФА-ПОЛОЖЕНИИ, В КАЧЕСТВЕ НОВОГО ТИПА СУБСТРАТОВ ДЛЯ РЕАКЦИИ КАСТАНЬОЛИ-КУШМАНА

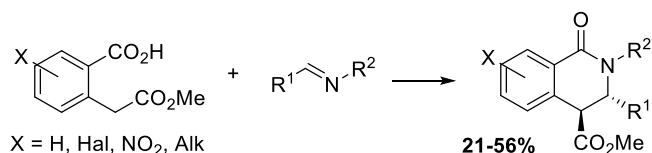
Л. В. Яковлева, О. Ю. Бакулина, Н. И. Гуранова

Институт химии СПбГУ

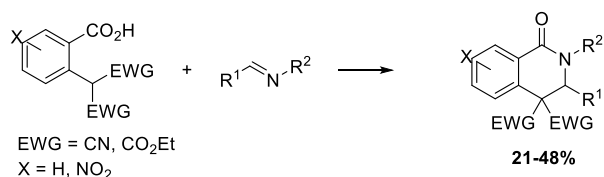
198504, Санкт-Петербург, Университетский пр., 26. E-mail: iakovleva\_01@mail.ru

Реакция Кастаньоли-Кушмана является одним из основных инструментов для получения  $\gamma$ - и  $\delta$ - лактамов, которые обладают широким спектром биологической активности.

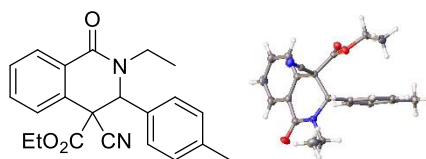
Классическими субстратами в РКК являются циклические ангидриды дикарбоновых кислот, однако в последующих работах было показано, что моноэфиры гомофталевых кислот способны вступать в РКК с имидами с образованием лактамов.



Основываясь на полученных результатах, были протестированы другие *o*-метилзамещенные бензойные кислоты, содержащие электроноакцепторную группу в  $\alpha$ -положении. Наиболее перспективные результаты были получены при введении в РКК мононитрилов гомофталевых кислот. В связи с этим встал вопрос об использовании *o*-метилзамещенных бензойных кислот, содержащих две акцепторные группы в  $\alpha$ -положении.



В данной работе было установлено, что кислоты, содержащие циано- и сложноэфирные группы, способны взаимодействовать с имидами в подобранных нами условиях с образованием лактамов с умеренными выходами.



Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 20-73-10078 с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ.

## **УСТНЫЕ ФЛЕШ-ДОКЛАДЫ**



## РАЗРАБОТКА СЕЛЕКТИВНОГО ИНГИБИТОРА ЦИКЛИН-ЗАВИСИМОЙ КИНАЗЫ 2 (CDK2) ДЛЯ ТЕРАПИИ НЕЙРОБЛАСТОМЫ ВЫСОКОГО РИСКА

П.В. Русина, Я.Р. Абдюшева, Ф.Н. Новиков

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

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

Нейробластома высокого риска (HR-NB) является одним из наиболее тяжелых детских онкологических заболеваний с 5-летней выживаемостью 20%. Отсутствие ответа на терапию коррелирует с уровнем амплификации гена MYCN, который обнаруживается у большинства пациентов с HR-NB.

Установлено, что инактивация циклин-зависимой киназы 2 (CDK2) синтетически летальна для клеток нейробластомы с амплификацией MYCN. Однако все клинические ингибиторы CDK2 обладают низкой селективностью к другим членам семейства CDK, что приводит к развитию токсичности в ходе терапии. Таким образом, существуют потребность в создании высокоселективного ингибитора CDK2 для терапии HR-NB.

На основе гепатотоксичного пан-CDK ингибитора PNA-793887 нам удалось разработать селективные ингибиторы CDK2 (Рисунок 1).

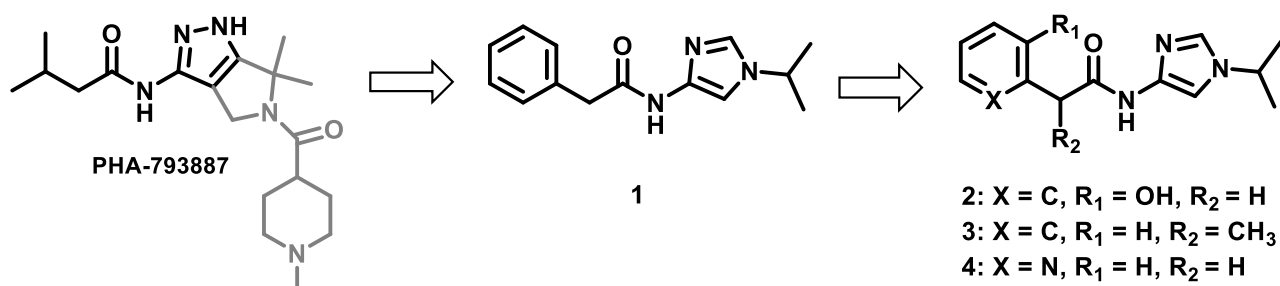


Рисунок 1 – Разработка ингибиторов CDK2 на основе ингибитора PNA-793887

Разработанный с участием автора данной работы вычислительный протокол на основе методов неравновесной термодинамики позволил эффективно прогнозировать  $\Delta\Delta G$  и изменение селективности в ряду высоко гомологичных мишеней. Метод показал сопоставимую точность оценки  $\Delta\Delta G$ , со средней ошибкой 0,83 ккал/моль и занял на ~40% меньше времени, чем расчеты FEP. Результаты позволили выделить соединение 2 (Рисунок 1), обладающее низкой наномолярной активностью относительно целевого фермента (IC<sub>50</sub> = 0.16  $\mu$ M). Анализ жизнеспособности клеточных линий нейробластомы и здоровых клеток показал, что соединение является цитотоксичным при низких микромолярных концентрациях в линии клеток нейробластомы и не проявляет цитотоксичности в отношении здоровых клеток.

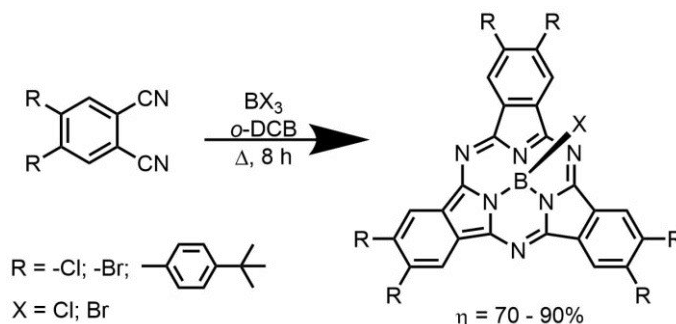
## ГАЛОГЕН- И АРИЛ-ЗАМЕЩЕННЫЕ СУБФТАЛОЦИАНИНЫ БОРА КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ АГЕНТЫ ДЛЯ ТЕРАНОСТИКИ В ФДТ

А. С. Агранат, Т. В. Дубинина

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, химический факультет  
E-mail: [alina.agranat@gmail.com](mailto:alina.agranat@gmail.com)

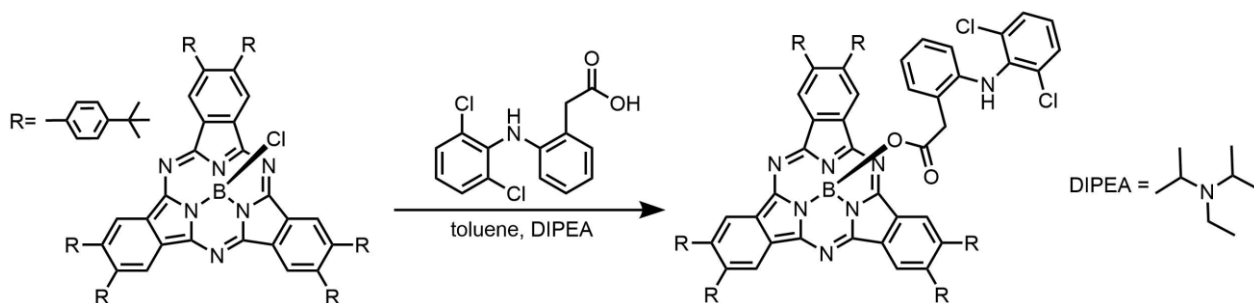
Перспективными агентами для тераностики являются рассмотренные в данной работе аналоги порфиринов – субфталоцианины бора. Их молекулы имеют коническую форму, достаточно высокую растворимость в большинстве органических растворителей и хорошие выходы как флуоресценции, так и генерации синглетного кислорода, что отвечает требованиям к тераностикам в фотодинамической терапии.

Сборка субфталоцианинового макрокольца осуществлялась темплатным методом в присутствии тригалогенида бора.



**Схема 1.** Сборка субфталоцианина темплатным методом.

Показано, что оптические и фотохимические свойства субфталоцианинов бора в значительной степени варьировались в зависимости от природы периферических заместителей и аксиального лиганда, а использование биологически активных соединений позволило создать лекарства двойного действия.



**Схема 2.** Схема синтеза комплекса субфталоцианин-дихлофенак

Структуры полученных веществ подтверждали при помощи ЯМР-спектроскопии, ЭСП, масс-спектрометрии MALDI TOF, исследовали такие фотохимические свойства как квантовые выходы генерации синглетного кислорода и квантовые выходы флуоресценции.

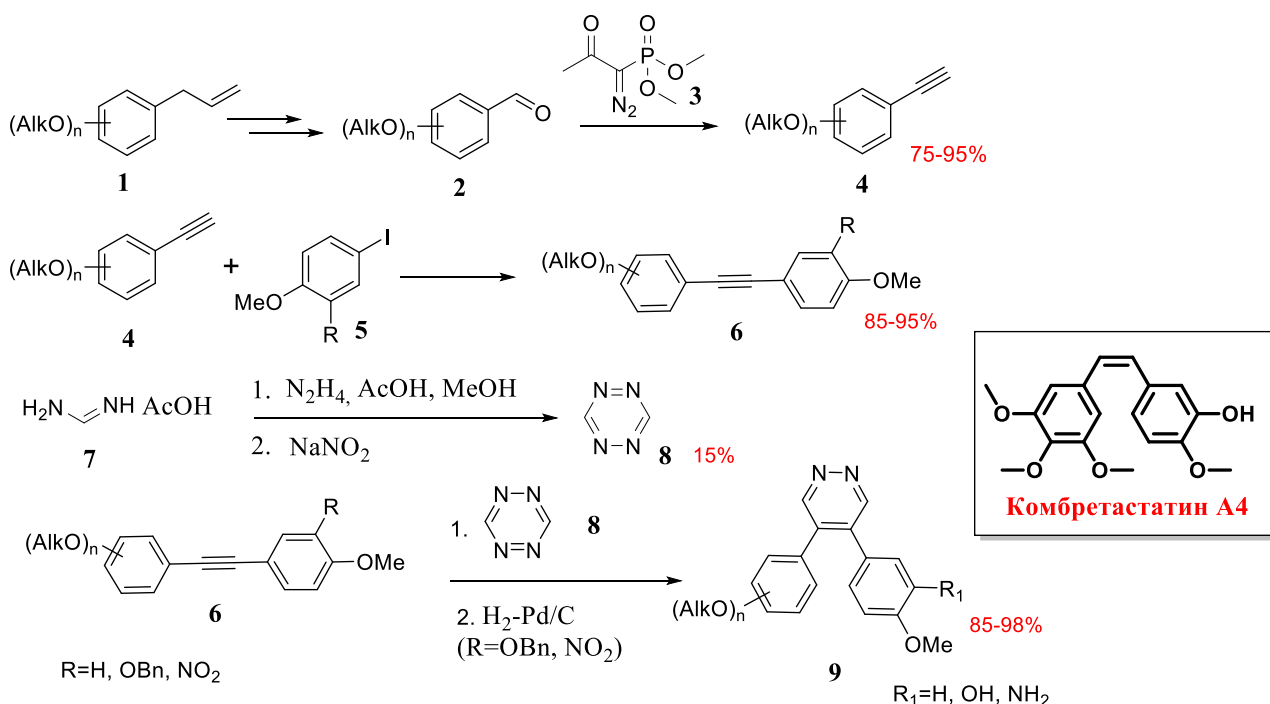
## СИНТЕЗ НОВЫХ АНАЛОГОВ КОМБРЕТАСТАТИНА А-4 С ПИРИДАЗИНОВЫМ ФРАГМЕНТОМ

О. И. Адаева, Д. В. Демчук, В.В. Семенов

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Комбретастатины представляют собой группу природных ингибиторов полимеризации тубулина, выделенных из коры южноафриканского дерева *Combretum caffrum*. Наиболее активным из них является комбретастатин А-4 (СА-4). К настоящему времени получено множество аналогов СА-4 с различными модификациями С=С связи, закрепляющими ее цис-конфигурацию, в качестве которых широко использовались гетероциклы самого разнообразного строения. Нами был осуществлен синтез новых, до сих пор неизвестных аналогов СА-4 с пиридазиновым фрагментом с целью исследования их антитубулиновой активности. В качестве исходных соединений нами были использованы полиалкоксисамещенные ароматические альдегиды, большинство из которых было синтезировано из природных полиалкоксиаллилбензолов **1** – доступных растительных метаболитов.



Действием реагента Охиры-Бестмана **3** на альдегиды **2** получены фенилацетилены **4**. Кросс-сочетание по Соногашире между фенилацетиленами **4** и иодобензолами **5** привело к диарилацетиленам **6**. Последующая реакция Дильса-Альдера между диарилацетиленами **6** и тетразином **8** дала целевые 4,5-диарилпиридазины **9**.

## **МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ (МОКП) В КАЧЕСТВЕ ФИЛЬТРОВ ХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ SO<sub>2</sub> И H<sub>2</sub>S**

Д. А. Архипов, В. И. Исаева

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

*119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: arkipov.danil2015@gmail.com*

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) – это относительно новый класс кристаллических пористых материалов, структура которых образована ионами металлов, соединенных органическими мостиковыми лигандами. Возможные области применения: адсорбция/хранение, разделение газов и жидкостей и катализ. Перспективной областью применения МОКП является также использование их в качестве фильтров химических сенсоров (ХС).

ХС (датчики) – чувствительные устройства, реагирующие на изменение содержания химического компонента в анализируемой смеси веществ. Материалы, применяемые в данных устройствах, должны обладать высокой удельной поверхностью и адсорбционной ёмкостью, а также устойчивостью по отношению к среде, в которой используется.

Целью настоящей работы является синтез материалов МОКП на основе ионов La<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> с бензол-1,3,5-трикарбоксилатными линкерами (ВТС) для использования в качестве фильтров - компонентов электрохимического сенсора сероводорода в атмосфере жилых помещений и рабочей зоны.

Материалы МОКП синтезировали сольвотермальным методом, с заменой токсичного растворителя, N,N-диметилформамида на экологичный триэтиленгликоль (ТЭГ). La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>ВТС растворяли в ТЭГ и помещали в автоклав (130°C). После завершения реакции продукт центрифугировали и промывали водой и метанолом. Полученное кристаллическое вещество активировали в вакууме (8 ч, 150°C). Использование ТЭГ позволило сократить время реакции с 24 ч до 1 ч и повысить выход целевого продукта с 78% до 99%.

Удерживающую способность фильтра по отношению к сероводороду определяли по следующей методике. В перчаточный бокс, заполненный исследуемым газом, устанавливали ХС с фильтрами из порошка МОКП. ХС подключали к потенциостату, подавали газовую смесь исследуемого с воздухом (с=20 ppm) и регистрировали сигнал. При трёхкратном превышении величины сигнала от исследуемого газа, подачу газа останавливали и регистрировали время до момента превышения сигнала. Полученные материалы обладали высокой удерживающей способностью SO<sub>2</sub> (300-400 ppm×ч) и селективностью для разделения SO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ, проект № 075-15-2021-591.

## РАСШИРЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА ОЗОНА: ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СИСТЕМЫ O<sub>3</sub>/ROOH ДЛЯ СИНТЕЗА ТРУДНОДОСТУПНЫХ ПЕРОКСИДОВ

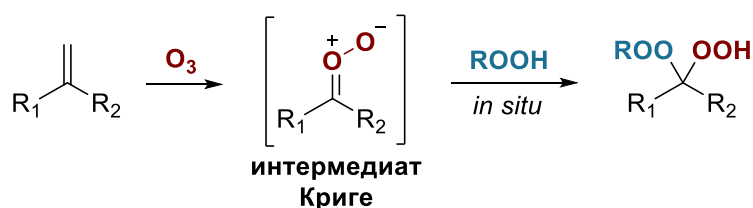
Р. А. Будехин,<sup>1,2</sup> Д. И. Фоменков,<sup>1</sup> В. А. Виль,<sup>1</sup> А. О. Терентьев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, 119991 Москва, Ленинский пр. 47.

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

Озон благодаря высокой окислительной способности в настоящее время имеет широкую область применения: от очистки воздуха и сточных вод от микроорганизмов до отбеливания бумаги и фумигации зерновых культур. Синтетический озонлиз широко используется как в научных исследованиях, так и в промышленном синтезе. Ключевой особенностью озона в химическом синтезе является его способность разрушать ненасыщенные углерод-углеродные связи даже в чрезвычайно мягких условиях. Множество методов синтеза карбонильных соединений, спиртов, ацеталей, карбоновых кислот и сложных эфиров основаны на взаимодействии озона с алкенами [1].

Однако синтетический потенциал озонлиза алкенов на сегодняшний день остается довольно ограниченным и редко выходит за рамки получения карбонильных соединений. Настоящее исследование расширяет применение данной реакции: было показано, что классический путь озонлиза алкенов может быть изменен неожиданным совместным использованием озона со вторым окислителем – гидропероксидом.



Разработанный подход позволяет обогатить молекулу двумя различными пероксидными фрагментами, открывая доступ к труднодоступным геминальным алкилпероксигидропероксидам, селективный синтез которых ранее не представлялся возможным. Данный способ позволяет использовать различные алкены и гидропероксиды в качестве субстратов.

### Список литературы:

1. Fisher T. J.; Dussault P. H. *Tetrahedron*, **2017**, 73, 4233.

## ПОЛУЧЕНИЕ ПОКРЫТИЙ НА УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКНАХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

С. И. Валиева<sup>1</sup>, Р. Ф. Галлямова<sup>2</sup>, Р. М. Ахметханов<sup>1</sup>, В. А. Докичев<sup>2</sup>, Ф. Ф. Мусин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Уфимский университет науки и технологий, 450076 Уфа, Заки Валиди 32.

<sup>2</sup>Уфимский институт химии УФИЦ РАН,

лаборатория биоорганической химии и катализа, 450054 Уфа, Проспект Октября 71.

e-mail: svetlana.valieva.2002@mail.ru

Углеродные волокна на основе полиакрилонитрила (ПАН) широко используются в качестве армирующих элементов в композитных материалах. Эффективность композитного материала в первую очередь зависит от свойств на межфазной границе волокно/матрица, поэтому в настоящее время при изготовлении металломатричных композитов на основе алюминия не удается добиться высоких свойств. Одним из способов подавления химического взаимодействия на межфазной границе, является нанесение защитного слоя на поверхность углеродного волокна. Наиболее перспективным способом нанесения покрытий является золь-гель метод. Данный метод обладает рядом преимуществ такими как обработка при низких температурах, формирование химически однородных оксидных покрытий. При этом, комбинируя два метода – золь-гель процесс и электрохимическое нанесение покрытий возможно сформировать покрытие на поверхности практически любой формы.

Методом электрохимического осаждения из золь-гель растворов были получены  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  покрытия (рис. 1). Изучалось влияние плотности тока, времени осаждения на толщину и структуру покрытий. Микроструктурные исследования поверхности углеродного волокна были изучены до и после нанесения барьерного покрытия.

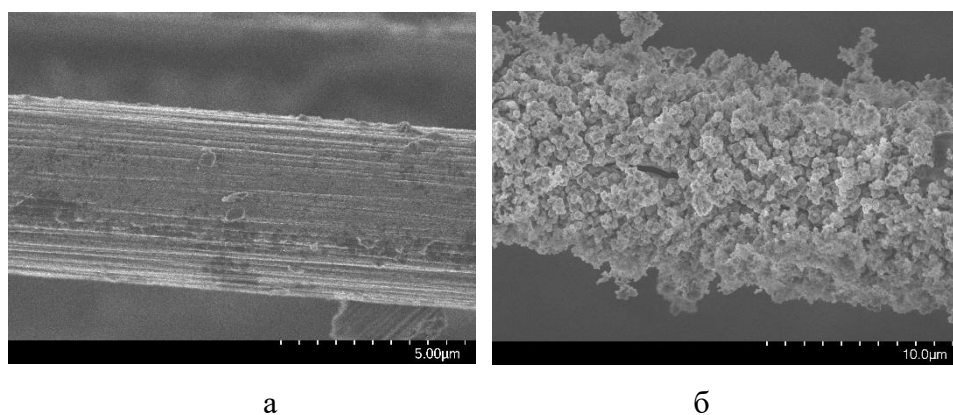


Рис. 1. СЭМ изображения углеродных волокон с покрытием: а)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; б)  $\text{SiO}_2$

# СИНТЕЗ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЕ И ПРОТИВООПУХОЛЕВАЯ АКТИВНОСТЬ 2-АРИЛМЕТИЛИДЕНТИАЗОЛО[3,2-А]ПИРИМИДИНОВ

Э. Р. Габитова<sup>1</sup>, А. С. Агарков<sup>1,2</sup>, А. А. Неведова<sup>2</sup>, А. С. Овсянников<sup>2</sup>, И. А. Литвинов<sup>2</sup>, А. Д. Волошина<sup>2</sup>, С. Е. Соловьева<sup>2</sup>, И. С. Антипин<sup>1</sup>

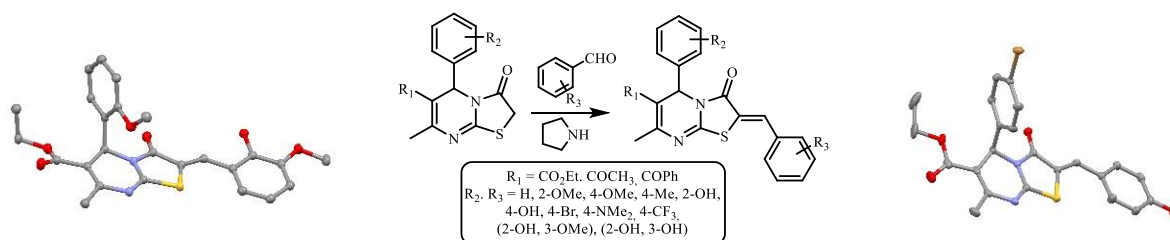
<sup>1</sup>Казанский федеральный университет, Казань, Россия

420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18. E-mail: elina81100@gmail.com

<sup>2</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия

420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8.

В настоящее время актуальным вопросом остаётся поиск новых противоопухолевых препаратов, способных сочетать в себе высокую эффективность, специфичность и низкую токсичность по отношению к здоровым клеткам. Производные тиазоло[3,2-а]пиримидина являются привлекательными объектами исследования [1]. Данная работа посвящена синтезу, изучению структуры и противоопухолевой активности производных тиазоло[3,2-а]пиримидина, содержащих 2-арилметиленовые группы (Рисунок 1). [2,3]



**Рис. 1.** Синтез 2-арилметиленовых производных тиазоло[3,2-а]пиримидина и кристаллические структуры полученных производных согласно методу РСА

Строение полученных соединений подтверждено комплексом физико-химических методов (ИК, ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C спектроскопия, ESI MS масс-спектрометрии, РСА) анализа.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной ФИЦ КазНЦ РАН для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности.

## Список литературы:

1. El-Shahat, M.; Salama, M. et al. *Mini-Rev. Med. Chem.* **2021**, *21*, 118.
2. Agarkov, A. S.; Litvinov I. A.; Gabitova, E. R.; Ovsyannikov A. S; Dorovatovskii P. V.; Shiryayev A. K.; Solovieva S. E.; Antipin I. S. *Crystals*, **2022**, *12*, 494.
3. Agarkov, A. S.; Nefedova, A. A.; Gabitova, E.R. et al. *Molecules*, **2022**, *27*, 7747.

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КОЙЕВОЙ КИСЛОТЫ

Д. Д. Гузь, В. В. Доценко

Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия, Краснодар, ул. Ставропольская, 149. E-mail: didiana2@mail.ru

Химия производных 4Н-пирана, а именно производных биологически активной койевой кислоты, привлекла внимание химиков-синтетиков возможностью разработки на ее основе мультимодальных молекул широкого спектра фармакологического действия.

Нами проводилась работа с производными койевой кислоты в нескольких направлениях (Схема 1). Так, 2-тиоксо(меркапто)пиридины **1** и соответствующие тиолаты вступают во взаимодействие с хлоркойевой кислотой **2** и 2-амино-4,8-дигидропирано[3,2-*b*]пиран-3-карбонитрилами **3** с образованием не описанных в литературе продуктов S-алкилирования **4** и **5** соответственно. Исходные соединения **3** могут быть получены двумя способами – реакцией хлоркойевой кислоты **2** с арилиденмалононитрилами, либо реакцией последних с койевой кислотой с последующей обработкой SOCl<sub>2</sub>.

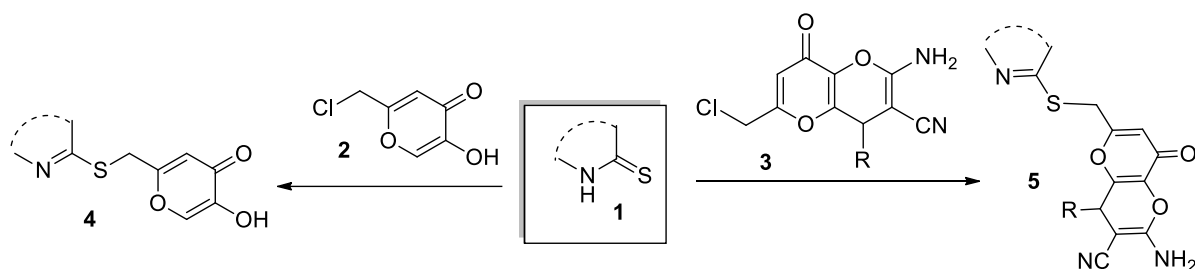


Схема 1.

Полученные соединения были охарактеризованы методами ИК-, ЯМР-спектроскопии, а также РСА (Рис. 1). Для полученных соединений были рассчитаны параметры биодоступности (ADMET), риски токсичности, а также определены вероятные белковые мишени методом молекулярного докинга. В тестах *in vitro* на активность в отношении Covid-19 соединения не показали заметного антивирусного действия.

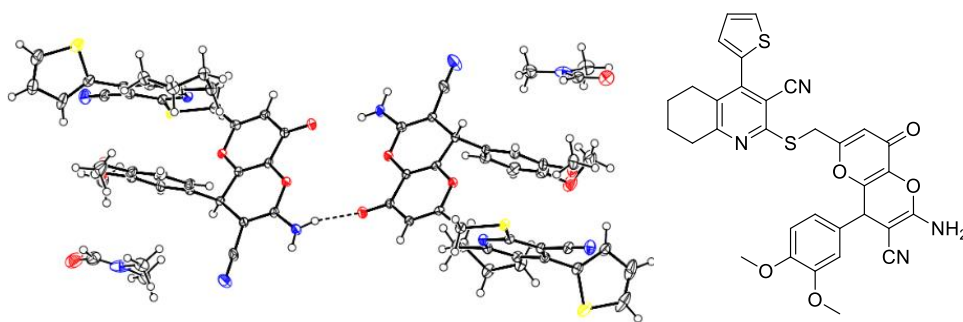


Рис. 1. Строение соединения **5a** (данные РСА)



## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ N-O СОЧЕТАНИЕ БЕНЗИЛАЗИДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФТАЛИМИД-N- ОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА

А. Дворецкий<sup>1,2</sup>, С. А. Павельев<sup>1</sup>, А. О. Терентьев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,

119991, г. Москва, Ленинский проспект д. 47

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,

125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9. E-mail: 19dv.and.99@gmail.com

Органические азиды – это доступные и реакционноспособные субстраты, которые могут выступать предшественниками многих классов органических соединений. Значительная часть известных радикальных реакций азидов протекает через образование иминоподобного радикала, который может приводить к большому числу различных продуктов [1].

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

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

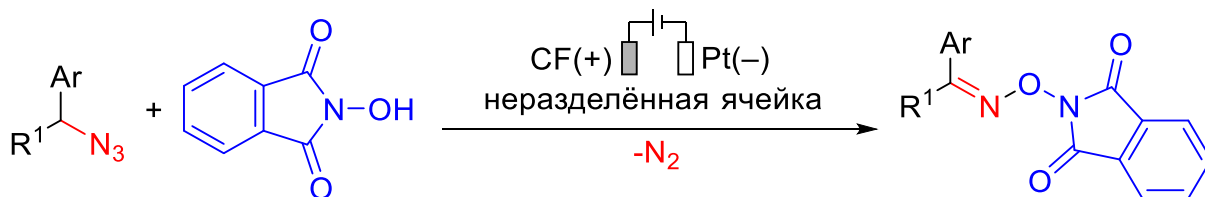


Схема 1. Реакция электрохимического N-O сочетания.

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

### Список литературы:

1. Minozzi, M.; Nanni, D.; Spagnolo, P. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7830.
2. Frontana-Uribe, B. A.; Little, R. D.; Ibanez, J. G.; Palma, A.; Vasquez-Medrano, R. *Green Chem.* **2010**, *12*, 2099.
3. Nutting, J. E.; Rafiee, M.; Stahl, S. S. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 4834.

## ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПРИРОДНОГО СОЕДИНЕНИЯ КУРКУЛИГОЗИДА

И. А. Дорошенко, Е. В. Степанова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Исследовательская школа химических и биомедицинских технологий

634050 Томск, проспект Ленина 43а. E-mail: [lad@tpu.ru](mailto:lad@tpu.ru)

*Curculigo Orchioides* (Куркулиго орхидеевидное) – это растение, находящееся на грани исчезновения, содержит в своих листьях и корнях несколько родственных соединений названных Куркулигозидами [1]. Самой многообещающей молекулой является глюкозид Куркулигозид А. Установлено, что он может являться потенциальным нейроваскулярным восстанавливающим средством при инсульте и травмах головного мозга [2], средством против остеопороза [3], может быть использован при изучении механизма болезни Паркинсона и ее предотвращения. [4]

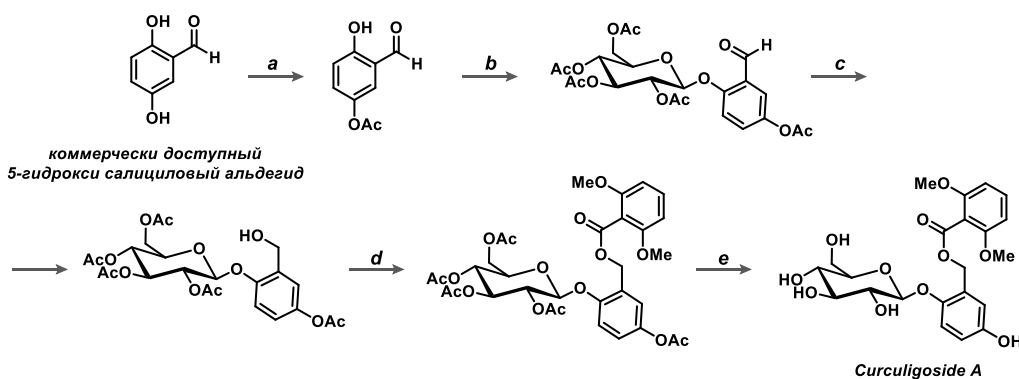


Схема синтеза молекул Куркулигозидов на примере Куркулигозида А.

- a)  $\text{Ac}_2\text{O}$ , DMAP, PhMe. b)  $\text{Ag}_2\text{O}$ , Ацетобромглюкоза, хинолин. c) MeONa, MeOH. d) 1- $\text{Ph}_3\text{P}$ ,  $\text{CBr}_4$ , EtOAc. 2- $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 2,6-диметоксibenзойная кислота, DMF. e) aq 36% HCl, EtOH,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

На данный момент, получение Куркулигозидов из растительного сырья является неэффективным и энергозатратным процессом. Так, например, из 200 кг сухого растительного сырья получают всего 700 мг Куркулигозида А. Это дает повод разработать универсальный мультиграммовый синтез, в результате которого можно получить большинство Куркулигозидов синтетическим способом с высокими выходами.

Работа поддержана грантом Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 075-03-2021-287/6.

### Список литературы:

1. Di Wu.; Han Wang. et al. *Molecules*. **2019**, 24, 21.
2. Kang, Z.; Zhu, H.; Luan, H.; Han, F. & Jiang, W. *Neuroscience* **2014**, 267, 232.
3. Qingping Shen., et al. *J. Pharm.Pharmacol.* **2013**, 65, 1005.
4. Zhou, X. J., et al. *J. Asian Nat. Prod. Res.* **2010**, 12, 399.

## РЕАКЦИИ КРОСС-ДИМЕРИЗАЦИИ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ЦИКЛОПРОПАНОВ

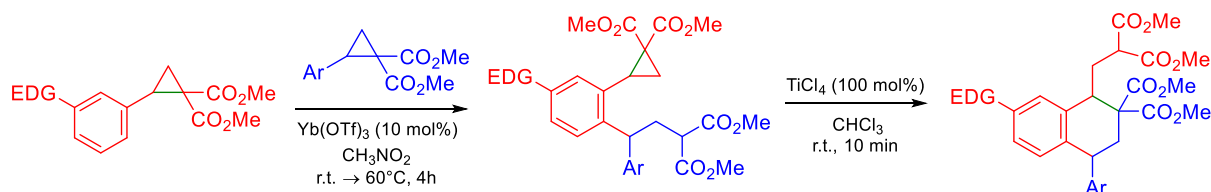
А. В. Ефремова, В. А. Щербинин, И. В. Трушков

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

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

Отличительной особенностью донорно-акцепторных (ДА) циклопропанов является их способность давать широкое разнообразие продуктов их превращений в отсутствие каких-либо партнеров, вносящих вклад в состав новых молекул в результате изомеризации, процессов расширения цикла, многочисленных направлений димеризации. В то же время попытки направленной кросс-димеризации двух разных ДА циклопропанов ограничиваются реакциями, основанными на предварительной модификации одного из циклопропанов [1,2].

Нами впервые показана принципиальная возможность осуществления прямой кросс-димеризации двух разных ДА циклопропанов. Предложенный нами подход основан на использовании различной реакционной способности ДА циклопропанов, один из которых высоко активен в реакциях раскрытия цикла (электрофильная компонента), а другой малоактивен в таких реакциях, но способен выступать в качестве нуклеофильной компоненты, что позволяет при действии мягкой кислоты Льюиса ( $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ ) селективно получать продукты алкилирования таких циклопропанов высокоэлектрофильным ДА циклопропаном («ациклические» кросс-димеры). При их обработке более сильной кислотой Льюиса ( $\text{TiCl}_4$ ) образовавшийся СН-кислотный фрагмент раскрывает оставшийся циклопропан с образованием «циклических» кросс-димеров.



- 19 примеров, 50-90%,  $dr \approx 1.4:1$ ; разделение изомеров
- селективная активация различных ДА циклопропанов
- первый пример (3+3) кросс-димеризации ДА циклопропанов
- простой катализатор

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 21-13-00395.

### Список литературы:

1. Ivanova, O.A.; Budynina, E.M.; Skvortsov, D.A.; Limoge, M.; Bakin, A.V.; Chagarovskiy, A.O.; Trushkov, I.V.; Melnikov, M.Y. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 11482.
2. Novikov, R.A., Tarasova, A.V., Korolev, V.A., Timofeev, V.P., Tomilov, Y.V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3187.

## ДИЗАЙН НОВЫХ ИНГИБИТОРОВ ГЛУТАМИНИЛЦИКЛАЗЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ ВОЗМУЩЕНИЯ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ

В. В. Жеребцова<sup>1</sup>, А. В. Бурденкова<sup>1</sup>, Я. В. Тимофеев<sup>1</sup>, Э. Р. Гандалипов<sup>2</sup>, Ф. Н. Новиков<sup>1</sup>

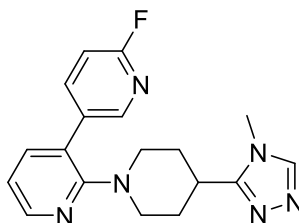
<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: [valeriazerebcova00@gmail.com](mailto:valeriazerebcova00@gmail.com)

<sup>2</sup>Лаборатория химии растворов и передовых технологий материалов, Университет

ИТМО, ул. Ломоносова, 9, 191002, Санкт-Петербург, Российская Федерация

Многие воспалительные заболевания связаны с избыточным хемотаксисом клеток иммунной системы. Ключевую роль в этом процессе играют хемокины – регуляторные белки, стимулирующие передвижение моноцитов к месту воспаления. Ферменты глутаминилциклазы (QRCT) катализируют пироглутаминирование N-концевого остатка моноцитарных хемотрактантных белков (MCP), фракталкина и ряда других белков. Ингибирование QRCT подавляет посттрансляционную модификацию хемокинов, и таким образом, снижает хемотаксис клеток иммунной системы к месту воспаления. В различных животных моделях было показано, что подавление активности глутаминилциклазы может быть перспективной стратегией для лечения ряда хронических воспалительных заболеваний, таких как бронхиальная астма, неалкогольная жировая болезнь печени и диабетическая нефропатия.



SEN177

Использование вычислительного протокола, основанного методах возмущения свободной энергии, позволило оценить активность известного ингибитора глутаминилциклазы (SEN177), а также ряда новых его аналогов. В результате было показано, что заместители фтор-пиридинового цикла играют существенную роль в связывании данных соединений с ферментом. Результаты моделирования были подтверждены в ходе ферментативного эксперимента. Функциональная активность соединений была показана в модели ЛПС-индуцированного хемотаксиса моноцитов в дозозависимом режиме. В результате применения методов возмущения свободной энергии были получены относительные энергии связывания исследуемых соединений.

# НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ПРОИЗВОДНЫХ 4-АРОИЛ-6*H*-ПИРРОЛО[1,2-*A*][1,4]БЕНЗОДИАЗЕПИНОВ И 9*H*-ДИПИРРОЛО[1,2-*A*:2',1'-*C*][1,4]БЕНЗОДИАЗЕПИНОВ

А. Д. Зиновьева, Т. Н. Борисова

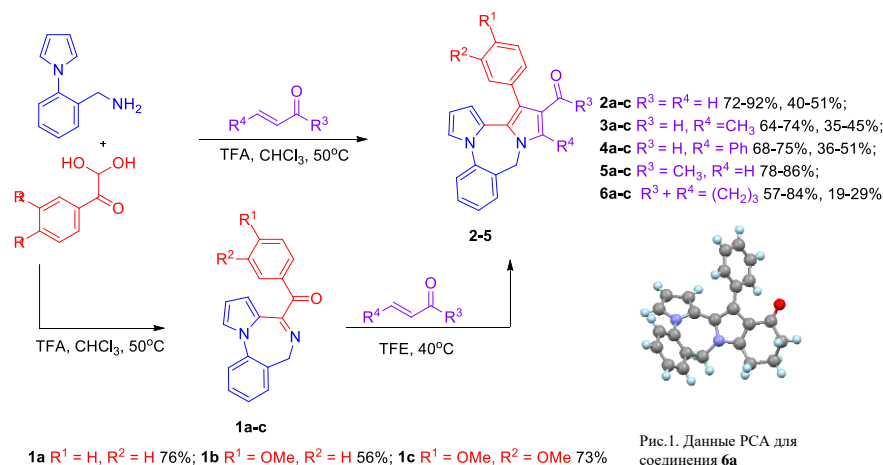
Российский университет дружбы народов

117198 Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6. E-mail: anna.zinovieva96@gmail.com

Получение мультиконденсированной гетероциклической системы - дипирроло[1,2-*a*:2',1'-*c*][1,4]бензодиазепин из простых предшественников, безусловно, является интересной и актуальной задачей тонкого органического синтеза.

Для этого был разработан новый подход к синтезу 4-ароил-6*H*-пирроло[1,2-*a*][1,4]бензодиазепинов **1a-c** одnoreакторным методом из 1-(2-аминометилфенил)пиррола и замещенных арилглиоксаль моногидратов в присутствии трифторуксусной кислоты в хлороформе при 50°C. Далее были изучены домино-реакции соединений **1a-c** с участием непредельных альдегидов и кетонов с целью получения производных дипирроло[1,2-*a*:2',1'-*c*][1,4]бензодиазепинов **2-6**. Превращения проводились в трифторэтаноле при 40°C, аналогично ранее описанным для индолизиноиндолов [1].

Кроме этого, была опробована многокомпонентная домино-реакция, приводящая к синтезу соединений **2-6** непосредственно из амина, арилглиоксаль моногидратов и алкенов.



Таким образом, разработан метод получения пирроло[1,2-*a*][1,4]бензодиазепинов и дипирроло[1,2-*a*:2',1'-*c*][1,4]бензодиазепинов из простых предшественников, для соединения **3a** отмечена антибактериальная активность при первичном биологическом скрининге.

## Список литературы:

- Zinoveva, A. D.; Borisova, T. N.; Titov, A. A.; Ilyushenkova, V. V.; Rybakov, V. B.; Sorokina, E. A.; Varlamov, A. V.; Voskressensky, L. G. *Synth. Commun.* **2022**, 52, 2311.

## СИНТЕЗ МЕТИЛ [1,2,5]ХАЛЬКОГЕНОДИАЗОЛО[3,4-Ь]ПИРИДИН-6-КАРБОКСИЛАТОВ И ИХ ДЕАРОМАТИЗАЦИЯ

В. В. Иванова<sup>1,2</sup>, М. А. Бастраков<sup>1</sup>, А. М. Старосотников<sup>1</sup>

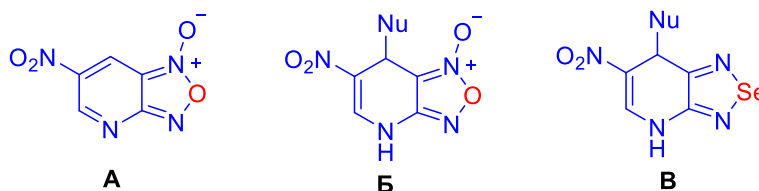
<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47

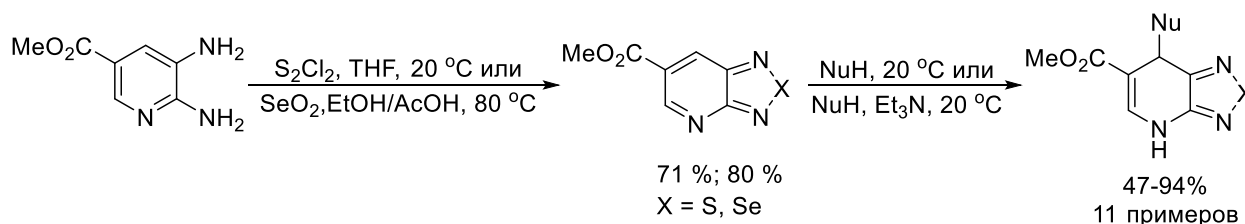
<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

125047 Москва, Миусская площадь, д. 9. E-mail: ivvctr11@gmail.com

Азагетероциклы играют важнейшую роль в органическом синтезе и медицинской химии, что связано с наличием множества видов биологической активности у данного класса соединений. Среди прочих особое значение имеют конденсированные диазолы, исследуемые как молекулы, имеющие анти-ВИЧ активность [1,2]. Примером азагетероцикла-ингибитора ВИЧ-1 двойного действия является 6-нитро-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-Ь]пиридин N-оксид **A**. Известно также, что деароматизованные 1,4-аддукты **B**, **B** диазолопиридинов также проявляют ингибирующее действие на интегразу ВИЧ-1.



Целью настоящей работы является синтез метил [1,2,5]халькогенодиазоло[3,4-Ь]пиридин-6-карбоксилатов, а также их деароматизация. Полученные таким образом соединения являются структурными аналогами диазолов **A**, **B**, **B** и представляют интерес как ингибиторы ферментов ВИЧ. В качестве доступного и удобного предшественника в синтезе тиа- и селенадиазоло[3,4-Ь]пиридинов был выбран метил 5,6-диаминоникотинат. Мы обнаружили, что получившиеся из него π-дефицитные тиадiazол и селенадiazол, аннелированные с замещенным пиридином, присоединяют к пиридиновому ядру различные C-нуклеофилы. При этом происходит деароматизация с образованием 1,4-аддуктов.



### Список литературы:

1. Korolev, S. P.; Pustovarova, M. A. [et al.]. *Biomed. Chem.* **2017**, 11, 286.
2. Korolev, S. P.; Kondrashina, O. V. [et al.]. *Acta Naturae.* **2013**, 5, 63.

## АВТОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ИМИНОВ В СРЕДЕ СК-CO<sub>2</sub>

Р. Е. Иванов,<sup>2</sup> В. Г. Меркулов,<sup>1,2</sup> Е. А. Иванова,<sup>1,2</sup> М. Н. Жарков,<sup>2</sup> И. В. Кучуров,<sup>2</sup>  
С. Г. Злотин.<sup>2</sup>

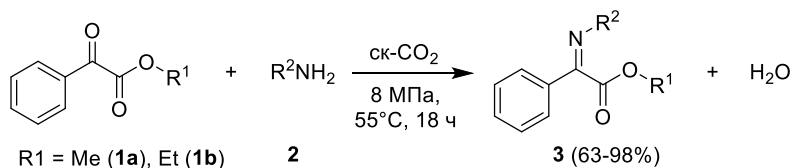
<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

<sup>2</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: elizaveta.an.ivanova@gmail.com

Предложен экологичный метод синтеза кетиминов конденсацией аминов с карбонильными соединениями в среде сверхкритического диоксида углерода (ск-CO<sub>2</sub>).

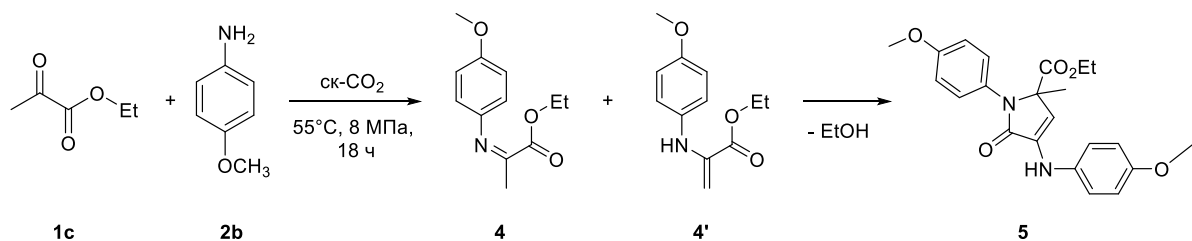
Изучено взаимодействие ароматического α-кетозфира **1a** с *n*-аниридином (**2b**) в ск-CO<sub>2</sub>. Оптимальным является проведение реакции в течение 18 часов при T = 55°C, P = 8 МПа, что приводит к образованию соответствующего кетимина **3** в виде кристаллов, не требующих дополнительной очистки, с выходом 93% (Схема 1). Показано, что в предложенную реакцию с кетозфиром **1b** вступают производные анилина, содержащие донорные или акцепторные заместители в пара положении ароматического кольца, а также фенил- и бензоилгидразин (Схема 1).



R2 = Ph; 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; PhNH; BzNH

**Схема 1.** Образование кетиминов в среде ск-CO<sub>2</sub>

При взаимодействии кетозфира **1c** с *p*-аниридином (**2b**) образуется кетимин **4**, который самопроизвольно димеризуется с образованием пятичленного цикла **5** с выходом 88% (Схема 2). Процесс является автокаталитическим: вода, выделяемая при конденсации, взаимодействует с CO<sub>2</sub>, образуя угольную кислоту, ускоряющую реакцию.



**Схема 2.** Образование соединения **5**, содержащего фрагмент пирролона

Разработанный с применением ск-CO<sub>2</sub> в качестве реакционной среды метод синтеза иминов позволяет с высоким выходом, в мягких условиях и без использования катализаторов получать целевые продукты различного строения.

## СИНТЕЗ ГЕКСААРАБИНОФУРАНОЗИДА, СОДЕРЖАЩЕГО 4-(2-ХЛОРЭТОКСИ)ФЕНИЛЬНЫЙ АГЛИКОН, РОДСТВЕННОГО КОНЦЕВОМУ УЧАСТКУ ПОЛИСАХАРИДОВ МИКОБАКТЕРИЙ

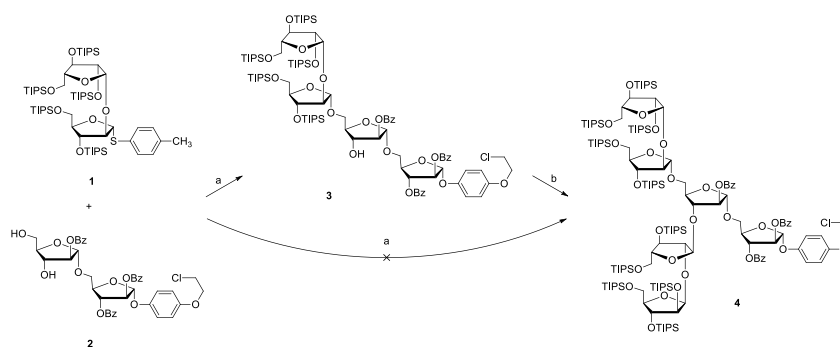
М. Ю. Карпенко, П. И. Абронина, Н. Н. Малышева, А. И. Зинин, Л. О. Кононов

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Разработка новых подходов к синтезу арабинофуранозидов, родственных терминальным фрагментам арабиановой области арабиногалактана и липоарабиноманнана — главных полисахаридов клеточной стенки микобактерий, является актуальной задачей в связи с необходимостью создания новых противотуберкулезных диагностикумов и изучения путей биосинтеза полисахаридов *Mycobacterium tuberculosis* [1].

Целью данной работы является получение гексаарабинофуранозида **4** с 4-(2-хлорэтоксифенильным (СЕР) агликоном для дальнейшего создания неогликоконъюгатов.



**Схема 1. Реагенты и условия:** *a.* NIS, AgOTf, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, –30 °С, 30 мин, **3** (80%). *b.* **1**, NIS, TfOH, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, –30 °С, 30 мин, **4** (79%). TIPS = *i*-Pr<sub>3</sub>Si, Bz = PhCO.

В ходе исследования было показано, что гликозилирование дисахарида **2** в виде СЕР-гликозида при промотировании NIS/AgOTf с использованием *n*-толил-тиоарабинофуранозида Ara-β-(1→2)-Ara **1** привело к тетрасахариду **3** с выходом 80%. При дальнейшем гликозилировании тетрасахарида **3** тем же самым гликозил донором **1** при промотировании NIS/TfOH с выходом 79% получен защищенный гексаарабинофуранозид **4**, содержащий десять TIPS групп.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-20164).

### Список литературы:

1. Abronina, P.I.; Podvalnyy, N.M.; Kononov L.O. *Russ. Chem. Bull.* **2022**, *71*, 6.



## НОВЫЕ СМЕШАННОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РТ(II) В РЕАКЦИЯХ ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЯ АЛКИНОВ

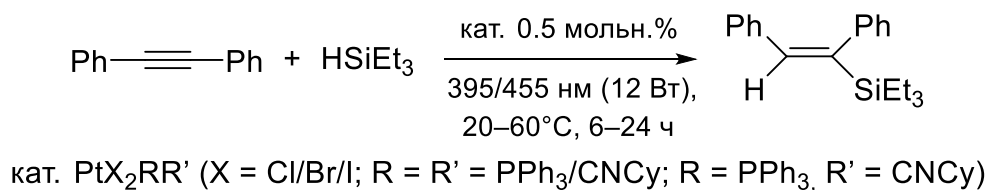
А.А. Карчевский, С.А. Каткова

*Санкт-Петербургский государственный университет*

198504 Санкт-Петербург, Университетский просп. 26. E-mail: [andrkarcheuski@gmail.com](mailto:andrkarcheuski@gmail.com)

В последние десятилетия быстро развивается один из самых мощных методов получения кремнийорганических соединений – гидросилилирование, представляющее собой прямой и «атомэкономичный» способ внедрения силанов в непредельные органические молекулы. К тому же практическая значимость реакции привело к постоянному совершенствованию подходов к синтезу [1]. Так, одним из современных подходов является проведение реакции при участии платиновых каталитических систем в условиях фотокатализа. Фотокатализ позволяет быстро, экономно и эффективно генерировать каталитически активные частицы при облучении УФ или видимым светом [2]. Исследование подобных каталитических систем и процессов внутри них актуально, поскольку позволяет достигнуть наилучшего результата в прикладном гидросилилировании.

В работе синтезирована серия новых смешаннолигандных фосфинизоцианидных комплексов  $PtX_2RR'$  ( $X = Cl/Br/I$ ;  $R = PPh_3$ ;  $R' = CNCy$ ). Полученные комплексы апробированы в качестве катализаторов реакции гидросилилирования дифенилацетилена триэтилсиланом и сравнены с комплексами  $PtX_2R_2$  ( $X = Cl/Br/I$ ;  $R = PPh_3/CNCy$ ). Выявлено, что в условиях освещения мягким УФ (395 нм) или синим светом (455 нм) преимущественно образуется (*E*)-(1,2-дифенилвинил)триэтилсилан с выходами до 70–90%.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (22-23-00621). Исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества».

### Список литературы:

1. Marciniak B. Hydrosilylation: A Comprehensive Review on Recent Advances. **2008**, 408.
2. Gee, J.; et al. *Chem. Commun.* **2018**, 54, 68, 9450.

## СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ 11-ВОЛЬФРАМОДИКОБАЛЬТАТА АММОНИЯ И ТЕТРАПИРРОЛОВ

Е. В. Китушина<sup>1,2</sup>, А. В. Орешкина<sup>2</sup>, А. В. Лобанов<sup>1,2</sup>

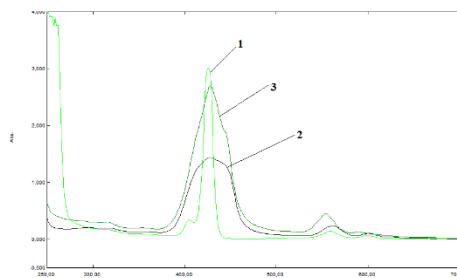
<sup>1</sup>ФГБУН Институт биохимической физики имени Н.М. Эмануэля РАН

119334, Москва, ул. Косыгина, д. 4;

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Московский педагогический государственный университет»

119991, Москва, ул. М. Пироговская, дом 1/1. E-mail:ekat\_kit@mail.ru

Спектроскопия порфиринов и их комплексов с металлами благодаря их широкому распространению в природе представляет собой актуальный раздел химической физики тетрапиррольных соединений (ТС) [1]. Присутствие в составе молекул порфиринов и их металлокомплексов ряда фрагментов для взаимодействия и связывания, таких как неподеленные электронные пары гетероатомов, электронные вакансии центрального катиона металла, функциональные группы периферических заместителей, предоставляют широкие возможности для образования гибридных структур с участием других молекул, например, гетерополисоединений. Гетерополисоединения (ГПС) представляют собой класс неорганических кислот и их солей, содержащих десятки атомов кислорода, а также атомы переходных металлов.



**Рис.1.** Электронные спектры поглощения ГПС и порфиринов: спектры ZnТФР (10<sup>-5</sup> моль/л) в ДМФА (1), ZnТФП (10<sup>-5</sup> моль/л) в системе вода-ДМФА в соотношении 1:1 (2), ZnТФП и ГПС в системе вода-ДМФА в соотношении 1:1 (3).

Сравнение спектров индивидуальных соединений и их смесей с концентрацией 10<sup>-5</sup> моль/л показывает, что совместное нахождение в растворе органического и неорганического компонентов приводит к образованию гибридных структур. Так, в электронных спектрах поглощения смеси порфирина и ГПС в воде появляется новая полоса, не характерная для индивидуальных порфиринов (рис. 1).

### Список литературы:

1. G. J. Fowler, R. Devonshire. *J. Photochem. Photobiol. B*, **1992**, 14, 177.

## НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДИЗАМЕЩЕННЫХ-1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ТИОНОВ БЕЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТИОИЗОЦИАНАТОВ

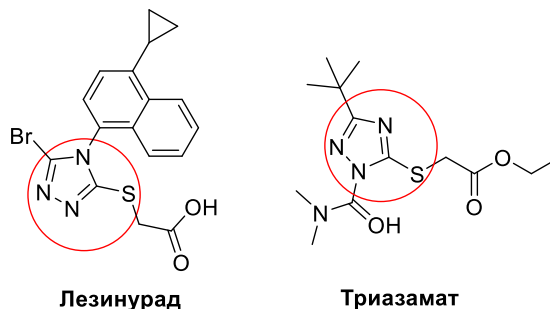
А. И. Климонов, Г. В. Цаплин, С. В. Попков

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

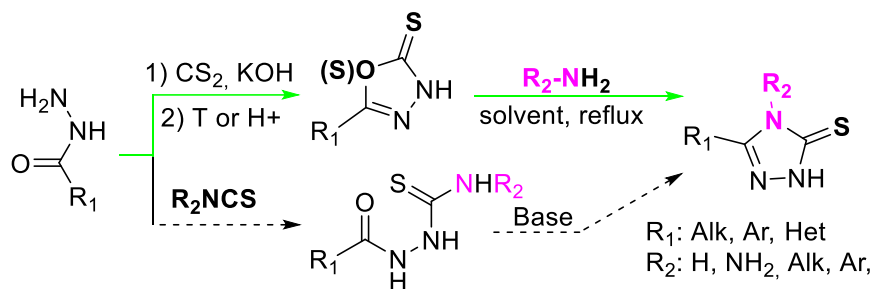
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д.20

E-mail: anton201370@yandex.ru

Производные 1,2,4-триазола занимают особое место в современной медицинской химии, а также обладают различной биологической активностью [1,2]. Они часто входят в состав действующих веществ современных лекарственных препаратов, так, например, на основе 1,2,4-триазол-3-тиона был создан современный эффективный препарат *лезинурад*, являющийся ингибитором переносчика мочевой кислоты (URAT1), который применяется при лечении гиперурикемии, связанной с подагрой. Также среди производных 1,2,4-триазола на рынке представлен *триазамат*, инсектицид, используемый для борьбы с тлей.



Нами был разработан новый способ получения дизамещенных-1,2,4-триазол-3-тионов без использования тиоизоцианатов по реакции типа ANRORC из соответствующих 5-замещенных-1,3,4-окса- и 1,3,4-тиадиазол-2-тионов с N-нуклеофилами различной силы. Этот подход позволяет существенно расширить ряд получаемых дизамещенных-1,2,4-триазол-3-тионов с потенциальной биологической активностью, а также исключает необходимость в синтезе N,N'-дизамещенных тиосемикаридов с использованием тиоизоцианатов.



### Список литературы:

1. Danagulyan G. G. *Chem.Heterocycl. Compd.* **2005**, *41*, 1205.
2. Tsaplin G. V., Popkov S. V. *Russ. J. Org. Chem.* **2022**, *58*, 1.

## НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 2,3-ДИЗАМЕЩЕННЫХ 2,3-ДИГИДРОТИАЗОЛО[3,2-*a*]ПИРИМИДИНОВ

А.А. Кожихов<sup>1</sup>, А.С. Агарков<sup>1,2</sup>, А.А. Нефедова<sup>2</sup>, А.С. Овсянников<sup>2</sup>, Д.Р. Исламов<sup>1,2</sup>, И.А. Литвинов<sup>2</sup>, С.Е. Соловьева<sup>1,2</sup>, И.С. Антипин<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия  
420008 Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18.

<sup>2</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ «Казанский научный центр Российской академии наук», Казань, Россия

420029 Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8.

E-mail: andreykozhikhov2000@gmail.com

Химия гетероциклических соединений - одно из важнейших направлений органической химии. К подобным структурам относятся производные 5*H*-тиазоло[3,2-*a*]пиримидинов, модификации которых в литературе основаны лишь на взаимодействии с достаточно сильными нуклеофильными реагентами (*СН*-кислотами и циклическими дисульфидами) [1]. При этом сведения о реакционной способности с *O*-нуклеофилами отсутствуют. Поэтому был применен один из эффективных нетрадиционных методов активации - микроволновое облучение, что позволило значительно сократить время реакций и повысить их выходы [2].

Данная работа посвящена получению новых 2-арилметиленовых производных тиазоло[3,2-*a*]пиримидина, а также их взаимодействию с метиловым спиртом в присутствии пиридина в условиях микроволновой активации [3].

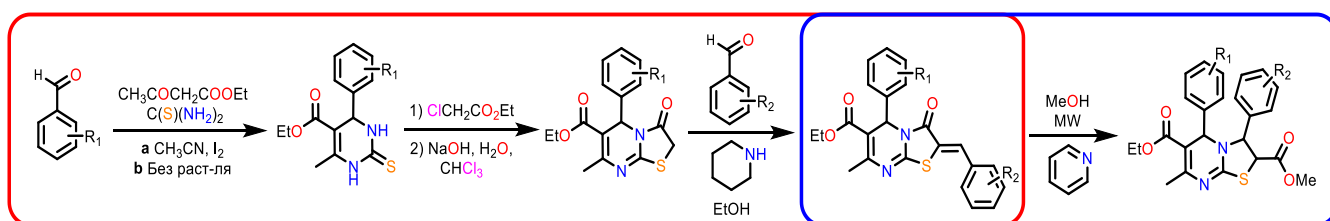


Рис. 1. Стратегия синтеза целевых тиазоло[3,2-*a*]пиримидинов.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной ФИЦ КазНЦ РАН для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности.

### Список литературы:

1. Nagarajiah, H.M.; Khazi, I.A.; Begum, N.S. *J. Chem. Sci.* **2015**, *127*, 467.
2. Fairsoo, J.; Saranya, S.; Radhika S. et al. *ChemistrySelect.* **2020**, *5*, 5180.
3. Агарков, А.С.; Кожихов, А.А. и др. *Докл. АН.* **2022**, *505*, 50.

## ОПТИМИЗАЦИЯ РЕАКЦИИ БАХВАЛЬДА-ХАРТВИГА С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ТОКСИЧНОСТИ ЕЕ КОМПОНЕНТОВ

А.Э. Колесников, К.С. Егорова, В.П. Анаников

<sup>1</sup>ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,

119991 Москва, Ленинский пр-кт, 47. E-mail: [a.kolesnikov@ioc.ac.ru](mailto:a.kolesnikov@ioc.ac.ru)

Недавно мы разработали новый подход к оценке потенциальной опасности химических процессов для окружающей среды и человека при помощи биопрофилей (биострипов) реакций. Биопрофили позволяют оценить «общую цитотоксичность» химической реакции с использованием значений полумаксимальных цитотоксических концентраций (CC<sub>50</sub>) различных ее компонентов [1]. Эффективность этого подхода была продемонстрирована для хорошо известных химических реакций, таких как реакция Сузуки, реакции Фриделя-Крафтса и Хека [2].

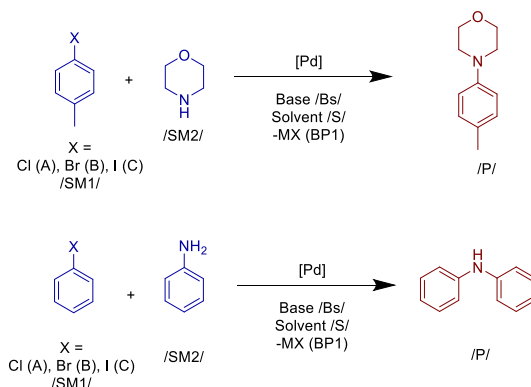


Рис 1. Модельные реакции, охарактеризованные в данной работе.

В данной работе представлены результаты оптимизации реакции Бахвальда-Хартвига с точки зрения токсичности ее компонентов с помощью биострипов и сопутствующих метрик. Мы рассмотрели более 100 путей получения 4-(*n*-толил)морфолина и дифениламина. Цитотоксичность химических веществ была изучена с использованием теста MTS на клеточной линии НЕК293Т. Полученные результаты будут способствовать разработке более безопасных и эффективных методов синтеза востребованных структурных мотивов.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда (грант 21-13-00049).

### Список литературы:

1. Egorova, K. S.; Galushko, A.S.; Ananikov, V. P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 22296.
2. Pentsak, E. O.; Dzhemileva, L. U.; D'yakonov, V. A.; Shaydullin, R. R.; Galushko, A. S.; Egorova, K. S.; Ananikov, V. P. *J. Organomet. Chem.* **2022**, *965*, 122319.

## НЕОБЫЧНЫЙ ПРОЦЕСС УДАЛЕННОЙ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ С УЧАСТИЕМ ГИДРОПЕРОКСИДОВ

О. А. Комарова,<sup>1,2</sup> Д. И. Фоменков,<sup>1</sup> О. М. Мулина,<sup>1</sup> А. О. Терентьев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, 119991, Ленинский просп. 47

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047,  
Миусская площадь, д. 9., Москва. E-mail: okomarova802@yandex.ru

Комплексы никеля служат высокоэффективными катализаторами в классических реакциях сочетания, однако их применение в процессах с участием органических пероксидов упомянуто лишь в нескольких публикациях [1]. Реакции гидропероксидов в присутствии комплексов никеля — нетипичный процесс: для таких превращений гораздо чаще применяются соединения меди и железа.

Органические гидропероксиды в результате разрыва связей О-О и О-Н образуют реакционноспособные радикалы, обладающие огромным синтетическим потенциалом [2]. Перегруппировки алкоксильных радикалов, прекурсорами которых являются органические пероксиды, перспективны для разработки на их основе методов синтеза удаленно функционализированных и полифункциональных соединений.



Серасодержащие соединения широко востребованы в сельском хозяйстве, медицинской химии и других отраслях промышленности. Поиск эффективных методов синтеза полифункциональных серасодержащих органических соединений является очень актуальным в настоящее время.

В настоящей работе нами обнаружена уникальная реакция между органическими гидропероксидами и серасодержащими комплексами никеля, приводящая к образованию продукта C-S сочетания. На основе обнаруженного процесса разработан метод синтеза удаленно функционализированных сложных эфиров.

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

### Список литературы:

1. Sankaralingam M.; Balamurugan M.; Palaniandavar M. *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *403*, 213085.
2. Murakami M.; Ishida N. *Chem. Lett.* **2017**, *46*, 1692.

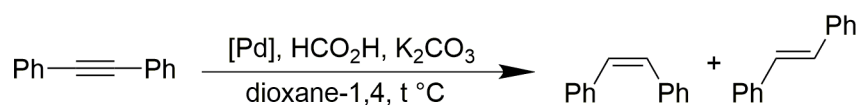
## РЕАЛИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ТРАНСФЕРНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЛКИНОВ В ПРОТОЧНЫХ СИСТЕМАХ FFF-РЕАКТОРОВ

В. А. Корабельникова, Е. Г. Гордеев, В. П. Анаников

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

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

Возможности 3D-печати для быстрого изготовления изделий сложной формы очень востребованы в химических приложениях, поскольку позволяют за короткий срок конструировать лабораторные химические установки, в частности, системы проточных реакторов с криволинейной геометрией внутренних каналов [1,2]. Химия в потоке продолжает привлекать внимание как методология повышения эффективности химического синтеза. Использование проточных реакторов может обеспечить высокую управляемость химического синтеза, предоставляя удобные средства для управления процессом в непрерывном режиме, что дает возможность получать продукты с высоким выходом и селективностью по сравнению с периодическим процессом. Кроме этого, проточные реакторы удобны для масштабирования и автоматизации химического синтеза, создания модульных систем с использованием модулей различной функциональности.



**Схема 1.** Каталитическое гидрирование дифенилацетилена.

Для реакции каталитического гидрирования дифенилацетилена в данной работе проведены испытания химических реакторов, изготовленных методом наплавления термопластичных материалов (FFF) из полиамида-6, наполненного углеродом, и полипропилена, наполненного стекловолокном. Процесс гидрирования был реализован в периодическом и в проточном режимах (Схема 1). FFF-реакторы показали высокую эффективность в данном процессе, так как была достигнута высокая конверсия как в периодическом режиме, так и в непрерывном режиме за короткое время с использованием небольшого количества палладиевого катализатора [3]. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Научной Школы НШ- 5199.2022.1.3.

### Список литературы:

1. Erokhin, K.; Gordeev, E.; Samoylenko, D.; Rodygin, K.; Ananikov, V. *Int. J. Mol. Sci.* **2021**, 22, 9919.
2. Gordeev, E.; Erokhin, K.; Kobelev, A.; Burykina, J.; Novikov, P.; Ananikov, V. *Sci. Rep.* **2022**, 12, 3780.
3. Korabelnikova, V.; Gordeev, E.; Ananikov, V. *React. Chem. Eng.* **2023**.

## ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ АЛКИНОВ К СИЛИЛЕНУ С РЕДОКС-АКТИВНЫМ DPP-BIAN ЛИГАНДОМ (DPP-BIAN= 1,2-БИС[(2,6-ДИИЗОПРОПИЛФЕНИЛ)ИМИНО]АЦЕНАФТЕН)

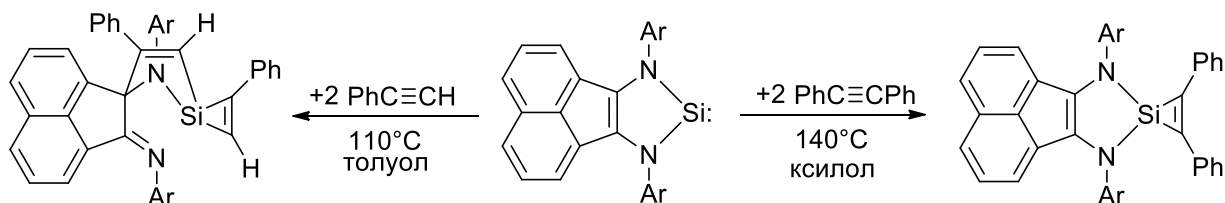
А. А. Крюченкова, В. А. Додонов, И. Л. Федюшкин

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки*

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

*603950 Нижний Новгород, ул. Тropicина 49. E-mail: dodonov@iomc.ras.ru*

Силилены – реакционноспособные соединения за счет наличия атома кремния в низкой степени окисления 2+. Активация алкинов переходными металлами в низком состоянии окисления играет большую роль в гомогенном катализе, особенно в процессах гидрирования, гидроформилирования, олигомеризации и окисления (вакер-процесс). Силилены, наподобие переходных металлов, способны к реакциям активации одинарных и кратных связей.[1] Основной подход нашей группы заключается в использовании редокс-активного лиганда dpp-bian (dpp-bian = 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен), который может стабилизировать элементы в низких степенях окисления за счет объёмных заместителей, а с другой стороны может включать их в сопряжённую диазидиновую систему.[2]



Реакция с двумя эквивалентами PhCCPh в ксилоле с [(dpp-bian)Si] приводит к образованию продукта [1+2] циклоприсоединения. В то же время, реакция с двумя эквивалентами фенилацетилена даёт бис-циклоаддукт. Предположительно реакция протекает в две стадии: на первой стадии происходит [1+2] присоединение субстрата на кремний наподобие предыдущей реакции, на второй стадии в реакцию [4+2] циклоприсоединения вступает лиганд.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 21-73-20153.

### Список литературы:

1. Nesterov, V.; Reiter, D.; Bag, P.; Frisch, P.; Holzner, R.; Porzelt, A.; Inoue, S. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9678.
2. Dodonov, V. A.; Kushnerova, O. A.; Razborov, D. A.; Baranov, E. V.; Ulivanova, E. A.; Lukoyanov, A. N.; Fedushkin, I. L. *Rus. Chem. Bull.* **2022**, *71*, 322.



## СИНТЕЗ НОВОГО ТИПА НИТРОКСИЛОВ С АДАМАНТИЛЬНЫМИ И ТРИАЗААДАМАНТИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Е. Н. Кудрявцева,<sup>1</sup> А. А. Корлюков,<sup>2</sup> Е. В. Третьяков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,

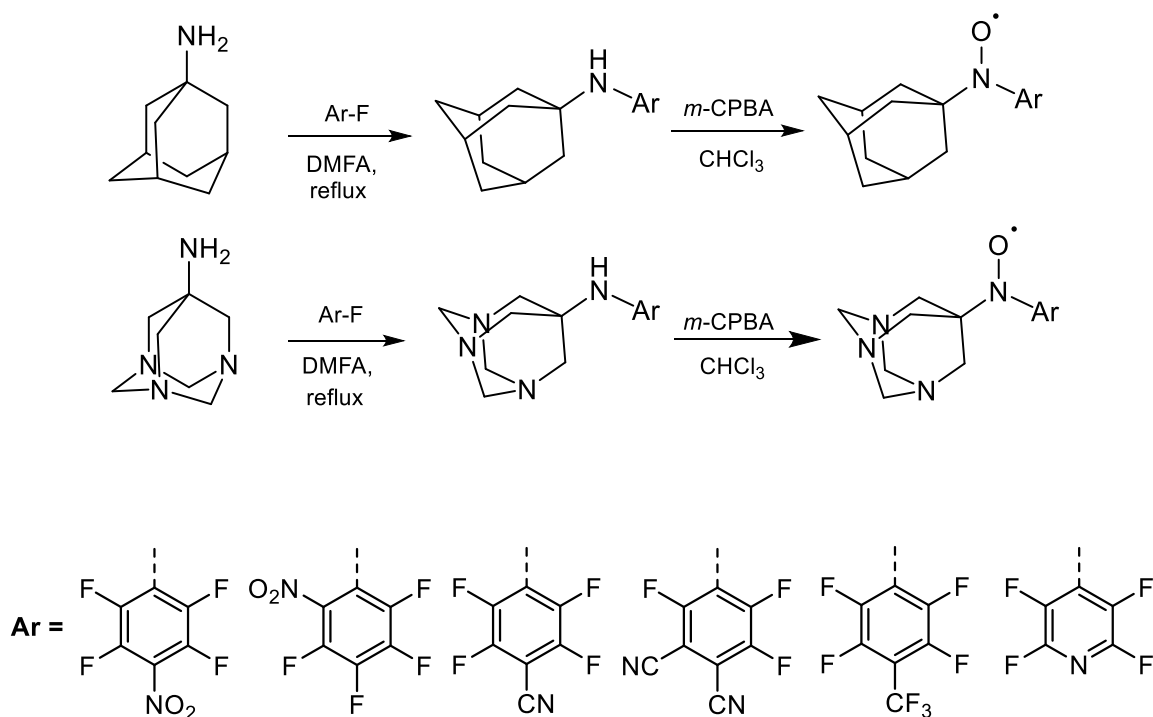
119991 Москва, Ленинский проспект, д. 47

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

E-mail: kudryavtzeva.catya@ioc.ac.ru

Молекулярный дизайн органических парамагнетиков активно используется в различных областях: создания магнетиков на молекулярной основе, магнитно-активных проводников, контрастных и визуализирующих реагентов в медицине. Одним из перспективных направлений исследований в данной области служит разработка способов получения фторированных нитроксильных радикалов, несущих каркасные заместители.

В ходе настоящего исследования разработан способ получения новых нитроксидов, замещенных полифторированными ароматическими заместителями и адамантильными или триазаадамантильными группами. Синтез нитроксидов был осуществлен путем взаимодействия 1-аминоадамантана или 7-амино-(1s,3s,5s)-1,3,5-триазаадамантана с полифторированными ароматическими соединениями с последующим окислением продуктов аминдефторирования.





## **ОПТИМАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА МЕДЬ-ЦИНК-АЛЮМИНИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАНОЛА**

*А. А. Курникова, О. Ф. Ржаницына, Р. Н. Румянцев, М. Е. Карапапас  
Ивановский государственный химико-технологический университет,  
153000, Иваново, Шереметевский просп., 7., Email: [326813@bk.ru](mailto:326813@bk.ru)*

Процесс получения метанола основан на каталитической конверсии углеводов природного газа с водяным паром. Именно с метанола начинается большой ряд продуктов органической химии. Он является сырьем при производстве формальдегида, карбамидоформальдегидного концентрата и смол, полиамида, муравьиной и уксусной кислоты. На основе метанола производятся антидетонационные присадки к бензинам. Метанол используется в производстве протеина, ядохимикатов и многих других важных продуктов.

Важную роль в производстве метанола играют катализаторы. В зависимости от условий протекания процесса для промышленного синтеза метанола могут использоваться цинк-хромовые или медь-цинк-алюминиевые катализаторы. В последнее время в технологии приготовления катализаторов находят применение механохимические методы синтеза. Роль механохимической активации заключается в увеличении глубины взаимодействия компонентов и увеличении скорости проходящих на стадии синтеза процессов.

Целью работы является исследование влияния используемых прекурсоров на механохимический синтез катализаторов для процесса получения метанола.

Для исследования взаимодействий, протекающих на стадии синтеза, использовали методы рентгенофазового, рентгеноструктурного и синхронного термического анализа, электронной сканирующей микроскопии, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота по методу БЭТ, термопрограммированного восстановления и термопрограммированной десорбции CO<sub>2</sub>. Полученные обобщенные результаты позволили сделать вывод о влиянии прекурсоров на формирование активного компонента CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов и их физико-химические свойства. Результаты, полученные в работе, будут применяться для совершенствования технологий производства каталитических систем для процесса синтеза метанола в крупнотоннажном объеме.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда №21-73-10210, <https://rscf.ru/project/21-73-10210/>.

# РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СИАЛИЛХЛОРИДА С КАРБОКСИЛЬНОЙ ГРУППОЙ В РЕАКЦИЯХ СО СПИРТАМИ БЕЗ ПРОМОТОРА

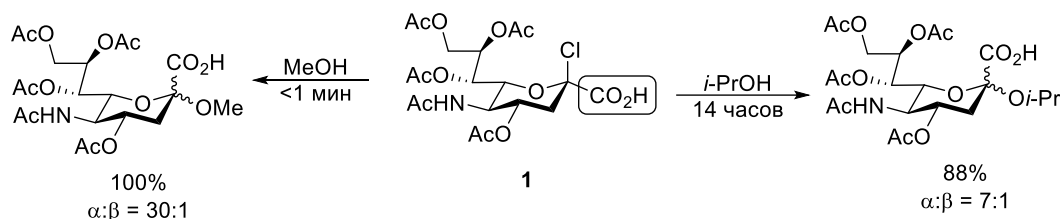
З. З. Мамиргова, К. Л. Олегович

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

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

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*-ацетилнейраминовой кислоты, тогда как упоминаний о производных самой кислоты довольно мало [3–5]. Мы решили восполнить этот пробел и сравнили реакционную способность хлорида *N*-ацетилнейраминовой 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*-ацетилнейраминовой 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.

### Список литературы:

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

## СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И РЕАКЦИЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ 2-АРИЛГИДРАЗОНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТИАЗОЛО[3,2-*a*]ПИРИМИДИНА

Д. О. Мингажетдинова<sup>1</sup>, А. С. Агарков<sup>1,2</sup>, А. А. Нефедова<sup>2</sup>, Э. Р. Габитова<sup>1,2</sup>, И. А. Литвинов<sup>2</sup>, С. Е. Соловьева<sup>1,2</sup>, И. С. Антипин<sup>1,2</sup>.

<sup>1</sup>Казанский федеральный университет

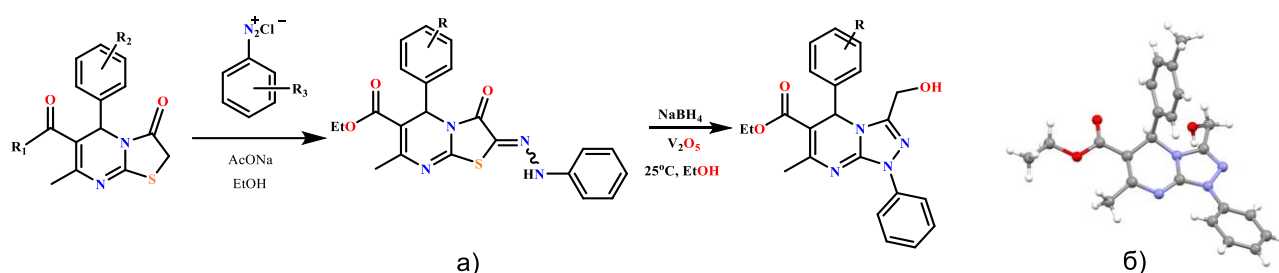
420111 Казань Кремлевская 29/1.

<sup>2</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский научный центр РАН

420029 Казань Академика Арбузова 8. E-mail: doming01@mail.ru

Соединения, имеющие в своем составе тиазолопиримидиновый каркас и содержащие арилгидразонный заместитель, являются перспективными структурными фрагментами в разработке новых лекарственных препаратов, обладающих противомикробными, противовоспалительными, антибактериальными и цитотоксичными свойствами [1,2].

В данной работе был обнаружен новый уникальным метод синтеза триазоло[4,3-*a*]пиримидиновых производных, при проведении реакции 2-арилгидразоновых производных тиазоло[3,2-*a*]пиримидина с новой восстановительной системы – оксида ванадия(V) и боргидрида натрия (Рисунок 1а). Структура целевых производных была подтверждена методом РСА (Рисунок 1б) [3].



**Рис.1.** а) Реакция восстановления 2-арилгидразонов тиазоло[3,2-*a*]пиримидина; б) геометрия 1,5-дигидро[1,2,4]триазоло[4,3-*a*]пиримидина в кристалле.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной ФИЦ КазНЦ РАН для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности.

### Список литературы:

1. Chen, L. et al. *ChemMedChem*. **2017**, *12*, 1022-1032.
2. Agarkov, A.S. et al. *In Doklady Chemistry*. **2022**, *503*, 45-50.
3. Lashmanova, E.A. et al. *Chem. Heterocycl. Compd*. **2019**, *55*, 1217-1221.

## ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО $\text{BiVO}_4$ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ $\text{H}_2\text{S}$ И ЕГО СРАВНЕНИЕ С $\text{V}_2\text{O}_5$

Я. М. Можаров<sup>1</sup>, А. В. Марикуца<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
факультет наук о материалах, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия. E-mail: [yarik.mozh@gmail.com](mailto:yarik.mozh@gmail.com)

Газовые сенсоры имеют большое практическое значение. Полупроводниковые газовые сенсоры обладают преимуществами высокой чувствительности к следовым концентрациям газов, стабильности, дешевизны и простоты эксплуатации. Основная проблема полупроводниковых газовых сенсоров – недостаток селективности определения газов. На данный момент газовая чувствительность многих полупроводниковых сложных оксидов остаётся не изученной. Цель данной работы — определение влияния состава оксида на газовую чувствительность на примере  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{BiVO}_4$  и определение механизма взаимодействия  $\text{BiVO}_4$  с газами-восстановителями. Задачи, поставленные в работе: синтез образцов состава  $\text{BiVO}_4$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$  и характеристика кристаллической структуры, микроструктуры и свойств поверхности; исследование газовой чувствительности, установление механизма взаимодействия с газами-восстановителями с помощью метода *in situ* инфракрасной спектроскопии.

Методами гидротермального синтеза и соосаждения были получены образцы  $\text{BiVO}_4$ -НТ,  $\text{BiVO}_4$ -СР, соответственно, а также  $\text{V}_2\text{O}_5$  с размером кристаллитов 15-25 нм и удельной площадью поверхности до 8 м<sup>2</sup>/г.

Методом термопрограммируемого восстановления водородом установлено, что образцы  $\text{BiVO}_4$  активнее восстанавливаются, чем  $\text{V}_2\text{O}_5$ , а в образце  $\text{BiVO}_4$ -НТ наблюдается восстановление  $\text{V}^{+5}$  до  $\text{V}^{+2}$ . Методом термопрограммируемой десорбции аммиака установлено, что кислотность поверхности образца  $\text{BiVO}_4$ -НТ ниже, чем у образцов  $\text{BiVO}_4$ -СР и  $\text{V}_2\text{O}_5$ , кислотность поверхности которых примерно одинакова.

На основе образцов были изготовлены газовые сенсоры и проведены измерения газовой чувствительности для различных газов-восстановителей в сухой и во влажной среде. Показано, что сенсоры на основе  $\text{BiVO}_4$  селективны к  $\text{H}_2\text{S}$  при температуре 100-200 °С и имеют высокую чувствительность к  $\text{H}_2\text{S}$  и ацетону при температуре 300 °С.

Таким образом, сопротивление сенсоров при пропускании газа-восстановителя уменьшается за счет увеличения числа кислородных вакансий в узлах кристаллической решетки.

# ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОСТИ АРАБИНОФУРАНОЗИЛИРОВАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЛИКОЗИЛ-ДОНОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ TBDPS И TIPS ГРУППЫ

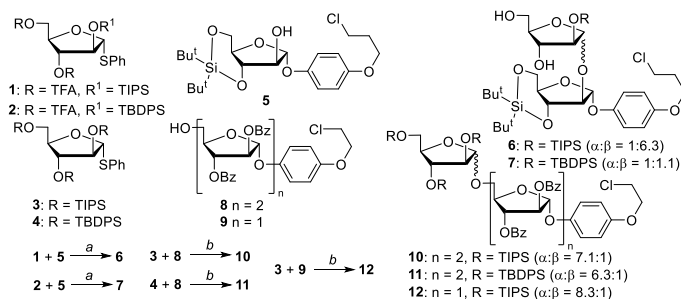
Д. С. Новиков, П. И. Аброна, М. Ю. Карпенко, Л. О. Кононов

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

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

Синтез арабинофуранозидов, родственных терминальным фрагментам арабианов клеточной стенки микобактерий, является актуальной задачей в связи с необходимостью создания новых туберкулезных диагностикумов. Ранее нами была показана эффективность использования триизопропилсилильной (TIPS) группы при атоме О(2) гликозил-доноров для стереоселективного 1,2-*цис*-арабинофуранозилирования.

В данной работе были синтезированы гликозил-доноры, содержащие *трет*-бутилдифенилсилильную (TBDPS) группу, и исследована стереоселективность арабинофуранозилирования этими соединениями в сравнении с гликозил-донорами, содержащими TIPS группу. При арабинофуранозилировании ранее известным гликозил-донором **1** преобладал  $\beta$ -изомер дисахарида **6** ( $\alpha:\beta = 1:6.3$ ), в то время как при использовании гликозил-донора **2**  $\alpha$ - и  $\beta$ -связанные дисахариды **7** образовывались в практически равном соотношении ( $\alpha:\beta = 1:1.1$ ). Ранее нами было показано, что гликозилирование полностью силилированным *n*-толилтиогликозидом дисахарида Ага-( $\beta$ -1 $\rightarrow$ 2)-Ага с TIPS группами стереоспецифично и дает исключительно  $\alpha$ -изомеры продуктов гликозилирования. В данной работе установлено, что арабинофуранозилирование гликозил-акцепторов **8** и **9** моносахаридными гликозил-донорами **3** и **4** приводит к преимущественному образованию  $\alpha$ -изомеров продуктов гликозилирования ( $\alpha:\beta = 6.3:1$ – $8.3:1$ ).



**Схема 1.** Реагенты и условия: *a.* 1) NIS, AgOTf, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, молекулярные сита 4Å, –30 °С, 2) MeOH, Et<sub>3</sub>N, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 24 °С (80% **6**, 59% **7**). *b.* NIS, Et<sub>3</sub>SiOTf, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, молекулярные сита 4Å, –20 °С (74% **10**, 80% **11**, 69% **12**).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-20164).

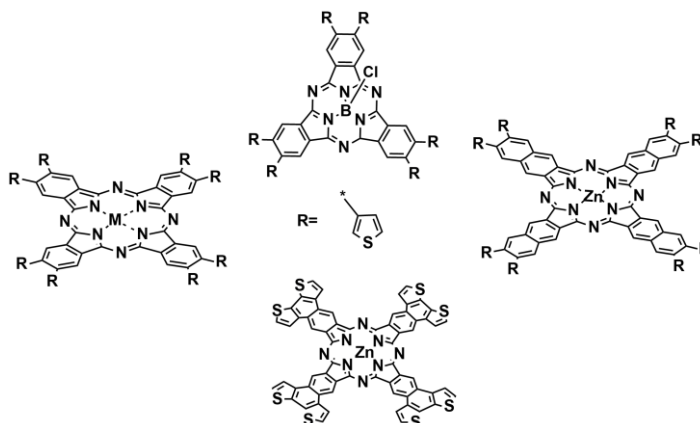
## ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ТИЕНИЛЬНЫЕ ФРАГМЕНТЫ

А. А. Петухова, Т. В. Дубинина

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова*

*119991 Москва, Ленинские горы, 1. E-mail: [arisha.petukhova@mail.ru](mailto:arisha.petukhova@mail.ru)*

Тиофен-содержащие соединения активно используются в органической фотовольтаике, в качестве материалов для солнечных элементов, кроме того, на их основе возможно получить 2D материалы. Макроциклические соединения, содержащие пиррольные фрагменты являются перспективными соединениями для создания ИК-меток и солнечных ячеек. Целью работы являлось получение макроциклических три и тетрапиррольных комплексов, содержащих тиенильные группы. Синтез целевых комплексов осуществлялся из соответствующих фталонитрилов. В пять стадий был получен 4,5-дибром-фталонитрил из *o*-ксилола. В дальнейшем данный нитрил вводили в реакцию кроссочетания Сузуки, в ходе которой получен *бис*(3-тиенил)замещенный *o*-фталонитрил. На основе нитрила получен фталоцианиновые комплексы, в качестве центральных металлов были выбраны цинк, магний, никель и кобальт. Под действием света в присутствии йода *бис*(3-тиенил)-замещенный фталонитрил регоселективно вступал в реакцию Шолля с образованием бензодитиофен аннелированного фталоцианина. Для сравнения оптических свойств, исходя из *o*-ксилола в несколько стадий получен *бис*(3-тиенил)-замещенный нафталоцианин Zn, и три-пиррольный комплекс субфталоцианина бора из *бис*(3-тиенил)замещенного *o*-фталонитрила соответственно. Показано, что основной максимум поглощения полученных соединений смещается в длинноволновую область в ряду субфталоцианин<фталоцианин<бензодитиофен аннелированный фталоцианин<2,3-нафталоцианин, за счет увеличения системы ароматического сопряжения. С использованием атомно-силовой микроскопии показано изменение морфологии тонких плёнок с расширением  $\pi$ -системы.





## ПЕРОКСИДИРОВАНИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ В-ДИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

### ТРЕТ-БУТИЛГИДРОПЕРОКСИДОМ В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ

### МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

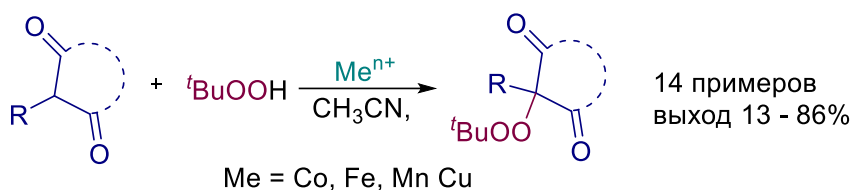
П.Ю. Сердюченко, О.В. Битюков, В.А. Виль, А.О. Терентьев

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

*119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: mr.pavelser@mail.ru*

На сегодняшний день органические пероксиды являются важной частью химической индустрии. Соединения этого класса широко используются в полимерной промышленности в качестве инициаторов радикальной полимеризации, в медицинской и агрохимии, как действующие вещества противопаразитарных, противомаларийных и фунгицидных препаратов [1]. Поэтому актуальным направлением является поиск и разработка методов селективного синтеза новых классов органических пероксидов [2].

В настоящей работе представлена реакция присоединения *трет*-бутилгидропероксида к циклическим 1,3-дикарбонильным соединениям (циклогексан-1,3-дионам, 4-гидрокси-2(5*H*)-фуранонам и кислотам Мельдрума). В ходе оптимизации реакционных условий было установлено, что  $\text{CoCl}_2$  является наилучшим катализатором, однако образование целевого пероксида также наблюдается при использовании солей Fe(III), Mn(III), Cu(II). Продемонстрирована универсальность разработанного метода: получен широкий ряд пероксидов из замещённых (алкил/арил) циклических 1,3-дикарбонильных соединений.



Актуальность работы подкреплена возможностью получить вещества с потенциальными прикладными свойствами. Производные 4-гидрокси-2(5*H*)-фуранононов, используются, как активные вещества в лекарственных и агрохимических препаратах, а введение перокси фрагмента в перспективе может расширить область применения [3].

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

#### Список литературы:

1. Wood; Lewis. *Modern Plastics*, **1974**, 51, 7, 69 – 71.
2. Klapötke, T. M.; Wloka, T. John Wiley & Sons, **2009**
3. Zografos A., Georgiadis D. *Synthesis*, **2006**, 19, 3157-3188

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОКСИДОВ

К.В. Скокова<sup>1,2</sup>, О.В. Битюков<sup>1</sup>, В.А. Виль<sup>1,2</sup>, А.О. Терентьев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,

119991, Москва, Ленинский проспект, д. 47

<sup>2</sup>Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии,

143050, Московская область, Одинцовский район, р.п. Большие Вяземы, ул. Институт, вл.

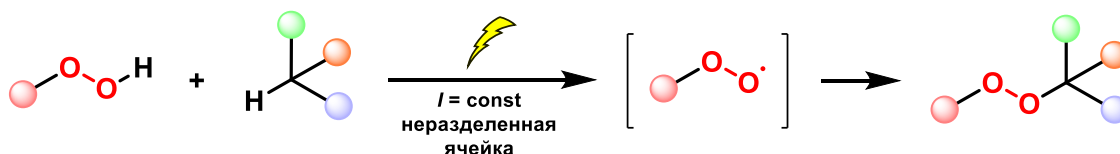
5

E-mail: [kskokova@ioc.ac.ru](mailto:kskokova@ioc.ac.ru)

Традиционно, соединения со связью О-О характеризуются низкой стабильностью, несмотря на это, они нашли широкое применение в тонкой органической химии, а также в индустриальной химии в качестве инициаторов радикальной полимеризации и сшивающих агентов. В последние десятилетия было открыто множество новых стабильных классов органических пероксидов. Это дало новый импульс развитию химии данных соединений и расширило область их применения в качестве действующих веществ в лекарственных препаратах. Поэтому поиск и разработка новых методов синтеза органических пероксидов из доступных субстратов остается актуальной задачей.

Классические подходы к синтезу органических пероксидов через генерацию ROO· радикалов основаны на использовании внешних химических окислителей: солей металлов переменной валентности или иода и его соединений. Разработка методов введения перокси фрагмента без использования описанных выше окислительных систем является фундаментальной задачей.

В настоящей работе продемонстрирован уникальный пример электрохимического пероксидирования в неразделенной химической ячейке. На сегодняшний день публикации о процессах пероксидирования протекающих под действием электрического тока отсутствуют. Вероятно, это связано с тем, что для успешного проведения процесса пероксидирования в электрохимических условиях необходимо сочетание большего количества условий: образование O-центрированного пероксидного радикала, время жизни которого достаточно для рекомбинации или присоединения к C-реагенту, а также стабильность образовавшегося пероксида в присутствии катода в неразделенной электрохимической ячейке.



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

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ Pd/NHC<sub>F</sub> КОМПЛЕКСОВ

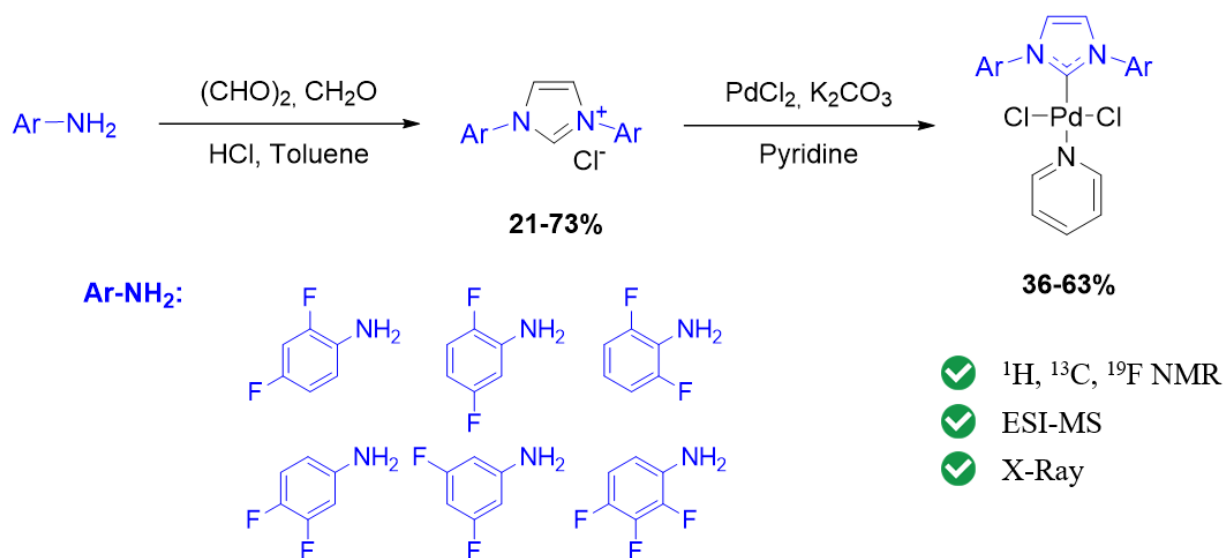
И. Р. Тарабрин<sup>1,2</sup>, Р. О. Паньков<sup>1</sup>, Д. О. Прима<sup>1</sup>, В. П. Анаников<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, 119991  
Москва, Ленинский просп., 47, стр. 1

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, 119234 Москва, ул. Колмогорова, 1, стр. 3 E-mail: tarabarik04@gmail.com

Pd/NHC комплексы (NHC – N-гетероциклический карбен) находят широкое применение как катализаторы различных органических реакций, в связи с чем учёные по всему миру активно занимаются поиском и исследованием новых модификаций NHC лигандов. Так, например, показано существенное влияние положения атома фтора в фенильном кольце при NHC лиганде на каталитическую активность [1, 2].

Данное исследование посвящено синтезу и описанию новых Pd/NHC<sub>F</sub> комплексов, а также изучению их потенциального применения в катализе. В работе описаны эффективные синтетические методы получения ряда фторированных NHC лигандов и представлена их характеристика.



Работа выполнена при поддержке гранта Научной Школы НШ-5199.2022.1.3

### Список литературы:

- Jamil M. S. S., Alkaabi S., Brisdon A. K., *Dalton Trans.* **2019**, 48(25), 9317-9327.
- Pankov, R. O., Prima, D. O., Kostyukovich, A. Y., Minyaev, M. E., Ananikov, V. P., *Dalton Trans.* **2023**, 52(13), 4122-4135.

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БОРОГИДРИДА НАТРИЯ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ АКЦЕПТОРНЫХ КРАТНЫХ СВЯЗЕЙ УГЛЕРОД-УГЛЕРОД

Тохтобин Е.Д.<sup>1,2</sup>, Зайцев А.К.<sup>2</sup>, Саликов Р.Ф.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ВХК РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047 Москва, Миусская пл. 9

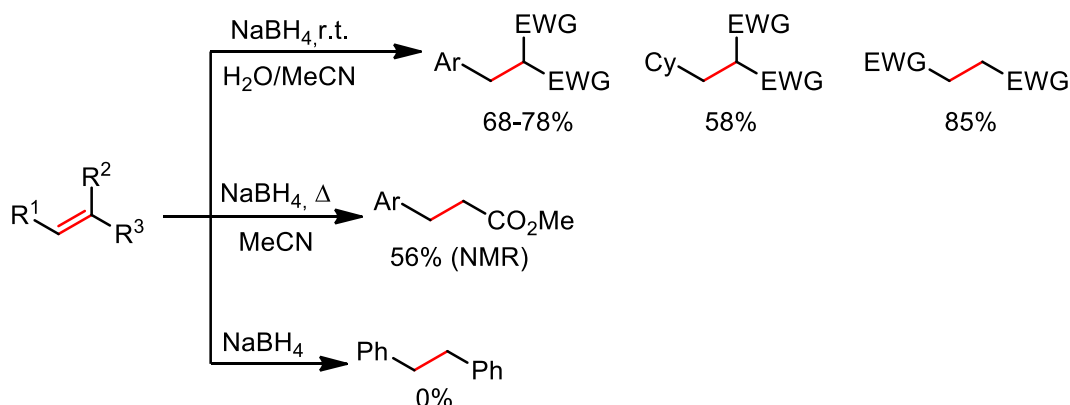
<sup>2</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Борогидрид натрия является важным гидридным восстановителем в органическом синтезе, способным восстанавливать многие функциональные группы [1]. Использование метанола в качестве растворителя для этих реакций ограничивает применимость восстановителя только для тех субстратов, которые взаимодействуют с борогидридом быстрее метанола [2].

Ранее было предложено использовать переходные металлы для восстановления кратных связей углерод-углерод [3,4], но в данной работе предложен метод, не требующий использования переходных металлов и позволяющий селективно восстанавливать кратные связи: при наличии двух сложноэфирных или нитрильных групп в присутствии кратных связей при одной сложноэфирной группе; и связей при одной акцепторной группе в присутствии неактивированных кратных связей.

Ключевым условием селективности реакции восстановления является использование в качестве растворителя ацетонитрила с добавлением небольшого количества воды, которая подавляет побочные процессы.



## Список литературы:

1. Chaikin, S. W. & Brown, W. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 122.
2. Prasanth, C. P. *et al. J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 1431.
3. Satoh, T., Nanba, K. & Suzuki, S. *Chem. Pharm. Bull.* **1971**, *19*, 817.
4. Narisada, M., Horibe, I., Watanabe, F. & Takeda, K. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 5308.

## КОМБИНИРОВАНИЕ МЕТОДОВ *IN SILICO* И *IN VITRO* ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНКАПСУЛЯЦИИ В ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБОПЛАТИНА

М.В. Чиркина<sup>1</sup>, М.Б. Сокол<sup>1</sup>, Н.Г. Яббаров<sup>1</sup>, М.Р. Моллаева<sup>1</sup>, Т.А. Подругина<sup>2</sup>, А.С.  
Павлова<sup>2</sup>, В.В. Темнов<sup>2</sup>, Е.Д. Никольская<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН*

*119334 Москва, ул. Косыгина, дом 4 E-mail: chir.marg@mail.ru*

<sup>2</sup>*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова*

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

Карбоплатин (Крт), препарат на основе платины, активно применяющийся в современной онкотерапии. К сожалению, высокая неспецифическая токсичность, низкая биодоступность и селективность действия способствуют развитию резистентности и приводят к низкой эффективности терапии онкозаболеваний.

Для оценки влияния различных лигандов новых производных Крт на его эффективность инкапсуляции в наночастицы PLGA (НЧ) был использован *in silico* метод молекулярного моделирования. Применён онлайн-сервис PASS для прогнозирования противоопухолевой активности производных Крт. Используя полученные данные, были синтезированы производные Крт и инкапсулированы в НЧ.

Были выбраны лиганды: линейные алкильные (Крт4, Крт3), бензильный (Крт1), адамантильный (Крт2), и проведено молекулярное моделирование взаимодействия с PLGA. Энергия связи всех производных была ниже, чем у Крт, что указывает на улучшенное сродство новых производных к полимеру. Оценка PASS показала, что производные Крт обладают противоопухолевой активностью. Кроме того, был проведен анализ цитотоксической активности в отношении клеток немелкоклеточной карциномы легкого человека линии А549. МТТ-тест показал, что алкильный радикал Крт3 способствовал значительному увеличению активности (IC50 для Крт и Крт3 составили 39,70 мкМ и 7,32 мкМ, соответственно).

Таким образом, полученные данные свидетельствуют, что комбинированный подход *in silico* и *in vitro* является успешной стратегией разработки НЧ и может быть применен для дизайна систем доставки лекарственных средств с низкой загрузкой и эффективностью инкапсуляции для увеличения этих параметров.

## НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА 2-ФОСФОР(V)ЗАМЕЩЕННЫХ АННЕЛИРОВАННЫХ ИМИДАЗОЛОВ И ИХ O-, S- АНАЛОГОВ

Чурсин А.Ю., Волкова Ю.А., Заварзин И.В.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: aychursin23@gmail.com

Фосфор(V)замещенные аннелированные имидазолы и их O-, S- аналоги являются важным классом органических соединений. Они находят применение в медицине, агрохимии и химии материалов. Недостатки описанных в литературе подходов синтеза целевых соединений заключаются в использовании дорогостоящих катализаторов, жестких условиях проведения реакций, таких как высокая температура, присутствие сильных оснований и кислот, и применении нестабильных в атмосфере воздуха реагентов. В связи с этим, актуальной и целесообразной является разработка новых подходов к синтезу фосфор(V)замещенных аннелированных имидазолов, оксазолов и тиазолов [1, 2].

В настоящей работе нами впервые изучено взаимодействие  $\alpha$ -функционализированных метилфосфориллов в отношении *o*-замещенных анилинов (X = NH, O, S) в условиях промотирования молекулярной серой в присутствии основания. Показано, что субстраты реагируют с образованием 2-фосфор(V)замещенных аннелированных имидазолов и их O-, S- аналогов. В зависимости от природы заместителей в ароматическом кольце анилина, основания и фосфорного остатка, а также температурного режима и времени проведения реакции выходы продуктов варьировались в диапазоне от 20 % до 72 %.



Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 22-13-00161.

### Список литературы

1. Kozlov M., Kozlov A., Komkov A., Lyssenko K., Zavarzin I., Volkova Y. *Adv. Synth. Catal.*, **2019**, *361*, 2904.
2. Kozlov M., Komkov A., Losev T., Tyurin A., Dmitrenok A., Zavarzin I., Volkova Y. *J. Org. Chem.*, **2019**, *84*, 11533.

## ***g*-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-КАТАЛИЗИРУЕМЫЙ ФОТОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ФТОРАЛКИЛИРОВАННЫХ ГЕМ-ДИФТОРАЛКЕНОВ**

А. А. Шарыгин<sup>1</sup>, А. О. Устюжанин<sup>2</sup>, С. А. Павельев<sup>2</sup>, Г. И. Никишин<sup>2</sup>, А. О. Терентьев<sup>2</sup>

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

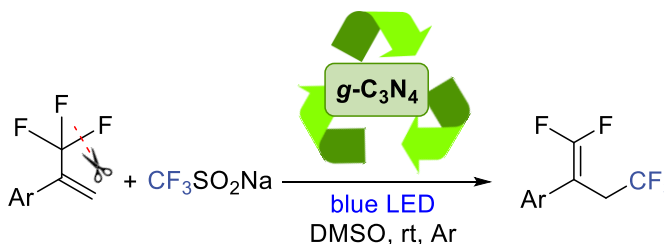
<sup>2</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: [aleksei.sharygin@chemistry.msu.ru](mailto:aleksei.sharygin@chemistry.msu.ru)

Фторорганические соединения сегодня представляют большой интерес благодаря их широкому применению в сельскохозяйственной и медицинской химии, а также при создании новых функциональных материалов.

К сожалению, большинство синтетических методов фторирования не соответствуют принципам "зеленой химии" или же неселективны. Однако стремительно развивающиеся в последние годы процессы радикального фторалкилирования, в том числе использующие фотокатализ, позволяют вводить фторсодержащие заместители в мягких условиях в широкий круг соединений, недоступных для функционализации с помощью других подходов.

Большинство фотокаталитических процессов основаны на использовании гомогенных фотокатализаторов, в частности комплексов переходных металлов. Более доступной и экологичной альтернативой им являются гетерогенные катализаторы на основе полупроводниковых материалов, среди которых особое место занимает графитоподобный нитрид углерода *g*-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, являющийся благодаря своей высокой эффективности при облучении видимым светом, а также мощным окислительным и восстановительным свойствам, крайне перспективным фотокатализатором [1-2].



В данной работе трифторметильные радикалы, образующиеся при гетерогенном фотокатализе на *g*-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, используются для селективного фторалкилирования  $\alpha$ -трифторметилстиролов с образованием фторалкилзамещенных гем-дифторалкенов.

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

### **Список литературы:**

1. Singh, P.; Srivastava, V. *RSC Advances*, **2022**. 12, 1824.
2. Ghosh, I.; Khamrai, J.; Savateev, A. et. al. *Science*, **2019**. 365, 360.

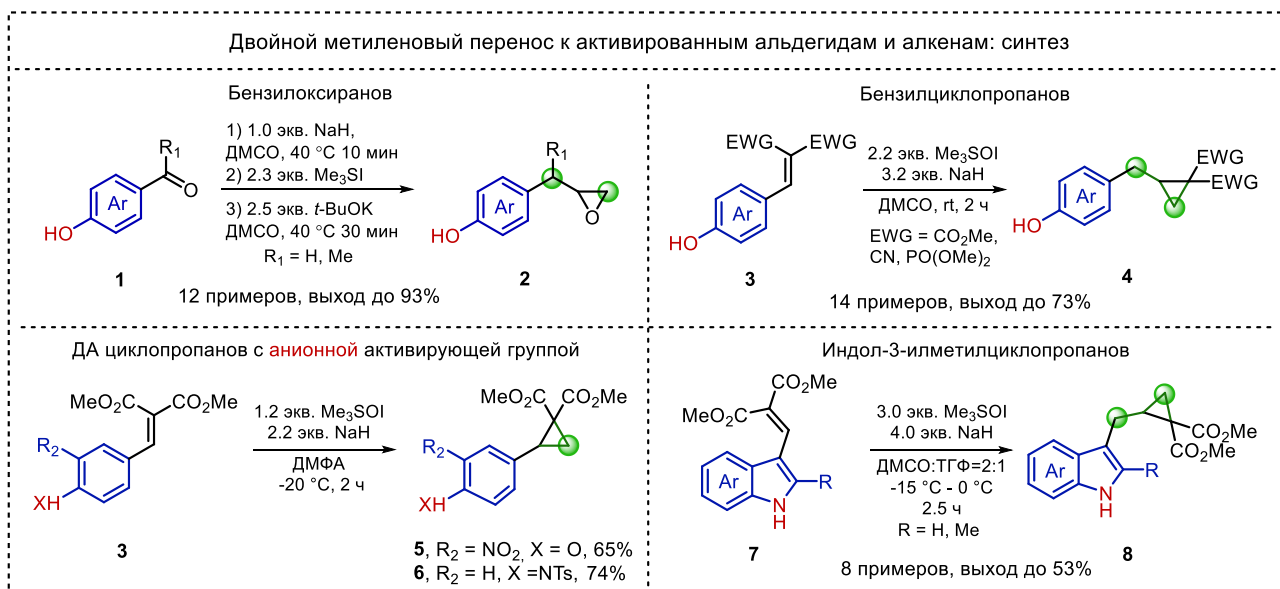
## ДВОЙНОЙ МЕТИЛЕНОВЫЙ ПЕРЕНОС К АКТИВИРОВАННЫМ АЛЬДЕГИДАМ И АЛКЕНАМ: СИНТЕЗ БЕНЗИЛОКСИРАНОВ И БЕНЗИЛЦИКЛОПРОПАНОВ

В. В. Шорохов<sup>1</sup>, А. А. Николаева<sup>1</sup>, С. С. Жохов<sup>1</sup>, И. В. Трушков<sup>2</sup>, О. А. Иванова<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН  
119334 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: vitas.sh@yandex.ru

Реакция Кори-Чайковского более 60 лет используется в науке и промышленности как эффективный способ получения оксиранов, азиридинов и циклопропанов как результат метиленового переноса на C=O, C=N и электрофильную C=C связь [1]. В данной работе была разработана реакция двойного метиленового переноса к активированным альдегидам и алкенам с образованием бензилоксиранов **2** и (гетеро)арилметилциклопропанов **4,8**. Последние являются перспективным четырехуглеродным фрагментом в построении карбо- и гетероциклов. В свою очередь, бензилоксираны находят применение в синтезе биологически активных веществ и самовосстанавливающихся полимеров [2]. Исследование механизма с помощью квантово-химических расчетов и реакций с пердейтерированными алидами серы выявило: способность аниона ароматического заместителя стабилизировать пара-хиноидную структуру в интермедиатах и переходных состояниях – ключевой факт в реализации реакции.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 21-73-20095.

### Список литературы:

1. Beutner, G. L.; George, D. T. *Org. Process Res. Dev.* **2023**, 27(1), 10–41
2. Liang, J.; Shin, S.; Lee, S.; Lee, D. *Polymers* **2020**, 12(5), 1011–1026



## **ПОСТЕРНЫЕ ДОКЛАДЫ**

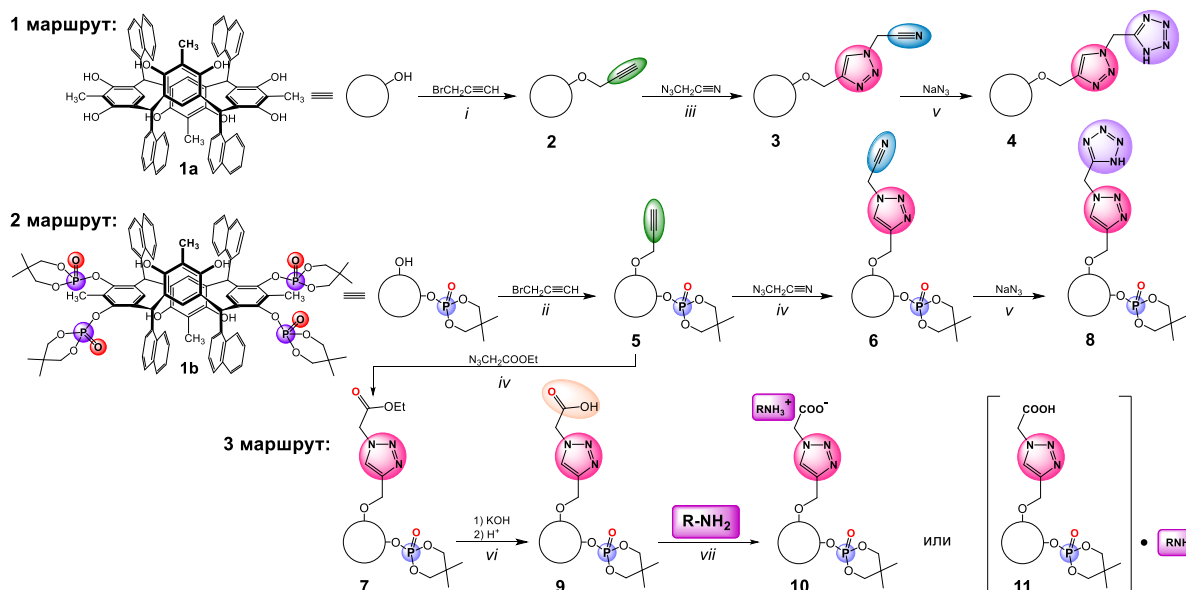
# ДИЗАЙН ГИБРИДНЫХ АЗОЛ-СОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ RCTT ОРТО-МЕТИЛ-ТЕТРА-С-НАФТИЛ- РЕЗОРЦИНКАЛИКС[4]АРЕНА

А. В. Азиева, В. В. Глушко

*Институт биологии и химии, Московский педагогический государственный университет  
129164, Россия, г. Москва, ул. Кибальчича, 6. E-mail: vv.glushko@mpgu.su*

Разработаны методы синтеза политопных систем на платформе *rctt* резорцинкаликс[4]арена, содержащих в молекуле несколько различных гетероциклов (триазольные, тетразольные, фосфинановые), определенным образом ориентированных в пространстве по отношению к макроциклическому остову.

Для формирования гибридных структур было рассмотрено три маршрута, основанных на использовании последовательно проведенных реакций: исчерпывающее/избирательное О-алкилирование резорцинаренов **1a,b** пропаргилбромидом (*i, ii*), каталитическое циклоприсоединение к алкинам **2,5** азидацетонитрила/азидоэтилацетата (*iii, iv*) и трансформация связанных с триазольным циклом терминальных нитрильных/сложноэфирных фрагментов (*v, vi*).



В результате проведенных модификаций получены новые полифункциональные системы **4,8**, содержащие в молекуле 8 триазол-тетразольных фрагментов (а), 4 вертикально ориентированных триазол-тетразольных групп и 4 планарных фосфонатных фрагмента (б), супрамолекулярные системы **10,11** с биологически активными аминами (*vii, c*) [1].

## Список литературы:

1. Serkova, O.S.; Glushko, V.V.; Toropygin, I.Yu.; Maslennikova, V.I. *Tetrahedron*. **2022**, 117-118, 132834.

## 4,8-Дибромбензо[1,2-d:4,5-d']бис([1,2,3]тиадиазол) в реакциях кросс-сочетания по Сузуки и Стилле

Д.А. Алехина,<sup>1,2</sup> Т.Н. Чмовж,<sup>1,3</sup> Т.А. Кудряшев<sup>1,4</sup>, О.А. Ракитин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН 119991 Москва, Ленинский просп. 47.

<sup>2</sup> Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева 125047, Москва, Миусская площадь, 9

<sup>3</sup> Научно-образовательный центр «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет, Российская Федерация, 454080 Челябинск, просп. В. И. Ленина, 76

<sup>4</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

Конденсированные 1,2,5-тиадиазолы, в том числе и трициклический бензо[1,2-с:4,5-с']бис[1,2,5]тиадиазол, являются важными электроноакцепторными блоками в синтезе органических красителей, применяющихся в оптоэлектронике [1]. Нам удалось разработать селективный метод синтеза этого соединения.

В ходе исследования реакции Сузуки 4,8-дибромбензо[1,2-d:4,5-d']бис([1,2,3]тиадиазола) **1** было установлено, что при проведении с одним эквивалентом борпинаколонового эфира в толуоле при 110 °С образуются продукты моносочетания **2** с хорошими выходами; повышение температуры до 130 °С и использование двух эквивалентов борорганического реагента позволяет выделить продукты бис-сочетания **3** с умеренными выходами. В случае реакции Стилле даже при уменьшении температуры до 60 °С селективно синтезировать продукты моно-сочетания **2** не удастся, побочно образуются продукты бис-сочетания **3**. Таким образом, реакции Стилле по сравнению с реакциями Сузуки протекают быстрее, но менее селективно в случае образования продуктов моносочетания **2** [2] (Схема 1). Полученные соединения **2** и **3** могут быть использованы для получения компонентов органических светодиодов и солнечных элементов.

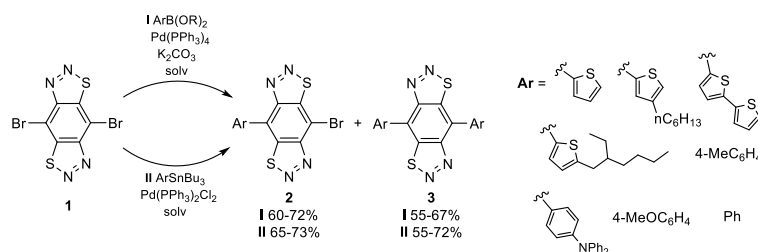


Схема 1.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-23-00252

## ПОЛУЧЕНИЕ 4,4-ДИХЛОРДИФЕНИЛСУЛЬФОНА: МОНОМЕРА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИФЕНИЛСУЛЬФОНА

А. Алтахла<sup>1</sup>, Л. И. Мусин<sup>2</sup>, Р. М. Ахмадуллин<sup>2</sup>, И. С. Антипин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Казанский (приволжский) федеральный университет. ул. Университетская, 18. г. Казань, Россия. E-mail: LFAhmadieva@kpfu.ru*

<sup>2</sup>*ООО «НТЦ «Ахмадуллины». Сибирский тракт 34, к. 10. г. Казань, Россия. E-mail: ahmadullinr@gmail.com*

4,4'-дихлордифенилсульфон (ДХДФС) – один из широко применяемых мономеров в промышленности, используемый для производства термореактивных пластиков, фармацевтических и агрохимических соединений, производства термостойких полимеров конструкционного и электроизоляционного назначения, а также используются в медицине и электронике в качестве мембран. ДХДФС также может быть использован в качестве межполимерного связующего и ингибитора коррозии в нефтегазовой промышленности [1].

Наиболее известным методом получения ДХДФС является реакция Фриделя-Крафтса 4,4-дихлорбензолсульфохлаорида с хлорбензолом в присутствии хлорида железа (III) в качестве катализатора. Однако использование хлорида железа (III) в данном случае является недостатком ввиду сложности очистки и выделения продукта. Превращение в сульфон происходит в присутствии хлорбензола в качестве растворителя при 140° С.

В настоящей работе предложен способ получения ДХДФС путем сульфирования хлорбензола в присутствии хлорсульфоновой кислоты. Хлорсульфоновую кислоту получали из газообразного хлороворода и серного ангидрида, растворенного в олеуме. Хлороводород получали взаимодействием избытка серной кислоты с хлоридом натрия. Реакцию сульфирования проводили в две стадии: на первой стадии происходит образование хлорсульфоновой кислоты, которая далее через стадию образования промежуточной хлорфенилсульфоновой кислоты приводит к образованию 4,4'-дихлордифенилсульфона в течение 2 часов при 50°С.

### Список литературы:

1. Guo, M.; Li, X.; Li, L.; Yu, Y.; Song, Y.; Liu, B. *J. Sci.* **2011**, 380, 171.
2. Schaefer, G.; Eilingsfeld, H.; Neumann, P.; Stumpp, M. *European Patent Office* **2010** Patent N. DE 3704931.

## Новый подход к синтезу 1,3-дикетонов

<sup>1,3</sup> Аль Муфти А.М., <sup>1,2</sup> Молчанова М. В, <sup>1</sup> Михайлов А.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт биоорганической химии им. Академиков М. М. Шемякина и Ю. А.

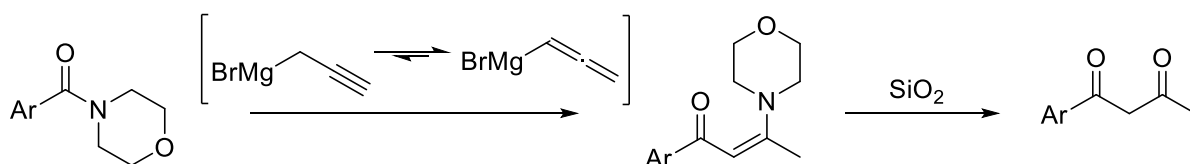
Овчинникова РАН. 117997, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 16/10.

<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия

<sup>3</sup> Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Факультет естественных наук, Москва, Миусская пл., 9. E-mail: velk27@gmail.com

Реактивы Гриньяра и реакции с их участием присутствуют в любом курсе органической химии, а также в традиционных химпрактикумах. Тем не менее, до сих пор остаются пробелы и возможности открытия неожиданных превращений. В частности, в 2000 году была открыта реакция амидов с винилмагний бромидом, приводящая к образованию β-аминокетонов.[1]

В настоящей работе мы изучали присоединение пропаргилмагний бромида к морфолин-амидам. Морфолин-амиды являются более дешевыми эквивалентами амидов Вайнреба,[2] и традиционно используются для получения кетонов по реакции с одним эквивалентом реактива Гриньяра. [3]



Аналогично реакции амидов с винилмагний бромидом, было обнаружено что присоединение пропаргилмагний бромида к морфолин амидам приводит не к образованию пропаргилзамещенных кетонов, а к пуш-пульным енаминам, которые могут быть выделены в виде 1,3-дикетонов после гидролиза. В докладе будет обсуждены найденные закономерности, область применения реакции, а также потенциальное применение.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта президента РФ (Грант № МК-736.2021.1.3).

### Список литературы:

1. Gomtsyan A. Organic Letters. – 2000. – Т. 2. – №. 1. – С. 11-13.
2. Nuzillard J. M., Tetrahedron letters. – 1989. – Т. 30. – №. 29. – С. 3779-3780.
3. Martín R. et al. Simple and efficient preparation of ketones from morpholine amides //Synlett. – 1997. – Т. 12. – №. 12. – С. 1414-1416.

## 7-(4-(ДИМЕТИЛАМИНО)ФЕНИЛ)-АЗОЛОПИРИМИДИН-6-КАРБОНИТРИЛЫ: СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЯ ФОТОФИЗИКИ

Аминов С.В., Федотов В.В., Уломский Е.Н., Русинов В.Л.

*Уральский федеральный университет*

*им. первого Президента России Б. Н. Ельцина*

*620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19,*

Разработка и конструирование новых органических соединений по сей день остается актуальной задачей химии. Особое внимание в этой области уделяется гетероциклическим соединениям, которые являются основным фундаментом для исследования самых разнообразных полезных свойств.

Нами разработан синтез 7-(4-(диметиламино)фенил)-азолопиримидин-6-карбонитрилов (5) – производных азолопиримидинов, получаемых путем трехкомпонентной конденсации аминоазолов (1), 4-диметиламинобензальдегида (3) и морфолинакрилонитрила (2). Последующее окисление и ароматизация гетероциклов (4) приводит к получению целевых соединений (5), обладающих люминисценцией как в растворах, так и в твердом состоянии (схема 1).

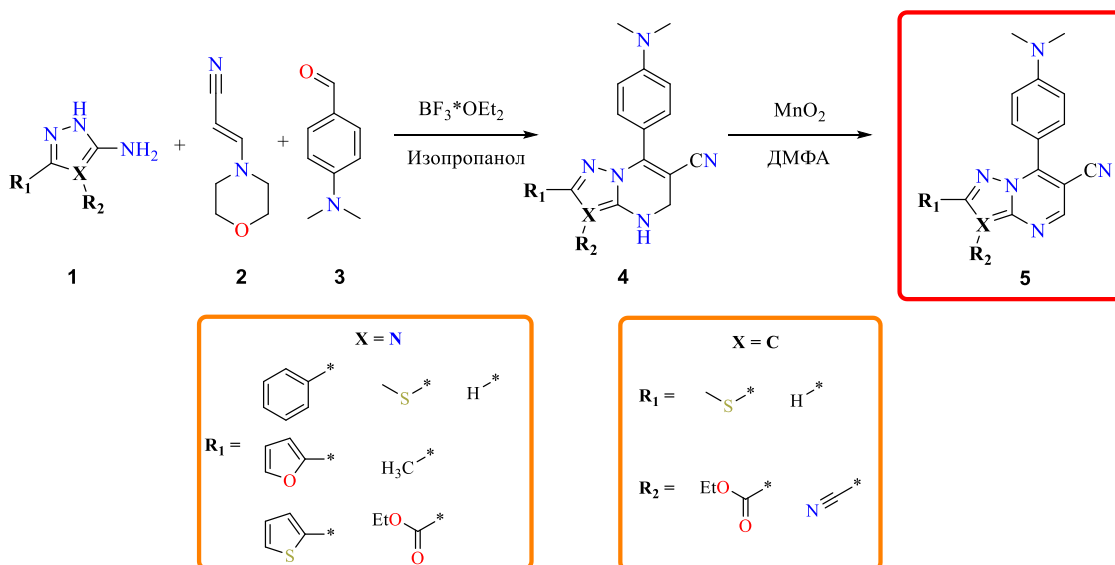


Схема 1 – Синтез 7-(4-(диметиламино)фенил)-азолопиримидин-6-карбонитрилов

Дальнейшие исследования фотофизики и биологических свойств полученных соединений позволяют рассматривать такие структуры как объекты с различными областями применения в медицине, оптике и промышленности.

## СИНТЕЗ ПЕРВЫХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ ИМИДАЗОИМИДАЗОТИАЗОЛИДИНОВ НА ОСНОВЕ ТИОГЛИКОЛЬУРИЛОВ

Астахова М.К.<sup>1,2</sup>, Галочкин А.А.<sup>1</sup>, Баранов В.В.<sup>1</sup>, Кравченко А.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН*

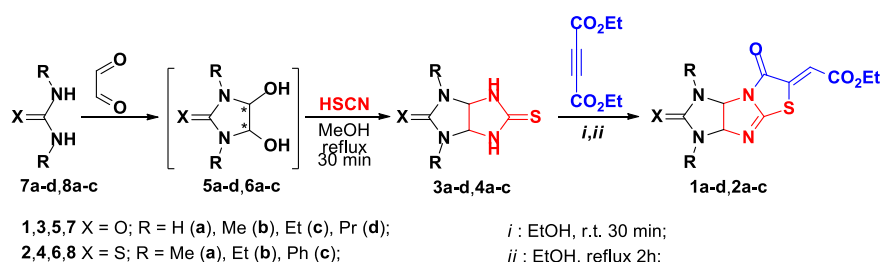
119991 Москва, Ленинский просп. 47.

<sup>2</sup>*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева*

125047 Москва, Миусская пл., 9. E-mail: 2001astahova@gmail.com

Гликольурилы и их гетероаналоги представляют большой интерес для химиков. Это обусловлено рядом полезных свойств (например, противогрибковая и противоопухолевая активность) данного класса соединений. Тиазолидиноновый фрагмент также является важным для медицинской химии и входит в состав молекул лекарственных противогрибковых средств, например, микозидина. Поэтому синтез первых представителей имидазоимидазотиазолидинонов – гибридных молекул, содержащих два фармакофорных фрагмента (тиогликольурильный и тиазолидиноновый), является перспективной задачей.

Целевые соединения **1a-d, 2a-c** получены каскадной реакцией присоединения-аннелирования тиогликольурилов **3a-d, 4a-c** с этиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты (выходы 54-77%). Исходные тиогликольурилы **3a-d, 4a-c** синтезировали оригинальной двухстадийной одnoreакторной конденсацией из мочевины **7a-d, 8a-c** с глиоксалем с дальнейшим взаимодействием полученных диолов **5a-d, 6a-c** (без выделения) с HSCN.



Соединения **1a-d** и **2a-c** испытаны на противогрибковую активность (*Venturia inaequalis* (V.i.), *Rhizoctonia solani* (R.s.), *Fusarium oxysporum*, *Fusarium maniliforme*, *Sclerotinia sclerotiorum* (S.s.), *Bipolaris sorokiniana*). Соединение **2b** проявило самую высокую активность среди изученных соединений (94% ингибирования в отношении R.s., 65% в отношении S.s. и 60% в отношении V.i.), превосходящую активность препарата сравнения (R.s. - 43%, S.s. - 61%, V.i. - 41%).

## ПОЛУЧЕНИЕ 4-АЦЕТИЛФЕНИЛЦИКЛОАЛИФАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ И ИХ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ

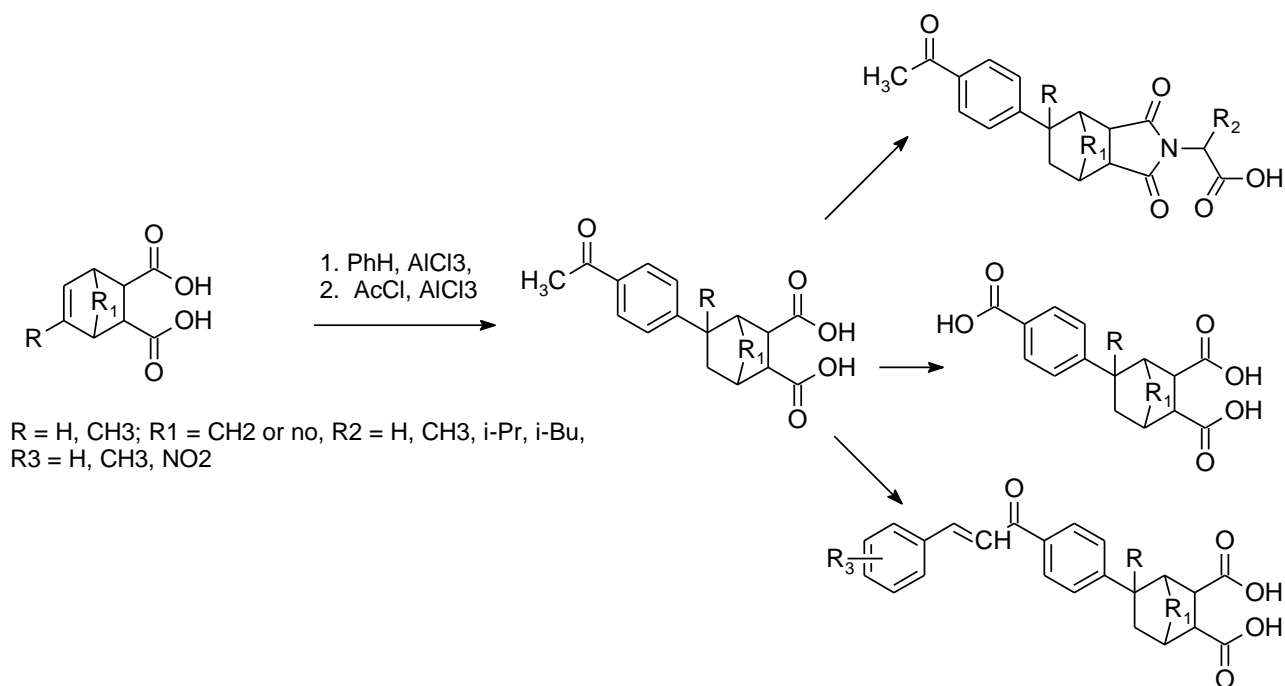
Е. А. Бажан, Е. А. Барыкина, А. А. Фирстова, А. Ф. Бетнев, Е.Р. Кофанов

*Ярославский государственный технический университет*

*150023, г. Ярославль, Московский проспект, 88. E-mail: firstova.a.a@mail.ru*

В настоящее время все большее применение находят материалы на основе полимеров. Их используют в следующих областях: в медицине, в строительстве машин, военной бытовой технике, в ракетостроении, а также играют немаловажную роль в оргтехнике, электронике и т. д. В данной работе рассмотрен синтез перспективных мономеров, которые благодаря наличию циклоалифатического фрагмента могут улучшить растворимость, изменить температуру стеклования, повысить термическую стабильность и механические свойства полимеров.

Целью нашей работы является получение 4-ацетилфенилциклоалифатических кислот и дальнейшая функционализация.



В качестве реагентов были использованы доступные и производимые в промышленных масштабах непредельные циклоалифатические дикарбоновые кислоты – циклогекс-4-ен-1,2-дикарбоновая кислота, норборн-5-ен-2,3- дикарбоновая кислота, 4-метилциклогекс-4-ен-1,2-дикарбоновая кислота. Синтез 4-ацетилфенилциклоалкандикарбоновых кислот проводили без выделения промежуточного продукта, что позволяло сократить потери и соответственно увеличить выход целевых продуктов. Общий выход продуктов 72-80%.



## АММОНИЕВАЯ И ГИДРАЗИНIEВАЯ СОЛИ 5-НИТРАМИНО-[1,2,3]ТРИАЗОЛО[4,5-с][1,2,5]ОКСАДИАЗОЛА

С.П. Балабанова<sup>а</sup>, А.А. Воронин<sup>а</sup>, И.В. Федянин<sup>б</sup>, А.М. Чураков<sup>а</sup>, М.С. Кленов<sup>а</sup>, А.В. Тартаковский<sup>а</sup>

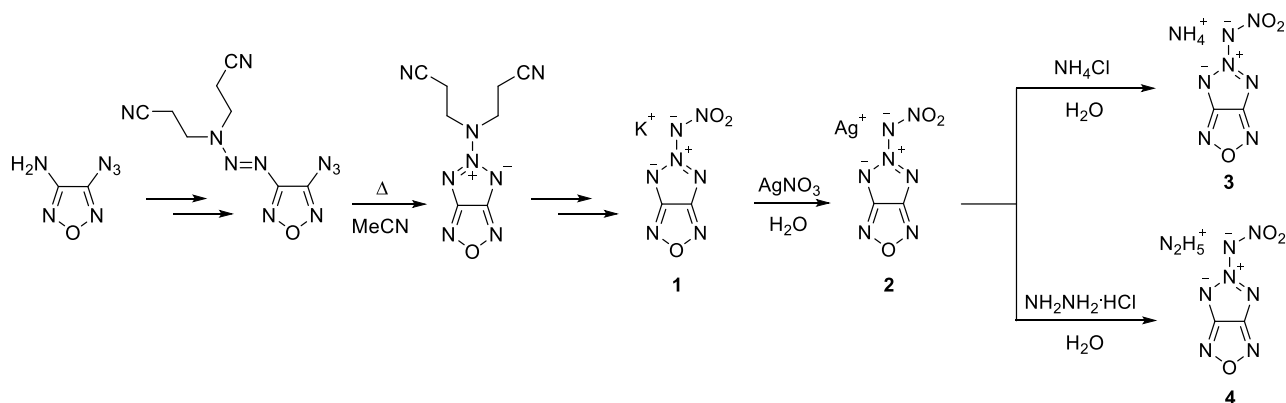
<sup>а</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47.

<sup>б</sup>Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,

119991 Москва, ул. Вавилова, 28. E-mail: spbalabanova@edu.hse.ru

Ранее нами была разработана оригинальная стратегия синтеза К-соли 5-нитрамино-[1,2,3]триазоло[4,5-с][1,2,5]оксадиазола (триазолофуразана) **1**. [1]



Аммониевая и гидразиниевая соли этого триазолофуразана могли бы представлять интерес в качестве компонентов смесевых твердых ракетных топлив (СТРТ). Эти соли получены из К-соли **1** через промежуточную Ag-соль **2**. Аммониевая соль **3** термически стабильна ( $T_{\text{разл.}} = 149\text{ }^\circ\text{C}$ ), имеет приемлемую плотность ( $d = 1.719\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ ) и высокую расчетную энтальпию образования ( $\Delta H_f^\circ = 642\text{ ккал}\cdot\text{кг}^{-1}$ ), а также оптимальное содержание активного кислорода ( $\alpha = 0.5$ ). Гидразиниевая соль **4** обладает более высокими значениями плотности ( $d = 1.795\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ ) и расчетной энтальпии образования ( $\Delta H_f^\circ = 738\text{ ккал}\cdot\text{кг}^{-1}$ ), но при этом уступает аммониевой соли **3** в термостабильности ( $T_{\text{разл.}} = 97\text{ }^\circ\text{C}$ ).

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

### Список литературы:

1. Voronin, A.A.; Balabanova, S.P.; Fedyanin, I.V.; Churakov, A.M.; Pivkina, A.N.; Strelenko, Yu.A.; Klenov, M.S.; Tartakovsky, V.A. *Molecules*, **2022**, *27*, 6287.

## СИНТЕЗ 2-АЛКИЛ-1,2,4-ТРИАЗЕПИН-3,5-ДИОНОВ

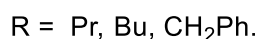
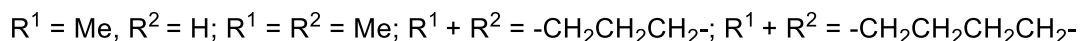
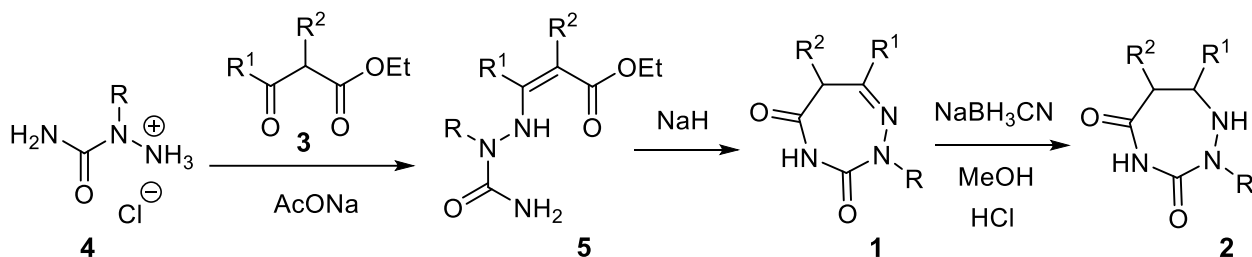
П. Э. Банщиков, А. Д. Шуталев

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

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

Разработка общих подходов к редким классам гетероциклических соединений, изучение их структуры и реакционной способности представляют значительный интерес для синтетической, теоретической и медицинской химии. Одним из примеров такого типа гетероциклов являются 1,2,4-триазепины, в частности, 1,2,4-триазепин-3,5-дионы. До настоящего времени в литературе отсутствовали методы синтеза последних. В настоящем сообщении мы описываем новый общий метод получения 3,4,5,6-тетрагидро-2*H*-1,2,4-триазепин-3,5-дионов **1** на основе легкодоступных соединений, а также превращение триазепинов **1** в ранее неизвестные 1,2,4-триазепан-3,5-дионы **2**.

Реакция гидрохлоридов 2-алкилзамещенных семикарбазидов **4**, полученных согласно ранее разработанному нами методу, с различными β-оксоэфирами **3** в присутствии ацетата натрия в воде или смеси этанол-вода с высокими выходами приводила к образованию соответствующих этиловых эфиров β-(семикарбазидо)-α,β-непредельных карбоновых кислот **5**. При нагревании соединений **5** в сухом ацетонитриле в присутствии двух эквивалентов гидрида натрия протекало внутримолекулярное ацилирование NH<sub>2</sub> группы, в результате чего были получены тетрагидро-2*H*-1,2,4-триазепин-3,5-дионы **1** с хорошими выходами.



Триазепины **1** являются полифункциональными веществами и могут быть широко использованы в синтезе разнообразных соединений триазепинового ряда. Так, нами показано, что при обработке соединений **1** цианоборгидридом натрия в метаноле в слабокислой среде протекает селективное восстановление двойной связи C=N с образованием 1,2,4-триазепан-3,5-дионов **2** с высокими выходами.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (АНФ\_а 20-53-14002).

## ПОЛУЧЕНИЕ АЗОЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 5-ИМИНО-1,2,3-ДИТИАЗОЛОВ

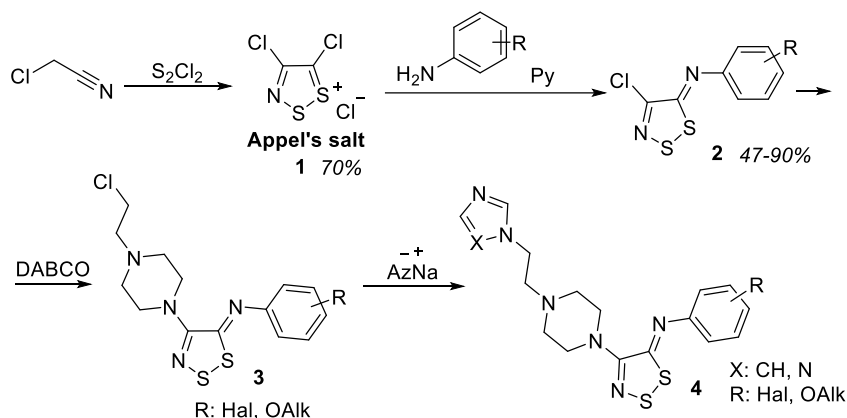
Е. И. Башкалова, Г. В. Цаплин, С. В. Попков

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

*125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д.20*

*E-mail: elizaveta.b01@yandex.ru*

Азол содержащие соединения с фунгицидной активностью являются одними из важнейших препаратов и нашли широкое применение в медицине и в сельском хозяйстве. Они обладают системным действием. Нашей задачей является создание новых действующих веществ в рядах азолов, содержащих в своей структуре два гетероциклических фрагмента: 1,2,4-триазол и 1,2,3-дителиазольный фрагменты. Для получения заявленных соединений нами было изучено взаимодействие соли Аппеля **1** с многими различными азол содержащими нуклеофилами. Наиболее удачный вариант синтеза целевых соединений представлен на схеме ниже.



Различные замещенные 4-хлор-*N*-арил-1,2,3-дителиазол-5-имины **2** получали по описанной методике [1]. Далее их вводили в реакцию типа *ANRORC* с DABCO (триэтилендиамином) в хлорбензоле при кипячении [2]. Затем азолы алкилировали 4-(4-(2-хлорэтил)пиперазин-1-ил)-*N*-арил-1,2,3-дителиазол-5-имины **3**, с образованием продуктов **4**, которые не были описаны в литературе и получены нами впервые. Наличие в структуре азольного, пиперазин содержащего линкерного фрагмента сходно с известными азольными препаратами и позволяет предположить наличие у соединений **4** потенциальной фунгицидной активности.

### Список литературы:

1. Appel R. et al. Synthese und Reaktionen des 4,5-Dichlor-1,2,3-dithiazolium-chlorids //Chemische Berichte. – 1985. – Vol. 118, №. 4. – P. 1632-1643.
2. Koyioni M., Manoli M., Koutentis P. A. The Reaction of DABCO with 4-Chloro-5 H-1,2,3-dithiazoles: Synthesis and Chemistry of 4-[N-(2-Chloroethyl) piperazin-1-yl]-5 H-1,2,3-dithiazoles //The Journal of Organic Chemistry. – 2016. – Vol. 81, №. 2. – P. 615-631.

## **Каталитическая конверсия гидролизного лигнина на Ru/C катализаторе в среде 1,4-диоксана**

Н.А. Боброва<sup>1,2\*</sup>, И.И. Мишанин<sup>1,2</sup>, Т.В. Богдан<sup>1,2</sup>, А.Е. Коклин<sup>2</sup>, В.И. Богдан<sup>1,2\*\*</sup>

*1 – Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*Химический факультет, Москва, Россия*

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

*E-mail: \* nat.bobrowa@yandex.ru \*\* vibogdan@gmail.com*

В современном мире одним из главных исследовательских направлений по нахождению замены нефти для получения ряда ценных продуктов является изучение биомассы в качестве источника сырья. И лигнин рассматривается как такой материал. Лигнин нерегулярный ароматический гетерополимер растительного происхождения. Полимер обладает сетчатой структурой, состоящей из фенилпропановых единиц, соединенных через С-С или эфирные С-О связи. Целью настоящей работы являлось исследование каталитической конверсии гидролизного лигнина на катализаторе Ru/C в среде 1,4 диоксана.

Для целей практического использования лигнина каталитическую конверсию проводят в две стадии. Первая – получение жидких экстрактов; вторая – каталитическая конверсия полученных экстрактов. Получение экстрактов проводили в 1,4-диоксане (15 г на 350 мл) в инертной среде (Ar) в автоклаве (250°C, давление 13 МПа). Далее осуществляли каталитическую конверсию образовавшихся мономеров и олигомерных фрагментов без их предварительного выделения (1 г катализатора Ru/C, 250 °С, давление H<sub>2</sub> 10 МПа). Продукты превращения анализировали методами газовой хроматографии, хромато-масс-спектрометрии, ВЭЖХ.

Первичным процессом является деполимеризация гидролизного лигнина с образованием моно-, ди- и олигофенолов. Затем протекают каталитические превращения фенолов с участием водорода: гидрирование бензольного кольца в циклогексанол и гидрогенолиз С-О и С-С связей. В газовой фазе в процессе каталитической гидрогенизации лигнина обнаружен ряд лёгких алифатических и циклических углеводородов C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>. В жидкой фазе экстрактов обнаружены гваяцил- и фенолпроизводные с преобладанием гваяцила.

## НОВЫЕ ГЕМИНАЛЬНЫЕ ПАВ НА ОСНОВЕ АЗИДСОДЕРЖАЩИХ СОЛЕЙ БИС-ИМИДАЗОЛИЯ

И.М. Богданов<sup>1</sup>, В.А. Бурилов<sup>1</sup>, Р.И. Гарипова<sup>1</sup>, Д.А. Миронова<sup>1</sup>, Э.Д. Султанова<sup>1</sup>,  
С.Е. Соловьева<sup>2</sup>, И.С. Антипин<sup>1,2</sup>

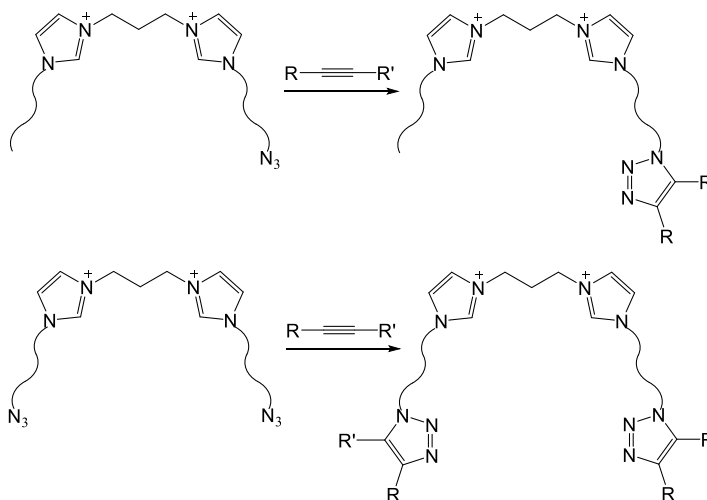
<sup>1</sup>Казанский Федеральный Университет, 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18

<sup>2</sup>ИОФХ имени А.Е. Арбузова, 420088, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8

E-mail: [ilshat.bogdanov.2018@mail.ru](mailto:ilshat.bogdanov.2018@mail.ru)

Соли бис-имидазолия имеют широкий спектр применения. В частности данные соединения, имея в своей структуре положительно заряженные головные группы и гидрофобные фрагменты, проявляют поверхностно-активные свойства. На сегодняшний день известно большое количество работ по симметричным производным бис-имидазолия, но в то же время очень мало сведений, касающихся синтезов и изучения агрегационного поведения несимметричных бис-имидазолов.

В данной работе сообщается о получении серии несимметричных солей бис-имидазолия, содержащих на одной головной группе алкильные радикалы, на другой – алкил/оксиэтилазидные фрагменты. Кроме того, в ходе работы были синтезированы симметричные азид-производные бис-имидазолия. Полученные соединения далее были введены в клик-реакцию с ацетилендикарбоновой кислотой, *O*-пропаргилдиэтиленгликолем, а также ди-*трет*-бутиловым эфиром *N*-пропаргиламинодиуксусной кислотой. Структуры новых соединений были доказаны и охарактеризованы набором физических методов исследования.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 23-23-00291

## ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ СОЧЕТАНИЕ СЕРАОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Е. Д. Бокова<sup>1,2</sup>, О. М. Мулина<sup>2</sup>, М. М. Доронин<sup>2</sup>, А. О. Терентьев<sup>1,2</sup>

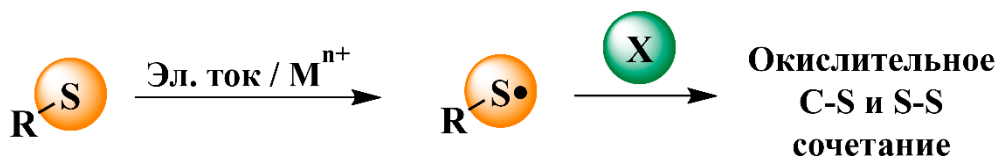
<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия E-mail:

EDBokova@gmail.com

В последнее время значительное внимание исследователей уделяется классам соединений, которые в относительно мягких условиях окислительного сочетания способны образовывать S-центрированные радикалы для получения продуктов, содержащих связь сера-углерод или сера-гетероатом. S-радикалы различной природы крайне удобны для функционализации предельных [1] и непредельных [2] соединений. В таких процессах могут быть использованы как традиционные вещественные окислители, например, соли переходных металлов, так и нематериальные окислители, такие как видимый свет и электрический ток [3].

В данной работе разработаны методы окислительного C-S и S-S сочетания, протекающие как в электрохимических условиях, так и под действием солей металлов переменной валентности.



Обнаруженные превращения протекают в мягких условиях и совместимы с широким кругом исходных субстратов.

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

### Список литературы:

1. Yang C. L. et al. *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, 2022, 5.
2. Lai M. et al. *J. Org. Chem.* **2019**, 84, 17, 11135-11149.
3. Shatskiy A., Lundberg H., Kärkäs M. D. *ChemElectroChem.* **2019**, 6, 16, 4067-4092.

## Синтез 2-фосфорилбензотиазолов S<sub>8</sub>-промотируемой циклоконденсацией 2-аминотиофенолов с 2-хлорметилфосфорилами

К. М. Большаков,<sup>1,2</sup> М. А. Козлов,<sup>1</sup> Ю. А. Волкова,<sup>1</sup> И. В. Заварзин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп., 47.

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

125047 Москва, Миусская площадь, 9. E-mail: bolshakov.konstantyn@yandex.ru

Фосфорорганические соединения находят широкое применение в материаловедении, медицинской химии и агрохимии. В частности, гетарилзамещенные органофосфаты могут проявлять противоопухолевую активность [1], используются в качестве пестицидов, обладающих свойствами ингибиторов ацетилхолинэстеразы [2], а также рассматриваются в качестве перспективных противопаразитарных средств [3]. Таким образом, поиск новых методов получения фосфорилзамещенных гетероциклических соединений является актуальным направлением научных исследований.

С опорой на результаты, ранее полученные нами по синтезу бензоти(окс)азол-2-карбоксамидов [4], были предложены и изучены реакции ряда 2-хлорзамещенных метилфосфориллов с 2-аминотиофенолами в условиях промотирования молекулярной серой (схема 1). Показано, что реакция не требует использования сильных окислителей или металлсодержащих катализаторов, и носит общий характер для фосфамидов и фосфинокидов. Серия функционализированных 2-фосфорилбензотиазолов была синтезирована с выходами от 16 до 72%.

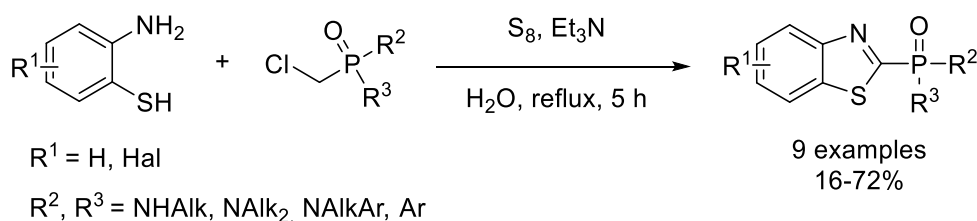


Схема 1. Синтез 2-фосфорилбензотиазолов

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ в рамках научного проекта № 22-13-00161.

### Список литературы:

1. Chistyakov, V. V. et al. *Pharm. Chem. J.*, **1988**, 22(10), 721-725.
2. Ganie S. Y. et al. *Toxicology.*, **2022**, 153181.
3. Sayed, A. A. et al. *Nat. med.*, **2008**, 14(4), 407-412.
4. Kozlov M. A. et al. *Eur. J. Org. Chem.*, **2022**, 2022(30), e202200586.

## **СИНТЕТИЧЕСКИЕ И ПОСТСИНТЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РЕГУЛИРОВАНИЯ ДОЛИ ПАРНЫХ КИСЛОТНЫХ ЦЕНТРОВ ЦЕОЛИТА MF1.**

Д.В. Брутер<sup>1</sup>, В.С. Павлов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>. ИИХС РАН, Москва, 119991, Ленинский проспект, 29

<sup>2</sup>. МГУ им. М.В. Ломоносова, Хим. факультет, Москва, 119991, Ленинские горы, 1-3.

*pavlov@ips.ac.ru*

Распределение атомов алюминия по каркасу цеолитов представляет в настоящее время большой научный и практический интерес. Это распределение бывает различных типов: по объёму кристалла, по неэквивалентным кристаллографическим позициям и по взаимному расположению атомов алюминия. Влияние последнего фактора, в частности, доли парных центров (последовательностей Al-(Si)<sub>n</sub>-Al с n = 2, 3) на каталитические свойства образцов при постоянстве прочих параметров цеолитного катализатора было показано для таких реакций, как олигомеризация алкенов, крекинг алканов и др. Однако, независимое регулирование содержания парных центров и других параметров цеолита на данный момент сопряжено со значительными трудностями, и, соответственно является актуальной задачей.

В рамках представленного исследования доля парных центров цеолита MF1 регулировали с использованием как синтетических (добавление хлорида натрия в синтетическую смесь), так и постсинтетических инструментов (деалюминирование с помощью азотной кислоты и гексафторсиликата аммония (ГФСА)). Было показано, что ионы натрия значительно снижают долю парных центров с 40% до 15% в цеолите MF1 при сохранении прочих физико-химических свойств. В свою очередь, образцы, полученные при деалюминировании образца, содержащего 40% парных центров ГФСА и азотной кислотой, содержали 45% и 15% парных центров соответственно. При этом прочие физико-химические свойства образцов совпадали, что позволяет рассматривать деалюминирование в качестве эффективного метода регулирования содержания парных центров при постоянстве прочих физико-химических свойств цеолита. Сравнение каталитических свойств, полученных образцов в реакции конверсии метанола в углеводороды показало, что стабильность образцов тем меньше, чем выше общее содержание алюминия и абсолютная концентрацией изолированных центров.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-00005, <https://rscf.ru/project/23-73-00005/>



## ДИЗАЙН ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ ИЗ 5-ГИДРОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛА

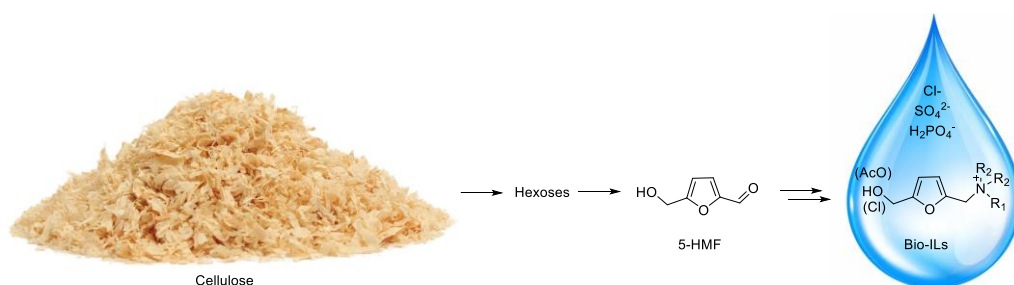
А. В. Вавина, М. М. Сейткалиева, В.П. Анаников

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

*119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: vavina\_anna@ioc.ac.ru*

Ионные жидкости (ИЖ) – это органические легкоплавкие соли ( $T_{пл} \leq 100^\circ\text{C}$ ), стабильные в жидком состоянии. Физические и физико-химические параметры ИЖ сильно зависят от структуры, что дает возможность «настраивать» растворители под конкретные задачи. В настоящее время ионные жидкости применяются в качестве реакционных сред, экстрагентов, поверхностно-активных веществ, электролитов, смазочных материалов. Однако, высокая стоимость и трудная регенерация являются большим препятствиями на пути массового применения ИЖ в промышленности. Для снижения стоимости производства и экологической нагрузки необходим переход к получению ионных жидкостей из биовозобновляемого сырья. Хорошей альтернативой не возобновляемым ароматическим прекурсорам является 5-гидроксиметилфурфурол (5-НМФ) (соединение-платформа), получаемый напрямую из целлюлозы.[1] Различные функциональные группы, расположенные в  $\alpha$ -положениях, позволяют производить функционализацию фуранового фрагмента ортогонально в двух направлениях.

Разработаны методы дизайна катионов аммонийных ИЖ из 5-НМФ, позволяющие получать протонные и апротонные ИЖ. Процесс создания катионного центра включает в себя два этапа: восстановительное аминирование и последующее протонирование или кватернизацию. Гидроксиметильная группа может быть оставлена без изменений, защищена ацетатной группой или заменена на атом хлора. [2]



Работа выполнена при поддержке гранта Научной Школы НШ-5199.2022.1.3

### Список литературы:

1. Galkin K.I.; Ananikov V. P. *ChemSusChem*. **2019**, 12, 2976.
2. Seitkalieva M.M.; Vavina A.V., Posvyatenko A.V.; Egorova K.S.; Kashin A.S.; Gordeev E.G.; Strukova E.N.; Romashov L.V., Ananikov V. P. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2021**, 9, 3552.

## СИНТЕЗ И МИРОБИОЛОГИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ТРИС-ЧАС НА ОСНОВЕ ИЗОЦИАНУРОВОГО ЛИНКЕРА

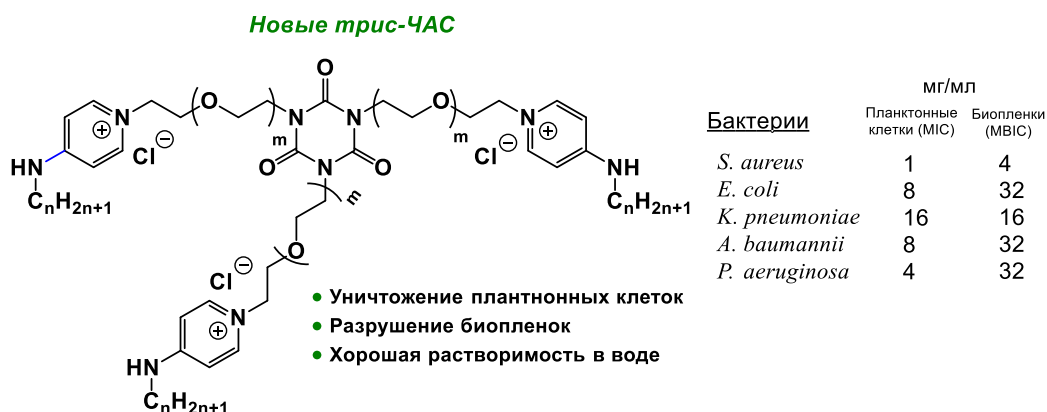
А. Б. Валеев<sup>1,3</sup>, М. А. Сефeryн<sup>1</sup>, Н.А. Фролов<sup>1</sup>, Е.А. Саверина<sup>1,2</sup>, А.Н. Верещагин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, 47; <sup>2</sup> Тульский государственный университет, 300012, Тула, пр. Ленина, 92;

<sup>3</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь, 9. E-mail: [valeev@ioc.ac.ru](mailto:valeev@ioc.ac.ru)

Одной из основных постпандемических проблем является развитие бактериальной резистентности к коммерческим биоцидам из-за их чрезмерного использования. Это приводит к резкому снижению эффективности лечебно-профилактических мероприятий в стационарах и способствует распространению летальных инфекций.

Примером широко используемых антимикробных агентов, являются четвертичные аммониевые соединения (ЧАС). Они представляют собой класс катионных поверхностно-активных веществ, дестабилизирующих клеточную мембрану бактерий, приводя к быстрому лизису клеток. Исследования показали, что повышенное количество заряженного азота и алкильных хвостов благоприятны для биоцидного эффекта. Немало важным фактором, определяющим безопасность применения новых ЧАС в медицине и хозяйстве, является их растворимость в воде. Использование водных растворов, содержащих ЧАС, значительно безопаснее для человека, чем спиртовых.



В данном исследовании мы сообщаем о синтезе и микробиологической оценке новых водорастворимых трис-ЧАС на основе изоцианурового линкера с эфирными фрагментами. Соединения испытаны на широком спектре патогенных микроорганизмов, в том числе на биопленках и высокорезистентных клинических штаммах. Данный подход обеспечил создание эффективных противомикробных препаратов нового поколения из доступных ресурсов.

## ВЛИЯНИЕ ЛИГАНДНОГО ОКРУЖЕНИЯ В КОМПЛЕКСАХ ТИПА ХОВЕЙДЫ-ГРАББСА НА ИХ КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ

К. А. Васильев, А. С. Антонова, Н. А. Логвиненко, Н. С. Волчков, Ф. И. Зубков.

Российский университет дружбы народов

117198 Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6. E-mail: kivi404@ya.ru

Данная работа посвящена разработке эффективных методов синтеза новых металлокомплексов типа Ховейда-Граббса с неизученным лигандным окружением для исследования их каталитической активности в реакции метатезиса олефинов.

Исходя из конечного этапа сборки катализатора (Схема 1) была проведена работа по получению  $\alpha$ -замещенных стиролов, для введения их в реакцию с ранее описанным комплексом Ind II для получения новых металлокомплексов типа Ховейда-Граббса.

Для получения 2-винилбензиламинов в качестве предшественника использовались 1-алкил-3,4-дигидроизохинолины, которые последовательно алкилировали диалкилсульфатами и восстанавливали с получением соответствующих 1-алкил-N-алкил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов (THQs). После чего проводили повторное алкилирование атома азота с последующим расщеплением по Гофману [1].

Для «сборки» металлокомплексов стиролы, полученные в первой части работы, вводили в реакции с инденилиденовым комплексом в инертной атмосфере аргона при нагревании в абсолютном толуоле.

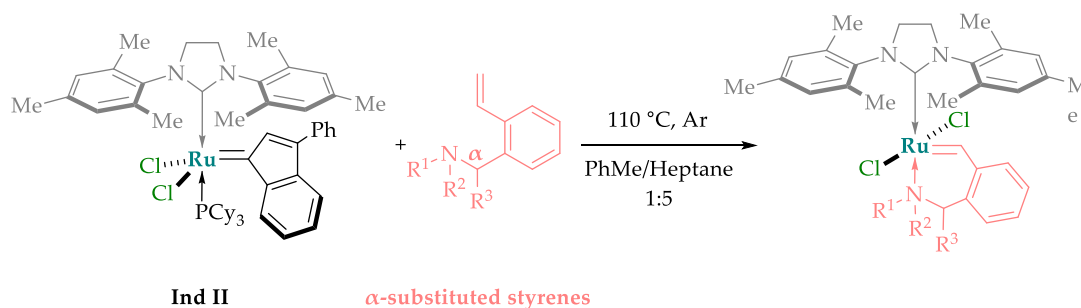


Схема 1. Синтез дикоординированных рутениевых катализаторов

В заключительной части работы были изучены каталитические свойства полученных комплексов рутения в модельных реакциях метатезиса с образованием цикла (RCM) для оценки их эффективности.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 22-23-00490

### Список литературы:

1. Vasilyev, K. A., Antonova, A. S., Volchkov, N. S., Logvinenko, N. A., Nikitina, E. V., Grigoriev, M. S., Novikov, A. P., Kouznetsov, V. V., Polyanskii, K. B., Zubkov, F. I. *Molecules*. **2023**, *28*, 1188.

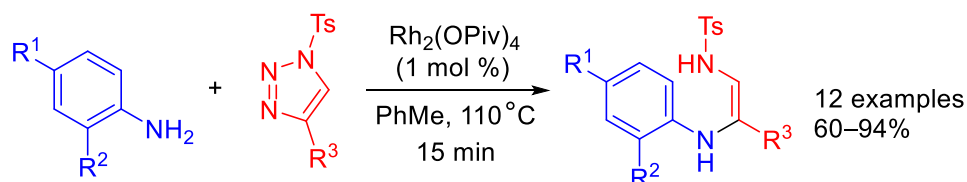
## СИНТЕЗ ЭТЕН-1,2-ДИАМИНОВ РОДИЙ(II)-КАТАЛИЗИРУЕМОЙ РЕАКЦИЕЙ 1-ТОЗИЛ-1,2,3-ТРИАЗОЛОВ С ПЕРВИЧНЫМИ АНИЛИНАМИ

Д. С. Васильченко, Н. В. Ростовский

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии  
198504, Россия, Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский пр., 26.*

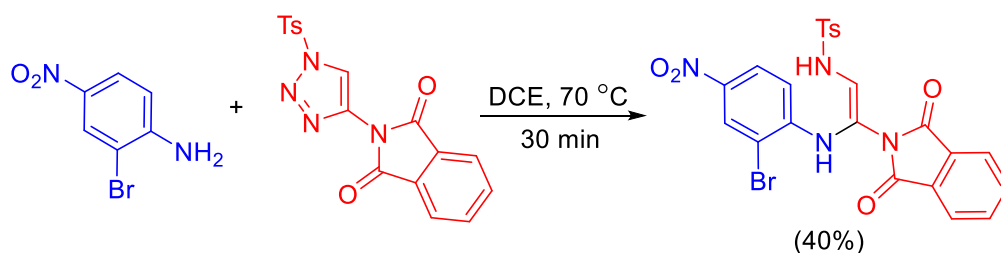
*E-mail: dima.vasilchenko.06@mail.ru*

1-Сульфонил-1,2,3-триазолы являются удобными прекурсорами для генерирования реакционноспособных азавинилкарбенов ( $\alpha$ -иминокарбеноидов), которые могут быть использованы для синтеза широкого набора уникальных гетероциклических и ациклических соединений, что отражено в недавней обзорной статье [1]. В рамках нашего исследования мы разработали подход к ранее неизвестным (*Z*)-*N*-арил-*N'*-тозилэтен-1,2-диаминам путем реакции *N*-*H*-внедрения родиевых азавинилкарбенов, образующихся из 1-тозил-1,2,3-триазолов, с незамещенными по азоту анилинами.



$R^1 = \text{H, NO}_2, \text{Me, OMe}; R^2 = \text{Br, I, NO}_2$

$R^3 = \text{Ph, } p\text{-Tol, } m\text{-Tol, } 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4, 3,4\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 4\text{-BrC}_6\text{H}_4, 2\text{-thienyl}$



Аналогичная реакция 1-(тозил)-4-фталимидо-1*H*-1,2,3-триазола с 2-бром-4-нитроанилином протекает при нагревании без использования родиевого катализатора, что является первым примером реакции *N*-*H*-внедрения 1-сульфонил-1,2,3-триазолов, происходящей без металлокатализатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 19-73-10090.

### Список литературы:

1. Akter, M.; Rupa, K.; Anbarasan, P. *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 13108.

## ПРИМЕНЕНИЕ РЕАКЦИИ ЭШЕНМОЗЕРА В СИНТЕЗЕ ПРОИЗВОДНЫХ ИМИДАЗО[4,5-*d*]ИМИДАЗОЛОВ

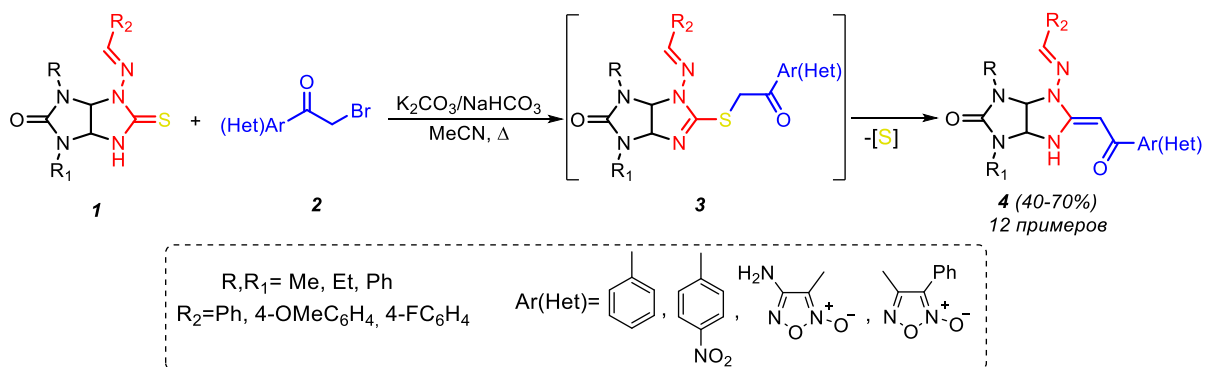
Е. Е. Виноградова, А. А. Ларин, Г. А. Газиева

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

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

Реакция Эшенмозера (The Eschenmoser sulfide contraction) является одним из эффективных методов создания С-С связи посредством элиминирования серы. Этот подход успешно применяется в полных синтезах природных соединений [1].

В большинстве случаев реакция Эшенмозера представляет собой алкилирование вторичных или третичных тиоамидов с последующим элиминированием серы в присутствии тиофилов (например, Ph<sub>3</sub>P) [2]. Нами были подобраны условия взаимодействия N-аминотиогликольурилов **1** с α-галогенкетонами **2** с образованием производных имидазо[4,5-*d*]имидазолов **4** без выделения промежуточного продукта S-алкилирования **3**, а также без использования добавок тиофила. Стоит отметить, что для соединений **4**, содержащих фуроксановый фрагмент в качестве основания использовали NaHCO<sub>3</sub>, в то время как для соединений с арильными заместителями в этих условиях образуются исключительно S-алкилированные производные **3**.



Таким образом, был получен ряд новых имидазо[4,5-*d*]имидазолов с экзоциклической двойной связью, содержащей как арильные, так и гетероарильные заместители. Полученные соединения имеют большой синтетический потенциал за счет образования электронодефицитной кратной связи.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта № 19-73-20074-П.

### Список литературы:

- Hussaini, S. R.; Chamala, R. R.; Wang, Z. *Tetrahedron*. **2015**, *71*, 6017.
- Pettersson, B.; Hasimbegovic, V.; Bergman, J. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 1554.

## СИНТЕЗ СПИРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПИРРОЛИДИНОВ: ОТ ХИМИЧЕСКОГО РАЗНООБРАЗИЯ К БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

Л.В. Виноградова, К.Ю. Комарова, А.Ю. Лукин

МИРЭА – Российский технологический университет, институт тонких химических технологий им. М.В.Ломоносова, проспект Вернадского, д. 86, г. Москва, 119571, Российская Федерация; E-mail: [ylv010599@andex.ru](mailto:ylv010599@andex.ru)

В последние годы спироциклические соединения вызвали значительный интерес в медицинской химии из-за их многочисленной биологической активности, связанной, прежде всего, с их универсальностью и структурным сходством с важными фармакофорными центрами [1]. Нами были разработаны простые способы синтеза новых спироциклических пирролидинов (**2-9**) с широким набором гетероциклических заместителей за пределами скаффолда. Широкое варьирование природы заместителей и каркаса спироцикла позволило получить библиотеку «привилегированных» строительных блоков, которая успешно была использована нами для поиска новых антибактериальных соединений.

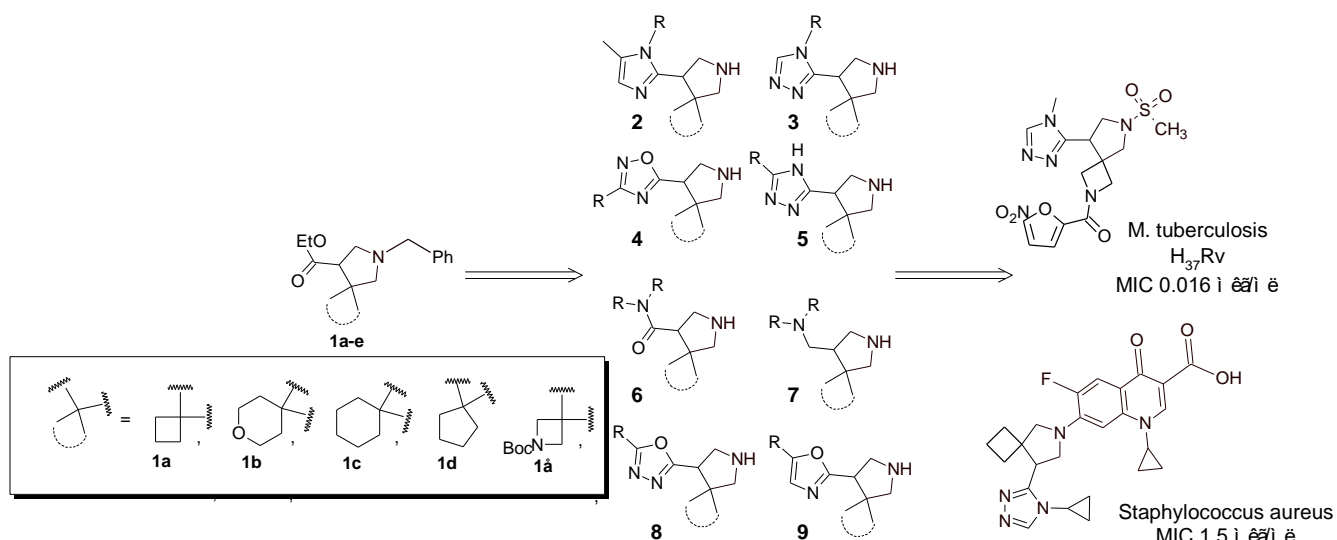


Схема 1. Синтез спироциклических пирролидинов.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (грант FSFZ-2023-0004).

### Список литературы:

[1] Chupakhin E., Babich O, Prosekov A, Asyakina L, Krasavin M. Spirocyclic Motifs in Natural Products. *Molecules*. 2019 Nov 17;24(22):4165.

## ПОИСК УСЛОВИЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ 1,5 ЗАМЕЩЕННЫХ ПИРАЗОЛОВ

Ю. С. Власова<sup>1,2</sup>, М. Г. Медведев<sup>2</sup>, В.П. Анаников<sup>1,2</sup>

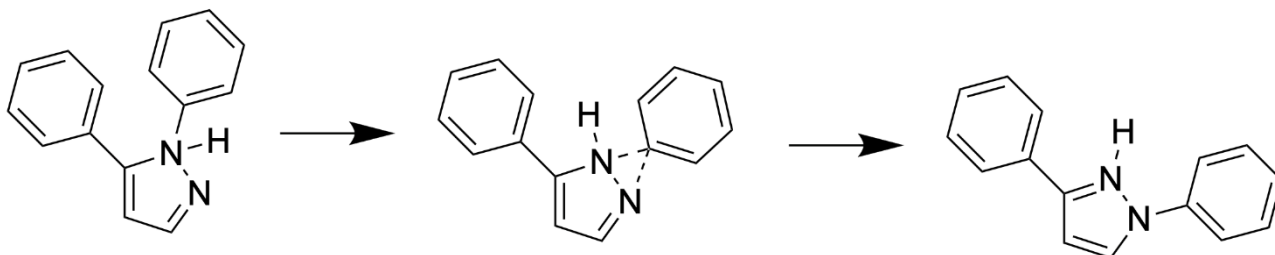
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

119991 Москва, Ленинские горы, дом 1 стр. 3

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Интерес к синтезу производных 1,2-азолов не утихает несколько последних десятилетий благодаря проявляемой ими активности в области сельского хозяйства, фармацевтики, пищевой и косметической промышленности. Для увеличения региоселективности получаемых соединений было разработано множество эффективных методик [1], однако нет упоминаний об изомеризации выделенных соединений. Существуют исследования, направленные на проведение 1,2 миграции заместителя, но для других молекул [2], поэтому в этой работе был проведен поиск условий миграции заместителя по связи между 2 атомами азота в пиразольном кольце.



В ходе работы были получены значения энергий и барьеров активации реакции, изображенной на рисунке. Кроме того, были проверены различные пути снижения энергетических параметров. Все расчеты производились в программном пакете ORCA версии 5.0.3 [3] с использованием функционала PBE0 с дисперсионной поправкой D3, базиса TZVP и неявной модели растворителя CPCM. Расчеты квантификаторов проходили в программе Multiwfn (версия 3.7) [4].

### Список литературы:

1. Fustero, S. et al. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 11, 6984-7034.
2. Snape, T.J. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1823-1842.
3. Neese F. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 1, 73-78.
4. Lu, T.; Chen, F. *J. Comp. Chem.* **2011**, *33*, 580-592.

## Синтез и изучение строения новых рутениевых дикоординированных катализаторов типа Хovejды-Грaббса для реакции метатезиса олефинов

Н. С. Волчков, Н. А. Логвиненко, А. С. Антонова, К. А. Васильев,  
Ф. И. Зубков

*Российский университет дружбы народов*

115419 Москва, ул. Орджоникидзе 3. E-mail: volchkovns@gmail.com

Ранее нашей научной группой были описаны шестичленные хелатные комплексы рутения, хорошо проявившие себя в реакции метатезиса в качестве катализаторов. В литературе описаны комплексы, содержащие тридентатные бензилиденовые лиганды, которые находят свое применение в различных областях химии, а также привлекают исследователей своим необычным строением. Данное исследование направлено на разработку методов получения новых лигандов с различными заместителями, а также выявлении зависимости, описывающей изменение каталитической активности при варьировании таких координирующих атомов р-элементов, как O, S, N.

Полученные лиганды были введены в реакцию с известным прекурсорным комплексом **Ind III**, целевые катализаторы были выделены в виде зеленых порошков с хорошими выходами.

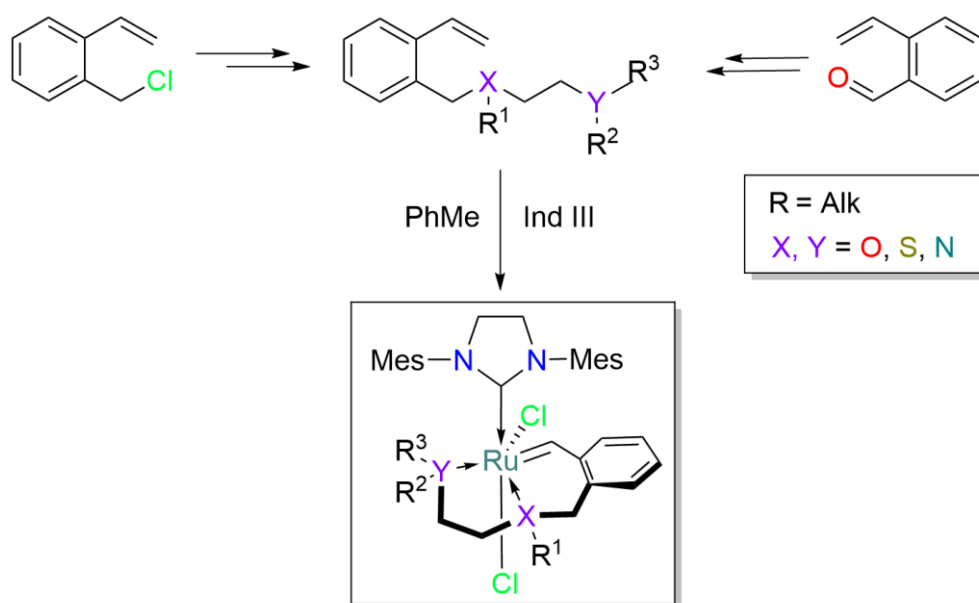


Схема 1. Синтез дикоординированных рутениевых катализаторов



## Синтез и люминесцентные свойства 4,7-ди(9*H*-карбазол-9-ил)- [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*d*]пиридазина

К.Ш.Гайсин,<sup>1,2</sup> Т.Н. Чмовж<sup>1,3</sup> О.А. Ракитин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47.

<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

<sup>3</sup> Научно-образовательный центр «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет, Российская Федерация, 454080 Челябинск, просп. В. И. Ленина, 76

Халькогеназотсодержащие гетероциклические соединения активно используются при создании органических светодиодов (OLED). Несмотря на перспективность производных [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*d*]пиридазина в этой области, на сегодняшний день они практически не изучены. В нашей лаборатории получен 4,7-ди(9*H*-карбазол-9-ил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*d*]пиридазин **1** и изучены его люминесцентные свойства.

Было показано, что 4,7-ди(9*H*-карбазол-9-ил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*d*]пиридазин **1** не удается синтезировать из дихлорпиридазинофуросана **2** с помощью реакций ароматического нуклеофильного замещения, Бухвальда-Хартвига или Ульмана. Данное соединение **1** было получено путем последовательного проведения реакций ароматического нуклеофильного замещения дихлорида **2** гексагидрокарбазолом **3** с последующим окислением образующегося производного **4** 2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохиноном (DDQ) (Схема 1).

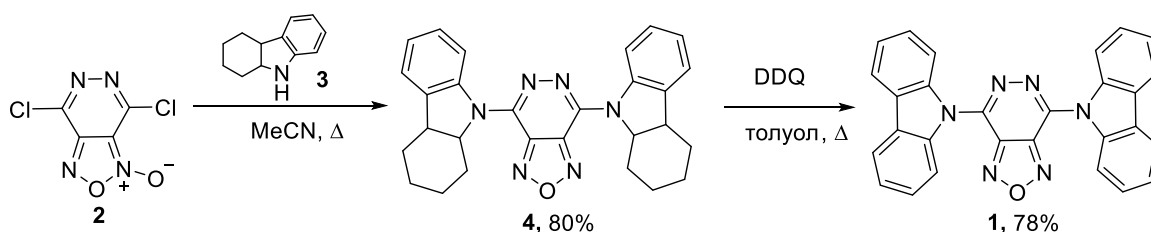


Схема 1

Показано, что оксадиазолопиридазин **1** излучает свет в ближней ИК-области спектра ( $\lambda_{\text{max}} = 706$  нм) в хлороформе, что делает его перспективным материалом для использования в качестве активного излучающего слоя в ИК-ОЛЕДах [1].

### Список литературы:

1. Chmovzh, T.N.; Kudryashev, T.A.; Gaisin, K.S.; Rakitin, O.A. *Molbank*. **2022**, M1428

## ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ КОМПОЗИТА ИЗ ПОЛИГИДРОКСИБУТИРАТА С ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТОМ РАЗЛИЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

К. Г. Гаспарян, П. М. Тюбаева

<sup>1</sup>*Российский экономический университет им. Г. В. Плеханова  
117997 Москва, Стремянный пер. 36. E-mail: gasparyan.kr@yandex.ru*

<sup>2</sup>*Институт биохимической физики имени Н.М. Эмануэля РАН  
119334 Москва, Косыгина 4. E-mail: polina-tyubaeva@yandex.ru*

В данной работе было исследовано, как введение  $\alpha$ -трикальцийфосфата (ТКФ) в матрицу биополимера полигидроксibuтирата (ПГБ) влияет на его морфологию и на структуру. Метод получения нетканого волокнистого материала- электроформование, были рассмотрены материалы из чистого ПГБ, с добавлением 3% ТКФ и с добавлением 10% ТКФ. Были использованы электронная микроскопия и метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Полученные данные представлены в таблице 1.

Таблица 1. Структурный анализ материалов

Материал	Микроскопия		ДСК
	Диаметр волокон, мкм	Диаметр дефектов, мкм	Кристалличность,%
ПГБ чистый	от 1.08 до 3.23	от 18.86 до 59.46	57.07
ПГБ + 3% ТКФ	от 0.9 до 2.34	от 15.27 до 42.21	57.44
ПГБ + 10% ТКФ	от 1.20 до 2.19	от 9.72 до 25.37	53.07

Можем предположить, что добавление ТКФ повлияло на морфологию микросфер у ПГБ, частицы ТКФ могут действовать как кристаллизационные центры [1], увеличивая кристалличность композита. Также наблюдается уменьшение дефектов, что может улучшить физико-механические свойства материала.

Подводя итог, ТКФ представляет собой биоактивный, биосовместимый, остеоиндуктивный и биорезорбируемый материал [2], следовательно, есть потенциал для применения в инженерии костной ткани. Внедрение ТКФ положительно влияет на структуру ПГБ и на морфологию композита.

### Список литературы:

1. J.M. Lane, O.A. Shonuga Tricalcium Phosphate // Comprehensive Biomaterials. - 2011
2. Азарова О.А., Азарова Е.А., Харитонов Д.Ю., Шевченко Л.В. Современные аспекты применения остеопластических материалов в хирургической стоматологии // Биотехнологии в медицине. – 2019.

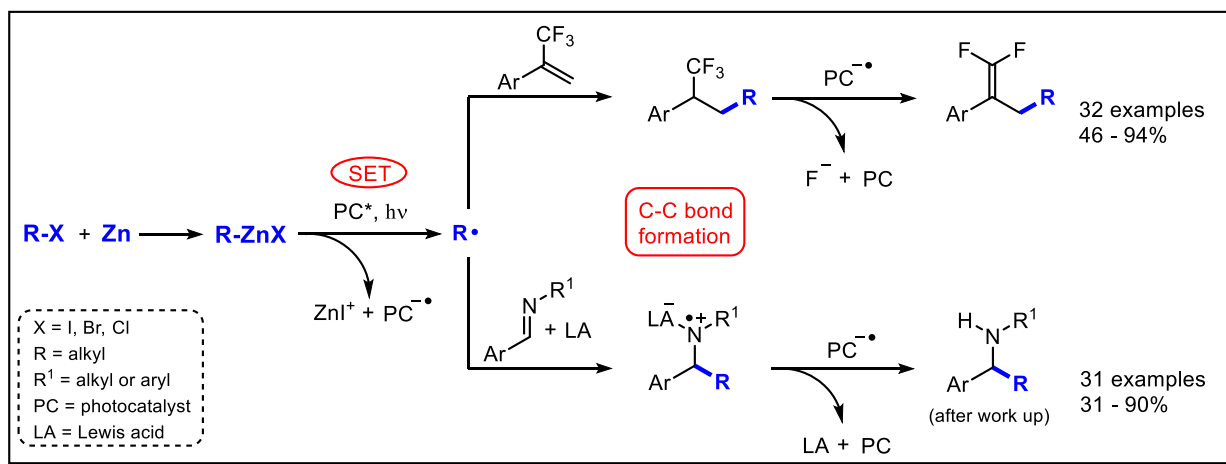
## ФОТОРЕДОКС АКТИВАЦИЯ ЦИНКОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В РЕАКЦИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ СВЯЗИ С-С

А.А. Гладков, В.В. Левин, А.Д. Дильман

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

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: gladkov-antosha21@mail.ru

Появление фоторедокс-катализа ознаменовало собой новый этап развития органического синтеза. Действительно, процессы, которые формально можно рассматривать как сочетание нуклеофила и электрофила, могут активироваться в фотокаталитических условиях и идти по радикальному механизму. Одна из механистических возможностей для проведения таких реакций основана на первоначальном одноэлектронном окислении (SET) углерод-центрированного нуклеофильного реагента с образованием радикала. Нами было показано, что в роли источника радикала можно успешно использовать цинкорганические реагенты, генерируемые *in situ* из алкилгалогенидов и металлического цинка. Главными преимуществами использования цинкорганических реагентов для создания новых С-С связей является их пониженная нуклеофильность, что сказывается на толерантности по отношению к функциональным группам.



Наши исследования показали, что цинкорганические реагенты при фоторедокс-активации эффективно сочетаются с  $\alpha$ -трифторметилстиролами, *N*-арил- и даже *N*-алкил-замещенными имидами, давая соответствующие продукты с хорошими выходами.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 21-73-20121.

### Список литературы:

1. A. A. Gladkov, G. N. Chernov, V. V. Levin, V. A. Kokorekin, A. D. Dilman, *Org. Lett.* **2021**, 23, 9645–9648.
2. A. A. Gladkov, V. V. Levin, A. D. Dilman, *J. Org. Chem.* **2023**, 88, 1260–1269.

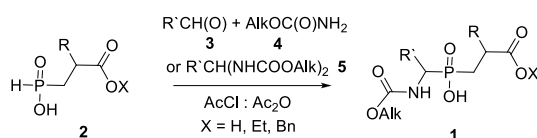
## Амидоалкилирование фосфонистых карбоновых кислот

С. Р. Головащ, Д. Е. Иванов, В.В. Рагулин

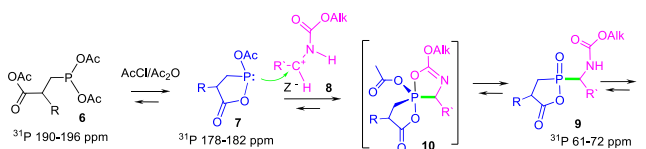
Институт физиологически активных веществ ФГБУН ФИЦ проблем химической физики  
и медицинской химии Российской академии наук (ИФХВ РАН)

142432 Черноголовка Московской обл., Северный пр.1. E-mail: s.morgunova@inbox.ru

Фосфиновые пептиды **1**, содержащие негидролизуемый Zn-хелатирующий фосфиновый фрагмент, связывающий две аминокислотные компоненты дипептида, являются эффективными ингибиторами Zn-металлопротеиназ, вовлеченных во множество разнообразных биологических процессов [1]. В данной работе обсуждаются результаты синтеза фосфиновых пептидов **1** путем амидоалкилирования фосфонистых карбоновых кислот **2** с использованием альдегидов **3** и алкилкарбаматов **4** или продуктов их взаимодействия, N,N'-алкилиденбискарбаматов **5**. Изучение 2-х и 3-х компонентных версий реакции проводили в среде AcCl/Ac<sub>2</sub>O (1:4÷1:1), обладающей сильными ацилирующими и дегидратирующими свойствами [1].



Исследования показали, что фосфонистые карбоновые кислоты **2** (X=H) обладают значительно большей реакционной способностью в сравнении с эфирами **2** (X=Et, Bn). Мы обнаружили, что фосфонистые карбоновые кислоты в условиях реакции подвергаются ацилированию и дегидратации с образованием соединений линейного **6** и циклического **7** строения, что подтверждается характерными для соединений трехкоординированного фосфора сигналами в спектрах <sup>31</sup>P ЯМР реакционной смеси. Для карбоновых эфиров **2** (X=Et, Bn) наблюдаются только сигналы линейной формы **6** в области 190-196 м.д. <sup>31</sup>P ЯМР спектра. Вероятно, смешанный фосфокарбонный ангидрид, фосфолактон **7** является интермедиатом, непосредственно участвующим в образовании искомой P-C связи в результате атаки заряженного шиффова катиона **8**, генерируемого *in situ* из алкилиденбискарбамата **5** [1].



В работе обнаружен фосфолактон **9**, последний интермедиат этой реакции, и показан обратимый характер его превращения в фосфиновый пептид **1**. Предложена гипотеза образования спирофосфорана **10** в процессе образования фосфор-углеродной связи связи [1].

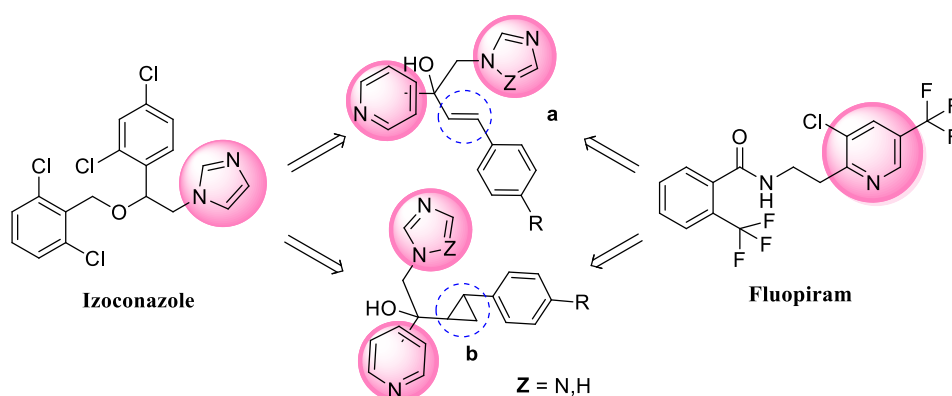
1. M. Dmitriev, S. Golovash, A. Borodachev, V. Ragulin. *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 593-600.

## СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ФУНГИЦИДНАЯ АКТИВНОСТЬ 2-АЗОЛИЛ-1-ПИРИДИЛЭТАНОЛОВ

А.С. Гончарова, С.В. Попков

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева  
Факультет химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов,  
Москва, Россия. E-mail: angonml@yandex.ru*

При сочетании в химическом соединении пиридинового фрагмента с азольным расширяется ряд антимикотических препаратов, увеличивается их взаимодействие с водой, а также повышается возможность к расширению спектра их фунгицидной активности.



Самый оптимальный способ получения 2-азолил-1-пиридилэтанолов – это синтез с получением на промежуточной стадии оксиранов по реакции Кори-Чайковского [1]. Этот метод позволяет с минимальным количеством стадий синтезировать необходимую молекулу.

В настоящей работе, при воспроизведении синтезов ранее полученных 1-(2-арилвинил)-2-азолил-1-пиридилэтанолов (а) [1], удалось повысить выход целевых соединений, а также выделить и охарактеризовать ряд нестабильных оксиранов. Предложена модифицированная схема синтеза 2-азолилпиридилэтанолов с включением последовательного метилирования по C=C и C=O связям пиридилстирилкетонов по реакции Кори-Чайковского. Таким образом были получены целевые 2-(1-азолил)-1-пиридил-[2-арилциклопропил]этанолы (b). Результаты исследований полученных соединений на фунгицидную активность в отношении ряда фитопатогенных грибов позволят сравнить по фунгитоксичности аналоги из двух рядов 2-азолил-1-пиридилэтанолов и выбрать наиболее перспективные соединения для создания новых антимикотиков.

### Список литературы:

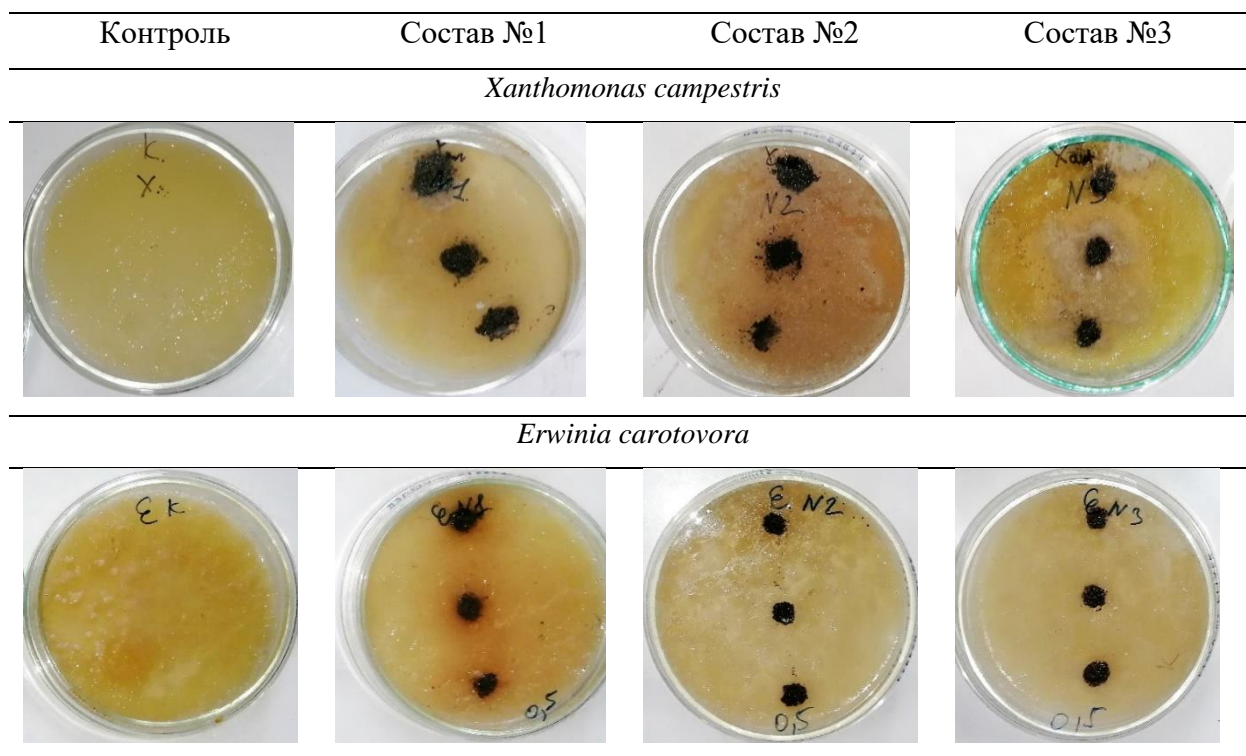
1. Zakharychev V.V.; Kuzenkov A.V. *Chem. Het. Comp.* **2007**, 43, 1167-1174.

## АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВ ИЗ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ 03X17H10M2 С СЕРЕБРОМ

Горбенко А. Д., Каплан М. А., Конушкин С. В., Насакина Е. О., Сергиенко К. В., Баикин  
А. С., Иванников А. Ю., Севостьянов М.А.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН  
119334 Москва, Ленинский просп. 49. E-mail: artemgorbenk@yandex.ru.ru

При проведении операций по протезированию существует вероятность бактериального заражения в прооперированной области. Такая проблема может привести к необходимости вмешательства из-за ухудшившегося состояния пациента или возникновения аллергической реакции. Один из способов избежать этого – внедрение серебра, нарушающего метаболизм бактерий и приводящего к их гибели, в материал имплантатов. Для выявления антибактериальных свойств у порошков из Ag-модифицированной 03X17H10M2 были получены три образца порошков (№1 – 0% Ag по массе, 2 - 0,2%, №3 - 0,5%). Исследование антибактериальной активности проводилось на бактериях родов *Erwinia carotovora* и *Xanthomonas campestris*.



По результатам опыта по выявлению антибактериальных свойств у порошков 3X17H10M2, легированных серебром в количестве 0,2% и 0,5% по массе, установлено, что содержания Ag в 0,5% достаточно, чтобы материал подавлял развитие вредоносных бактерий родов *Xanthomonas campestris* и *Erwinia carotovora*.

## **НОВЫЕ ПОЛИКОМПЛЕКСЫ, ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ДЛЯ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

И.В. Григорян<sup>1,2</sup>, К.В.Потапенков<sup>1</sup>, В.В.Спиридонов<sup>1</sup>, И.В.Таранов<sup>2</sup>, Г.Б.Хомутов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова 119991 Москва,  
Ленинские горы, 1*

<sup>2</sup>*Институт радиотехники и электроники имени В.А. Котельникова РАН, 125009, Москва,  
ул. Моховая 11, корп.7 E-mail: grigorian.iv19@physics.msu.ru*

В данной работе представлены новые коллоидные носители лекарственных соединений, представляющие собой магнитные поликомплексы на основе молекул полиакриловой кислоты различной молекулярной массы и биогенного полиамина спермина.

Для определения свойств поликомплексов были использованы разнообразные методы полимерной и коллоидной химии. Методом динамического светорассеяния были определены гидродинамические диаметры поликомплексов. Для разных соотношений между числом звеньев полимера и числом молекул сшивателя были определены электрофоретические подвижности систем. Методом статического светорассеяния была определена молекулярная масса полимерных систем. Была продемонстрирована возможность включения в поликомплексы лекарственных соединений на примере противоопухолевого антибиотика доксорубицина.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 23-12-00125)

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КРЕМНИЙОКСИУГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ СИНТЕЗОМ

И. С. Гришин<sup>1</sup>, Н. Н. Смирнов<sup>1</sup>, Д. Н. Смирнова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»

153000 Иваново, Шереметевский просп. 7. E-mail: grish.in.03.97@gmail.com

<sup>2</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук

153045 Иваново, ул. Академическая, 1

Кремнийоксиуглеродные композиты представляют собой материалы сложного строения. Их ключевым компонентом являются оксикарбиды кремния, которые формально могут быть описаны как продукты внедрения углерода в сетевую структуру силикатов. Часть углерода находится в  $sp^3$ -гибридизации (карбидный углерод), а часть представлена в виде сильно разупорядоченного, турбостратного углерода, имеющего  $sp^2$ -гибридизацию.

Уникальная структура оксикарбидов кремния и композитов на их основе определяет все их свойства, в частности, высокую прочность, химическую и термическую устойчивость. На основе кремнийоксиуглеродных композитов можно получать различные типы материалов, например, покрытия, трубки, волокна и т.д. Особый интерес вызывают пористые структуры, которые хорошо подходят на роль адсорбентов и носителей каталитически активных металлов.

Оксикарбиды кремния и композиты на их основе чаще всего получают посредством высокотемпературного пиролиза кремнийорганических соединений. В настоящее время разрабатываются и другие методы получения. Одним из наиболее перспективных считается механохимический синтез.

Механохимический синтез проводился посредством механической обработки ряда смесей активированного угля и гидратированного оксида кремния с различным массовым соотношением. Структура полученных композитов изучалась с помощью сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии. Химическое строение поверхности анализировали посредством потенциометрического титрования.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).



## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ДИ- И ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ ТРИАЗИНИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

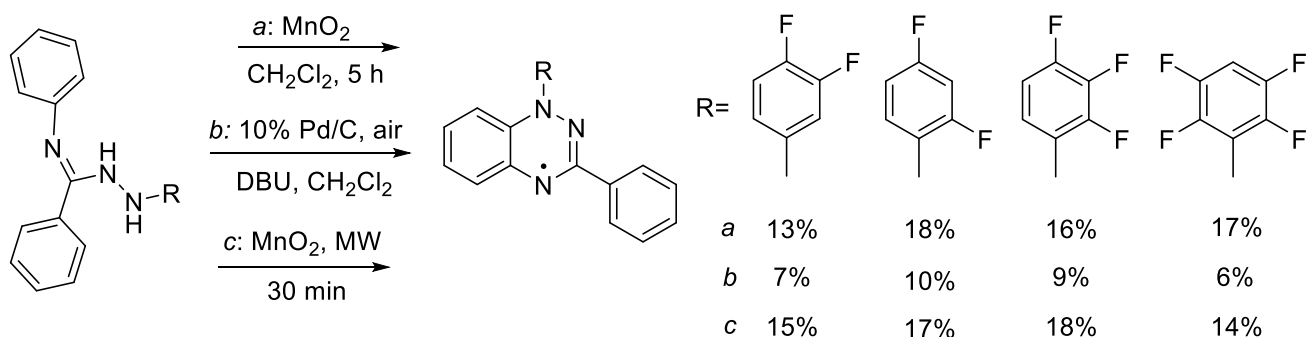
Д. А. Гуляев,<sup>1</sup> Г. В. Романенко,<sup>2</sup> Е. В. Третьяков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

<sup>2</sup>Институт «Международный томографический центр» СО РАН

Триазинильные радикалы (радикалы Блаттера) – один из наиболее востребованных классов органических парамагнетиков в области молекулярного дизайна магнитных материалов, конструирования высокоспиновых систем, компонентов спинтроники, гибридных материалов и молекулярных сенсоров. Несмотря на широкий ряд ранее синтезированных радикалов Блаттера, сведения об их фторированных производных скудны. Вместе с тем, высокая энергия связи C–F, присущие ей высокая прочность и большой дипольный момент обуславливают уникальные эффекты атома F как заместителя. В ходе систематического исследования влияния этих эффектов на свойства радикалов Блаттера, синтезированы их фторированные производные. Соединения полностью охарактеризованы, в том числе методом рентгеноструктурного анализа.



## ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ СОЧЕТАНИЕ СУЛЬФОНИЛГИДРАЗИДОВ И ВИНИЛАЗИДОВ

Гупта К. Н.<sup>1,2,\*</sup>, Мулина О. М.<sup>2</sup>, Терентьев А.О.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова

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

<sup>2</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

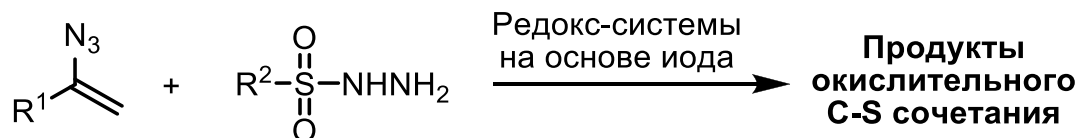
119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: karina\_gupta@mail.ru

В последние годы активно исследуются реакции окислительного сочетания, позволяющего под действием окислителей *in situ* генерировать из исходных субстратов реакционноспособные частицы, взаимодействие которых приводит к продукту сочетания. Подобный подход не требует предварительной функционализации стартовых реагентов, но зачастую такие реакции сопровождаются значительным количеством побочных процессов переокисления и фрагментации.

Сульфонильная группа – ключевой фрагмент различных агрохимических и медицинских агентов. Молекулы, содержащие сульфонильный рагмент, используются в реакциях арилирования, олефинирования и для получения различных гетероциклических соединений.

В настоящем исследовании нам удалось разработать метод получения N-незамещённых енаминоссульфонов. Эти структуры являются перспективными полупродуктами для получения азотсодержащих гетероциклических соединений и хиральных аминов. Нами было обнаружено, что N-незамещённые енаминоссульфоны образуются в реакции винилазидов с сульфонилгидразидами в присутствии редокс-системы  $\text{NH}_4\text{I}/\text{H}_2\text{O}_2$ . Было исследовано влияние соотношения исходных реагентов, различных растворителей и времени синтеза на эффективность реакции.

Нами также было обнаружено, что направление реакции может быть изменено путем замены источника иода в редокс-системе. Было обнаружено, что использование системы  $\text{I}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  приводит к образованию соответствующих кетосульфонов.



Работа выполнено при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-23-00476).

## СИНТЕЗ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА НОВОГО КОМПЛЕКСА С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА В РЯДУ *o*-ХИНОНА

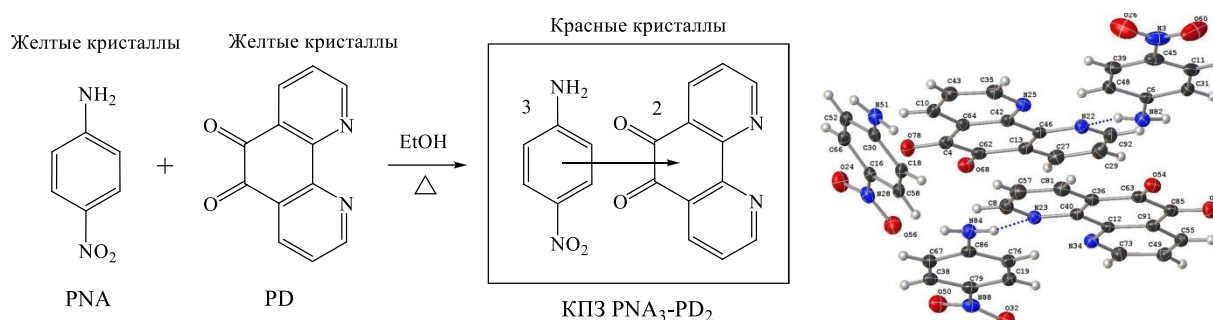
Е.А. Гусаков, И.О. Тупаева, Ю.А. Саяпин, Т.А. Красникова, Е.В. Ветрова

Южный федеральный университет, Институт физической и органической химии

344090, г. Ростов-на-Дону, Стачки просп. 194/2. E-mail: gusakovevgeniy@mail.com

Широкое изучение комплексов с переносом заряда (КПЗ) связано с их уникальными физико-химическими свойствами и возможностью их применения в различных областях, таких как органические полупроводники и солнечные элементы, оптоэлектроника и оптическая связь, а также фармакология (антибактериальная и противовоспалительная активность).

Исследование реакционной способности *o*-хинонов показало, что при взаимодействии [1,10]-фенантролин-5,6-диола (PD) с *n*-нитроанилином (PNA) образуется стабильный комплекс с переносом заряда в кристаллическом состоянии. Полученный комплекс представляет собой первый пример изолированного промежуточного соединения в реакции конденсации *o*-хинонов с анилинами, обычно приводящей к образованию соответствующих хинониминов.



Структура комплекса PNA<sub>3</sub>-PD<sub>2</sub> была определена с помощью РСА, который показал, что соотношение донора (PNA) и акцептора (PD) составляет 3:2. ИК-спектроскопия и квантово-химические расчеты показали реализацию нескольких типов донорно-акцепторных связей аминогруппы PNA с нитрогруппой другой молекулы PNA, карбонильных групп PD и гетероциклических атомов азота. Спектр диффузного отражения комплекса PNA<sub>3</sub>-PD<sub>2</sub> характеризуется длинноволновой слабоструктурированной полосой поглощения до 650 нм, что характерно для КПЗ. Согласно данным квантово-химических расчетов, полученный комплекс PNA<sub>3</sub>-PD<sub>2</sub> обладает свойствами прямозонных полупроводников.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание в сфере научной деятельности, проект № FENW-2023-0017).

## АЦЕТОНИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ДИПИРАЗОЛИЛ-1,2,4-ОКСАДИАЗОЛОВ

П. К. Гущина, Т. Э. Хоранян, И. Л. Далингер

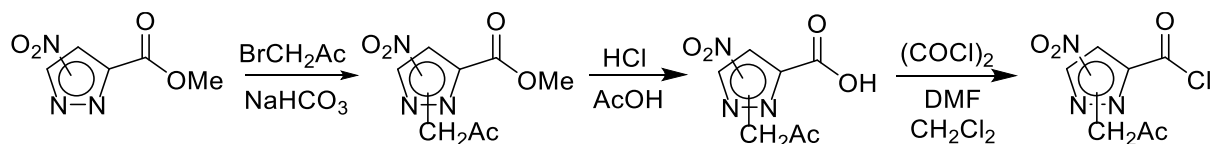
*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН*

*119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: grass2011@mail.ru*

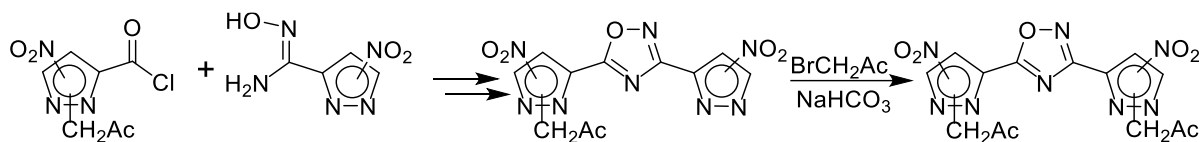
N-ацетонилазолы широко применяются в качестве высокореакционноспособных строительных блоков в гетероциклической химии. Одним из важных направлений использования N-ацетонилазолов является их деструктивное нитрование, приводящее к практически важным энергоемким N-полинитрометилазолам.

Классическим методом синтеза N-ацетонилазолов является алкилирование N-незамещенных азолов. Однако такие электрофильные реакции по N-атому пиразолов часто идут не селективно, например, попытки прямого алкилирования дипиразолилоксадиазолов приводят к смеси четырех изомеров, разделение которых крайне затруднено.

Для получения таких N-замещенных ди(нитропиразолил)-1,2,4-оксадиазолов нами предложен альтернативный подход, в котором одну из ацетонильных групп вводили в пиразольный фрагмент до формирования оксадиазольного цикла. Соответствующие синтоны - хлорангидриды нитропиразолкарбоновых кислот - были синтезированы на основе метил нитропиразолкарбоксилатов.



Синтез ди(нитропиразолил)оксадиазолов проводили по разработанному нами ранее двухстадийному методу: амидоксимы нитропиразолов ацилировали хлорангидридами кислот, содержащих N-ацетонильный фрагмент, а затем подвергали циклизации [1]. Для получения диацетонильных продуктов мы проводили второе алкилирование полученных соединений. В результате образуются лишь два изомера, которые удалось успешно отделить друг от друга.



### Список литературы:

1. Khoranyan T. E., Shkineva T. K., Vatsadze I. A., Shakhnes A. K., Muravyev N. V., Sheremetev A. B., Dalinger I. L. Regioisomeric 3,5-di(nitropyrazolyl)-1,2,4-oxadiazoles and their energetic properties // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 2022. – Т. 58, № 1. – С. 37-44.

## **ПОРЦИОННО-ИНЖЕКЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЧЕВОЙ КИСЛОТЫ И КРЕАТИНИНА НА ЭЛЕКТРОДЕ С ЭЛЕКТРО- ОСАЖДЕННОЙ БИНАРНОЙ СИСТЕМОЙ ЗОЛОТО-КОБАЛЬТ**

Добрынина Ю.П., Челнокова И.А., Шайдарова Л.Г.

*Казанский федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова*

*420008 Казань, Кремлевская д.18. E-mail: juliad99@mail.ru*

Мочевая кислота (МК) и креатинин (Кр) являются важными биологически активными соединениями. Отклонение от нормы уровня МК у человека может быть причиной многих заболеваний, к которым относят подагру, диабет, заболевания почек и сердечно-сосудистой системы. При аномальном содержании Кр в биологических жидкостях у человека развивается нарушение функции почек, мышц.

В связи с необходимостью определения МК и Кр в биологических жидкостях изучена возможность их совместного порционно-инжекционного (ПрИ-) амперометрического определения на планарном электроде (ПЭ), модифицированном бинарной системой Au-Co (Au-Co-ПЭ). Получены зависимости тока от налагаемого потенциала (E), объема инжестируемой пробы (V) и скорости инъекции (u), на основе которых выбраны рабочие условия регистрации аналитических сигналов в ПрИ-системе. Измерения проводили в потенциостатических условиях при V = 300 мкл и u = 50 мл/мин, E 0.45 и 1.05 В для МК и Кр соответственно. Разность потенциалов окисления анализируемых веществ составляет 600 мВ, что позволяет проводить двухкомпонентный анализ. Зависимость тока окисления от концентрации МК и Кр линейна в диапазоне от  $5 \times 10^{-7}$  до  $5 \times 10^{-2}$  М.

Селективное определение МК и Кр проводили на двойном планарном электроде (ДПЭ) с иммобилизованной бинарной системой Au-Co (Au-Co-ДПЭ). Рассчитанные значения  $S_f$  для тока окисления органических веществ не превышают 2.0 %. Теоретическая производительность анализа в условиях ПрИ анализа достигает 360 определений/ч.

Разработанный способ селективного амперометрического определения МК и Кр на Au-Co-ДПЭ в ПрИ-системе может быть рекомендован для диагностики заболеваний. Преимуществом проведения анализа в ПрИ-системе с модифицированными планарными электродами по сравнению с другими проточными методами является малый расход фонового электролита, отсутствие насоса и коммуникаций, рост чувствительности, воспроизводимости и экспрессности метода анализа.

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета («Приоритет-2030»).

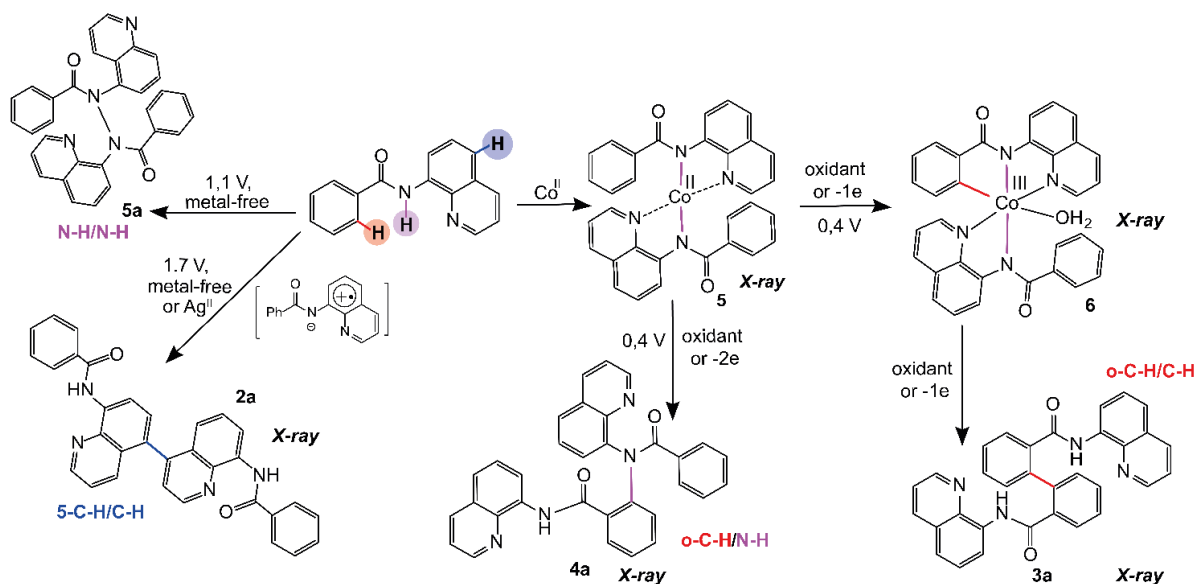
## КОНТРОЛИРУЕМАЯ С-Н/Н-Н РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТЬ РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕНИЯ N-(ХИНОЛИН-8-ИЛ)БЕНЗАМИДА

Доленговский Е.Л., Дудкина Ю.Б., Будникова Ю.Г.

*Институт органической и физической химии им А.Е.Арбузова Казанского научного  
центра Российской академии наук, Казань, Россия 420088, Россия, г. Казань, ул.*

*Академика Арбузова, д. 8. e-mail: dolengovski@gmail.com*

Прямая функционализация С-Н связей привлекает к себе большое внимание как атом-экономный, одностадийный метод синтеза [1-3]. Лигандонаправленные превращения отличаются большей селективностью, поскольку протекают через циклометаллированные интермедиаты. Однако на сегодняшний день изучено очень мало циклометаллированных комплексов с переходными металлами, так как выделение, доказательство структур таких металлациклов, изучение их свойств является актуальной проблемой.



Показано, что контроль параметров электроокисления в отсутствие или в присутствии кобальтового катализатора позволяет получать региоселективно различные продукты окислительного сочетания N-(хинолин-8-ил)бензамида (*орто* или *пара*-С-Н/С-Н; С-Н/Н-Н ; либо Н-Н/Н-Н). Циклометаллированные комплексы Co(II) и Co(III) - ключевые интермедиаты выделены, установлены их структура и свойства (методами РСА и ЦВА).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 22-13-00017.

### Список литературы:

1. Chandra, D et al. *Catalysis Reviews*. **2022**, 64 (4), 716–788.
2. Jeganmohan, M. et al. *Adv Synth Catal*. **2022**, 364 (13), 2113–2139.
3. Jiang J. J. et al. *Organic letters*. **2019**. 21. 16. 6289-6294.

## АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ ПРОТИВОГРИБКОВЫЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ НАНОЧАСТИЦЫ Ag/Cu

Евдокимова А.В.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской Академии наук  
153045, Россия, г. Иваново, ул. Академическая, д. 1. E-mail: anastasia.eudokimova@mail.ru*

По мере роста спроса на материалы с антимикробными свойствами постоянно расширяются новые методы получения металлических наночастиц. Наночастицы серебра и меди используются в качестве добавок для усиления биоцидной активности медицинских материалов, текстиля, красок и лаков, пластмасс и других материалов. Из-за неисследованных механизмов взаимодействия наночастиц с клетками требуется непрерывное тестирование потенциального вредного воздействия на организмы, включая определение их фитотоксических, цитотоксических и генотоксических свойств.

Наиболее широко описанными наноматериалами являются наночастицы серебра, которые высокоэффективны против бактерий и могут быть найдены во многих коммерческих продуктах. Несмотря на множество преимуществ наносеребра, таких как низкие концентрации, достаточные для ограничения размножения бактерий, широкий спектр активностей и простые методы получения стабильных суспензий, также ведутся поиски материалов, которые хорошо работали бы в качестве биоцида, ограничивая негативные эффекты наносеребра. Примерами частиц с аналогичными эффектами являются наночастицы меди, которые также обладают высокой антимикробной активностью, особенно противогрибковой. Кроме того, Cu более доступен по цене, чем Ag. Основным недостатком использования Cu является сложность получения стабильной суспензии с концентрацией наночастиц, обеспечивающей достаточную биоцидную активность. Процесс получения Cu занимает много времени, а сами наночастицы обычно имеют больший размер по сравнению с Ag, что также может снижать биоцидную активность Cu.

Комбинацией методов сжигания и соосаждения в растворе получены биметаллические частицы Ag/Cu/Cu<sub>2</sub>O. Методами XRD, SEM, выявлено влияние pH синтеза на элементный состав, структуру и морфологию этих частиц. Обнаружено, что при pH=7 формируются частицы с фибриллярной структурой, когда pH=9 способствует к образованию частиц со сферической и кубической формы.

Была исследована фунгицидная активность растворов синтезированных частиц и установлено, что БНЧ Ag/Cu/Cu<sub>2</sub>O, полученные при различных pH проявляют высокую фунгицидность по отношению фитопатогенов *Fusarium oxysporium* 280, формируя стерильную зону  $\Delta d=27\pm 1$  мм и  $\Delta d=24\pm 1$  мм, соответственно.

# МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ DFT ВЛИЯНИЯ ХИРАЛЬНЫХ ФОСФИНОВЫХ ЛИГАНДОВ НА ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНОСТЬ АЛЛИЛИРОВАНИЯ НОРБОРНАДИЕНА

К. Т. Егiazарян, Р. С. Шамсиев

*МИРЭА – Российский технологический университет,*

*Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова*

*119571 Москва, просп. Вернадского, 86. E-mail: mscibas369@gmail.com*

Взаимодействие аллилформиата и норборнадиена (НБД) в присутствии трифенилфосфиновых комплексов Pd позволяет получать в одну технологическую стадию перспективные полициклические структуры [1]. Моделирование механизма аллилирования НБД [2] позволило оценить активационные параметры и определить стадии отвечающие за различные уровни селективности. Особый интерес представляет до сих пор не проводимый асимметрический синтез продуктов аллилирования, поскольку потенциально энантиомерно чистые аллилнорборненовые соединения могут найти применения в медицине и в химии полимеров.

Методом DFT- $\omega$ B97X-D3BJ проведено моделирование влияния хиральных алкиларилфосфиновых лигандов ( $PR^1R^2R^3$ , где  $R^{1-3}$  – Me, Pr<sup>i</sup>, Bu<sup>i</sup>, Ph, *n*-Tol, Cy) на энантиоселективность реакции [3], которая определяется на стадии формирования первой связи C-C между аллильным и НБД лигандами. Согласно расчетам два энергетически взаимобратных фактора влияют на распределение энантиомеров в смеси продуктов: стабилизирующее СН- $\pi$  взаимодействие с участием арильных групп фосфина и дестабилизирующее стерическое взаимодействие лигандов между собой. Показано, что в присутствии PPh(Bu<sup>i</sup>)(Pr<sup>i</sup>), PPh(Pr<sup>i</sup>)Me и P(Bu<sup>i</sup>)(Pr<sup>i</sup>)Me реакция может протекать региоселективно по отношению к экзо-продуктам аллилирования. Во всех рассмотренных случаях наблюдается преобладание одного из энантиомеров экзо-продукта, а при использовании PPh(Pr<sup>i</sup>)Me может быть получен максимальный *ee* = 96%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 23-73-00123.

## Список литературы:

1. Durakov, S. A.; Shamsiev, R. S.; Flid, V. R. *Russ. Chem. Bull.* **2021**, 70, 1290.
2. Shamsiev, R. S.; Egiazaryan, K. T.; Flid, V. R. *Russ. Chem. Bull.*, **2022**, 71, 905.
3. Egiazaryan, K. T.; Shamsiev, R. S.; Flid, V. R. *Russ. Chem. Bull.*, **2023**, 72, 838.



## **ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПОЛИПРОПИЛЕНА**

И.В. Елохин, А.П. Михайловская

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и  
дизайна*

*Россия, 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, д.18, ivaneloxin@gmail.com*

Полипропилен (ПП) – это инертный гидрофобный материал с высоко упорядоченной структурой. Однако ранее нами было установлено, что обработка ПП волокна водными растворами четвертичных аммониевых солей (ЧАС) с длинным алифатическим радикалом увеличивает сорбционную способность полимера по отношению к воде и дисперсному красителю. Для дальнейших исследований, целью которых является исследование основных фазовых переходов модифицированного полипропилена, для обработки ПП были выбраны поверхностно-активные вещества (ПАВ) различной ионной природы: триметилгексадециламмония бромид (катионный), триметилдодециламмония бромид (катионный), кокоамидопропилбетаин (амфотерный), лаурилсульфат натрия (анионный). ПП пленку толщиной 20 мкм обрабатывали водным раствором ПАВ концентрацией 1 г/л в течение 60 мин при температуре  $99 \pm 1$  °С. Обработанные пленки разделили пополам, одну половину промыли водой. Изменение характера фазовых переходов ПП изучали на приборе DSC 204 F1 Phoenix в диапазоне от -25 до 210 °С со скоростью нагрева 10 К/мин.

Необработанный образец характеризуется максимумом эндотермического пика плавления на ДСК-кривой при 163 °С, наибольшее смещение эндопика наблюдается для образцов, обработанных водными растворами ПАВ с последующей промывкой. Область плавления образцов, обработанных водными растворами КПАВ, характеризуется более широким пиком плавления с двумя максимумами и наибольшим по сравнению с другими образцами значением поглощаемой теплоты (125 Дж/г). Область стеклования всех исследуемых образцов находится в интервале температур 42-62 °С. Сегментарная подвижность макромолекул в аморфных областях необработанного образца начинается при 47 °С, для образцов, обработанных водными растворами ПАВ с последующей промывкой, – при 42-44 °С. Экзотермический пик кристаллизации ПП для всех образцов наблюдается при 111-112 °С.

Таким образом, проведенные исследования показали, что тепловая обработка ПП пленки водными растворами ПАВ приводит к изменению аморфно-кристаллической структуры полимера. Наибольшие изменения вызывает обработка водным раствором ПАВ катионного типа (триметилцетиламмония бромида).

## ЦИКЛИЗАЦИЯ АРИЛ-НАЗАРОВА В РАСТВОРИТЕЛЯХ С ГЛУБОКОЙ ЭВТЕКТИКОЙ

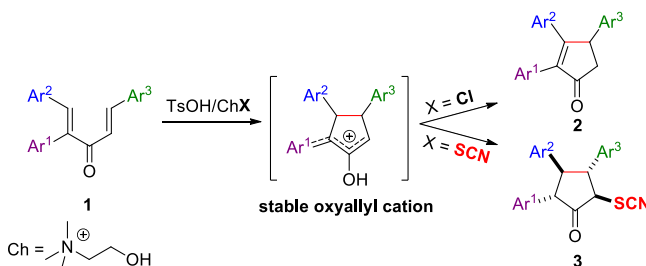
А. Е. Еремченко<sup>1,2</sup>, А. В. Ядыков<sup>1</sup>, В. З. Ширинян<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук,  
119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,  
125047, г. Москва, Миусская площадь, 9 E-mail: artem.19042003@mail.ru

Реакция Назарова является универсальным методом синтеза замещённых пятичленных карбоциклов из дивинилкетонов. В современном органическом синтезе эта циклизация часто используется как в полных синтезах природных веществ, так и для получения малых биологически-активных молекул. Такому широкому применению предшествуют фундаментальные исследования, связанные с разработкой *эффективных* методов циклизации Назарова. Одна из главных задач таких подходов является снижение энергетического барьера циклизации, путём введения заместителей как в  $\alpha$ -, так и в  $\beta$ -положения к карбонильной группе, а также разработка экологичных методов циклизации.

Исследование циклизации  $\alpha$ -арилзамещённых дивинилкетонов представляет интерес не только с фундаментальной точки зрения, но и прикладной, поскольку образующиеся арилзамещённые циклопентеноны являются аналогами широкого ряда классов природных соединений, таких как комбретастатины и флаваглины. С целью разработки эффективного и экологичного метода циклизации нами была исследована реакция Назарова на широком ряде триарилдивинилкетонов в кислотном растворителе с глубокой эвтектикой. Впервые было показано, что в экологичных условиях может протекать не только *классическая* реакция Назарова, но и *прерванная* (с перехватом нуклеофила). Данный эффект оказался возможным за счёт стабилизирующих эффектов ароматических заместителей, главным образом сопряжения с образующимся в ходе циклизации карбокатионом. Благодаря этому были охарактеризованы с помощью ЯМР и УФ спектроскопии катионные интермедиаты реакции Назарова.



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

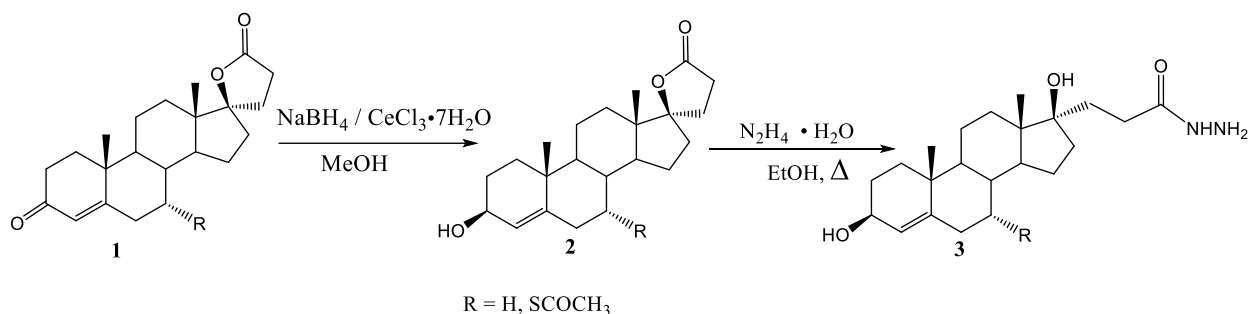
## Синтез гидразида 3 $\beta$ ,17 $\beta$ -дигидрокси-прегн-4-ен-21-карбоновой кислоты из $\gamma$ -лактона 17 $\beta$ -гидрокси-3-оксопрегн-4-ен-21-карбоновой кислоты

Н. Д. Ерин, В. А. Воронова, Е.И. Чернобурова, А.И. Иловайский, И.В. Заварзин.

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

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: nikita.erin2013@yandex.ru

Недавно нами был разработан подход к новым секостероидам, высокоактивным в отношении клеток рака молочной железы MCF-7, на основе раскрытия лактонного цикла 3-метокси-13 $\alpha$ -гидрокси-17 $\alpha$ -окса-17 $\alpha$ -гомоестра-1,3,5(10)-триен-17-онов гидразин гидратом с образованием гидразида 3-метокси-13 $\alpha$ -гидрокси-D-секо-эстра-1,3,5(10)триен-17-овой кислоты, модификация гидразидной группы которого открывает путь к широкому ряду D-секостероидов [1,2]. В продолжение наших исследований по синтезу полусинтетических стероидов и оценке их противоопухолевой активности, мы сосредоточились на производных спиролактонов для получения новых классов перспективных противораковых агентов. Исходный  $\gamma$ -лактон 17 $\beta$ -гидрокси-3-оксопрегн-4-ен-21-карбоновой кислоты **1** подвергали селективному восстановлению 3-кетогруппы боргидридом натрия в присутствии хлорида церия. Далее  $\gamma$ -лактон 3 $\beta$ ,17 $\beta$ -дигидрокси-прегн-4-ен-21-карбоновой кислоты **2** превращали в соответствующий гидразид **3**.



Полученный гидразид является ключевым блоком для синтеза новых производных спиролактонов и изучения взаимосвязи структура-активность в полученных соединениях.

### Список литературы:

1. A.I. Povaisky, V.M. Merkulova, E.I. Chernoburova, M.A. Shchetinina, D.I. Salnikova, A.M. Scherbakov, I.V. Zavarzin, A.O. Terent'ev / Secosteroidal hydrazides: Promising scaffolds for anti-breast cancer agents // *J. Steroid Biochem. Mol. Biol.* – **2021**, - Vol. 214. – p. 106000.
2. A.I. Povaisky, A.M. Scherbakov, V.M. Merkulova, E.I. Chernoburova, M.A. Shchetinina, O.E. Andreeva, D.I. Salnikova, I.V. Zavarzin, A.O. Terent'ev / Secosteroid–quinoline hybrids as new anticancer agents // *J. Steroid Biochem. Mol. Biol.* – **2023**, - Vol. 228. – p. 106245.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАНИЦ РАЗДЕЛА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ФРИКЦИОННЫМ НАНЕСЕНИЕМ**

А.Д. Есипова, Д.В. Слепов., Р.С. Михеев

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана», 105005, n.esipova2018@yandex.ru*

Сталеалюминиевые композиции являются незаменимым функциональным материалом, нашедшим широкое применение во многих отраслях промышленности. Нанесение на поверхность стальной подложки тонкого сплошного слоя из алюминия или его сплавов в настоящее время можно производить с применением разных технологических процессов: твердофазными (пакетной прокаткой, специальными методами сварки), жидкофазными (технологиями литья, дуговой или плазменной наплавкой), а также газофазными (осаждение из газовой фазы) [1]. Однако, большинство из вышеуказанных технологических процессов все еще остается экономически- и трудозатратными. Другой важной особенностью, характерной для процессов получения неразъемных сталеалюминиевых соединений является активное развитие процесса реактивной диффузии при температурах нагрева выше плюс 753К [2]. Результатом этого является образование по границе раздела сталь-алюминий переходного диффузионного слоя, состоящего из интерметаллидов разного стехиометрического состава. Для предупреждения этого в настоящей работе опробован процесс фрикционного нанесения. Методами электронной микроскопии и рентгенофазового спектрального анализа определены структурно-фазовый состав и размеры диффузионного слоя, определяющие эксплуатационные свойства функциональной сталеалюминиевой композиции.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-29-00366, <https://rscf.ru/project/22-29-00366/>).

### **Список литературы**

1. Mikheev R.S. Innovative processes of production functional gradient layered compositions with enhanced tribological properties // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2020. Vol. 934. № 012036. P. 1-6.
2. Rong J., Kang Z., Chen S., Yang D., Huang J., Yang J. Growth kinetics and thickness prediction of interface intermetallic compounds between solid steel and molten aluminum based on thermophysical simulation in a few seconds // Materials Characterization. - 2017. - Vol.132. - P. 413-421.

## РЕАКЦИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ N-O-СВЯЗИ НИТРОНАТОВ КАК НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ЗАМЕЩЁННЫХ ДИГИДРОФУРАНОВ

А. В. Жиров,<sup>1,2</sup> Б. С. Камидолла,<sup>1,3</sup> Е. В. Поспелов,<sup>1,2</sup> А. Ю. Сухоруков<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47

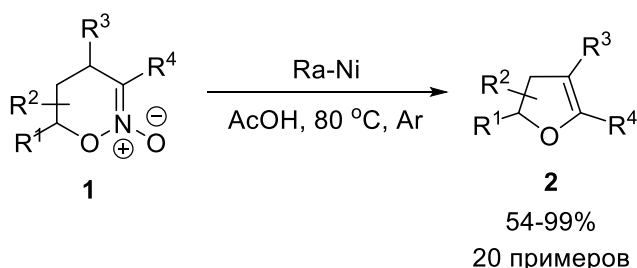
<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический  
факультет

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

<sup>3</sup>Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

125047 Москва, Миусская пл. 9 E-mail: zhirovav@ty.msu.ru

Дигидрофураны относятся к важному классу соединений, которые проявляют широкий спектр биологической активности и составляют структуру многих природных веществ, например, клеродина, азадирахтина и виниферифурана[1]. В связи с этим разработка новых эффективных методов их получения является важной задачей органического синтеза[2]. Недавно в нашей лаборатории был разработан новый метод получения замещённых дигидрофуранов с хорошими выходами. Ключевой стадией синтеза является восстановление оксазин-N-оксида **1** с раскрытием шестичленного кольца и последующая циклизация в устойчивый 2,3-дигидрофуран **2**. Необходимые для синтеза реакционноспособные соединения – нитронаты **1** были получены из соответствующих алкенов и нитроалкенов по реакции [4+2]-циклоприсоединения в присутствии кислоты Льюиса – SnCl<sub>4</sub>[3].



**R<sup>1</sup>** = H, Me, Et, n-Pr, Ph  
**R<sup>2</sup>** = H, Me, Ph, c-C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>, c-C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>  
**R<sup>3</sup>** = 2-OMe-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 4-OMe-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 2-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,  
 4-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 4-F-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 3-O-c-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>-4-OMe-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  
 3-N-Me-indole  
**R<sup>4</sup>** = Me, Et, Ph, CH<sub>2</sub>Ph, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (МД-3478.2022.1.3).

### Список литературы:

1. D. H. R. Barton, H. T. Chung, A. D. Gross, L. M. Jackman, *J. Chem. Soc.* **1961**, 5069.
2. Michael, J. P. *Nat. Prod. Rep.* **2000**, 17, 603-620.
3. Scott E. Denmark, Brenda S. Kesler, and Young Choon Moon *J. Org. Chem.* **1992**, 57 (18), 4912-4924.

## ГИДРИРОВАНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА Ni- И Cu-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

В.С. Журавлева, А.А. Шестеркина

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

*119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: vickey.vi202@gmail.com*

Целью настоящего исследования являлась замена благородного металла Pd, который традиционно является активным компонентом в составе классических катализаторов гидрирования связи C=C на экономически доступные неблагородные переходные металлы.

В связи с чем были разработаны методики приготовления Ni- и Cu-содержащих катализаторов методом осаждения термическим гидролизом мочевины и проведено сравнение с образцами, полученными методом пропитки носителя по влагоемкости. В качестве носителя использовали инертный SiO<sub>2</sub> (S<sub>уд</sub>=250 м<sup>2</sup>/г). Катализаторы на основе филлосиликата никеля (меди), фаза которого была подтверждена методом РФА, были получены методом осаждения термическим гидролизом мочевины путем перемешивания суспензии, содержащей водный раствор нитрата никеля (II) (нитрата меди (II) в случае медных катализаторов), носитель и мочевины, в течение 6 часов при 93 °С при последующей сушке в роторном испарителе и прокаливании при 300 °С в атмосфере воздуха. Также были подготовлены монометаллические катализаторы методом пропитки носителя по влагоемкости водным раствором Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), содержащие фазу оксида никеля (II) (оксида меди (II)). Образцы были высушены при 90 °С и прокалены также при 300 °С в атмосфере воздуха.

Реакцию селективного гидрирования фенилацетилена (ФА) проводили в реакторе автоклавного типа при температурах 100-140 °С и давлении водорода 1.5 МПа в среде этанола при интенсивном перемешивании. Катализаторы на базе филлосиликата никеля (меди) показали лучшие каталитические свойства, в сравнении с образцами на основе оксида никеля (меди). За 1 час проведения реакции в присутствии никелевого катализатора на базе филлосиликата при конверсии ФА 89,6% селективность образования стирола составила более 90%. Также никелевый катализатор, который проявил наилучшие каталитические свойства, был дополнительно исследован в реакции селективного гидрирования дифенилацетилена (ДФА) до стильбена при тех же условиях. Было установлено, что за час проведения реакции при полной конверсии ДФА селективность образования стильбена составила 91%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (грант 075-15-2021-591).

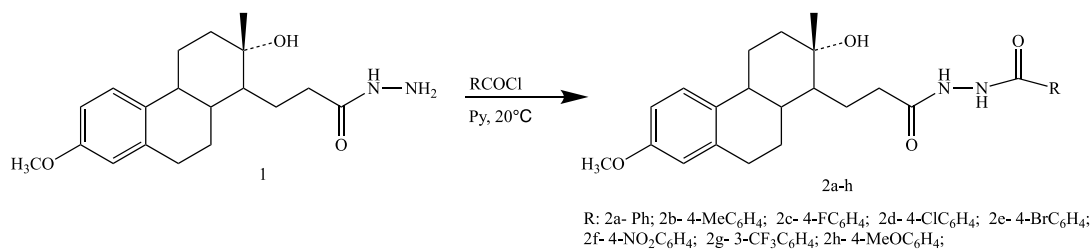
## Синтез гидразида 13,17-секоэстра-1,3,5 (10)-триен-17-овой кислоты [N'-бензоил] из гидрида 13 $\alpha$ -гидрокси-3-метокси-13,17-секоэстра-1,3,5(10)-триен-17-овой кислоты

*К.А. Журавлева, А.И. Иловайский, М.А. Щетинина, Е.И. Чернобурова, И.В. Заварзин*

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

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: [ksenia.juravleva2018@yandex.ru](mailto:ksenia.juravleva2018@yandex.ru)

D-секостероиды являются ингибиторами ароматазы – это свойство позволяет использовать их в составе лекарственных средств для лечения раковых заболеваний вызванных избытком эстрогенов. [1] Ранее нами была разработана методика получения новых секостероидов, на основе раскрытия лактонного цикла 3-метокси-17 $\alpha$ -окса-D-гомоэстра-1,3,5(10)-триен-17-он 80%-гидразин гидратом в спирте при нагревании с образованием гидразида 13 $\alpha$ -гидрокси-3-метокси-13,17-секоэстра-1,3,5(10)-триен-17-овой кислоты, который содержит реакционноспособной гидразидный фрагмент [2]. Дальнейшая работа основана на получении серии секостероидов и оценки их противоопухолевой активности. Проведена реакция гидразида 13 $\alpha$ -гидрокси-3-метокси-13,17-секоэстра-1,3,5(10)-триен-17-овой кислоты **1** с хлорангидами в пиридине при комнатной температуре, и при этом с хорошим выходом получена серия гидразидов 13,17-секоэстра-1,3,5 (10)-триен-17-овой кислоты [N'-бензоил] **2**.



Полученная серия веществ показала хорошую пролиферативную активность в отношении клеток рака молочной железы MCF-7.

### Список литературы:

1. Ivana Kuzminac, Olivera R. Klisuric, Dusan Skoric, Dimitar Jakimov, Marija Sakac / Structural analysis and antitumor potential of novel 5,6-disubstituted-17 $\alpha$ -homo-17-oxa-androstane derivatives // *J. Structural Chemistry* -**2017**, - Vol. 28.- p. 567 – 576.
2. А.И. Пловайский, V.M. Merkulova, E.I. Chernoburova, M.A. Shchetinina, D.I. Salnikova, A.M. Scherbakov, I.V. Zavarzin, A.O. Terent'ev / Secosteroidal hydrazides: Promising scaffolds for anti-breast cancer agents // *J. Steroid Biochem. Mol. Biol.* – **2021**, - Vol. 214. – p. 106000

# ПИРИДОКСАЛЬ-5-ФОСФАТ ТИОФЕН-3-КАРБОГИДРАЗОН КАК СЕЛЕКТИВНЫЙ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ ХЕМОСЕНСОР НА ИОНЫ Ga<sup>3+</sup> В РАСТВОРЕ

М. Н. Завалишин, Г. А. Гамов

*Ивановский государственный химико-технологический университет  
15300 Иваново, Шереметевский просп. 7. E-mail: zavalishin00@gmail.com*

Галлий и его соли широко используются в промышленности. Значительное использование галлия в промышленности представляет потенциальный риск для окружающей среды и здоровья человека из-за его токсичности при высоких концентрациях. Поэтому разработка хемосенсоров, способных обнаруживать ионы Ga<sup>3+</sup> в сточных водах и биологических образцах, представляет большой интерес. Целью настоящей работы является синтез, определение структуры и сенсорных свойств на ионы Ga<sup>3+</sup> гидразона пиридоксаль-5-фосфата и тиофен-3-карбогидразида (хемосенсор **1**).

Синтез гидразона был осуществлен в водном растворе. Идентификация полученного соединения была проведена методами <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C ЯМР, ИК-спектроскопии и MALDI TOF масс-спектрометрии. Хемосенсор **1** селективно усиливает флуоресценцию в присутствии ионов Ga<sup>3+</sup> (рис.1) в растворе ДМСО/Tris-HCl, pH 7.4 (90:10 об. %).

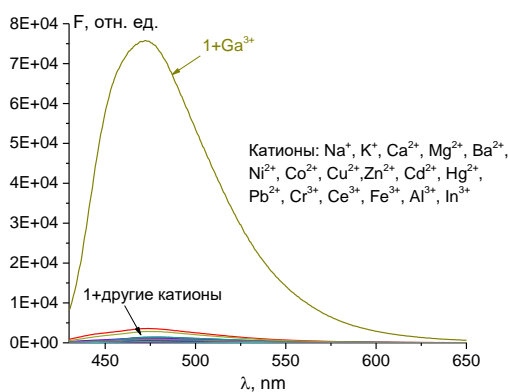


Рис. 1. Флуоресцентные спектры хемосенсора **1** (50 μM) с различными катионами металлов (50 μM) в растворе ДМСО/Tris-HCl, pH 7.4 (90:10 об. %).

Предел обнаружения ионов Zn<sup>2+</sup> в растворе составляет 0.034 μM. Сенсор успешно протестирован на определение ионов галлия в речной воде.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FZZW-2023-0008) и совета по грантам Президента РФ (проект СП-1556.2021.4).



## ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ C-S И N-N СОЧЕТАНИЕ С УЧАСТИЕМ ВИНИЛАЗИДОВ

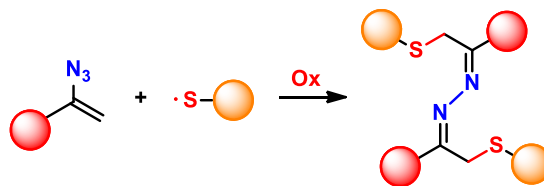
Ю. А. Иванов, М. М. Доронин, О. М. Мулина, А. О. Терентьев

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

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

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

В последнее время активно исследуются процессы окислительного сочетания, так как они нередко позволяют сократить количество стадий и не вводить дополнительные функциональные группы [1]. В этих реакциях под действием окислителей образуются свободные радикалы, которые являются основными интермедиатами окислительного сочетания. Особенно интересны процессы с участием S-центрированных радикалов, так как они позволяют получать разнообразные сераорганические соединения [2]. Варьируя типы окислителей, источники и акцепторы радикалов можно тонко настраивать условия окислительного сочетания. В качестве таких перехватчиков радикалов могут быть использованы винилазиды, которые действием свободных радикалов претерпевают отщепление молекулярного азота с образованием высоко реактивных интермедиатов [3].



Для S-центрированных радикалов характерны процессы димеризации, которые осложняют протекание окислительного сочетания [4]. Нами был обнаружен процесс минуящий димеризацию S-радикалов и ведущий к последовательному образованию связей C-S и N-N в ходе перехвата S-центрированных радикалов винилазидом при окислении Ce(IV).

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

### Список литературы:

1. Lei, A., Shi, W., Liu, C., Liu, W., Zhang, H., & He, C. *Oxidative cross-coupling reactions*. **2016**.
2. Mulina O M, Povaisky Alexey I., Parshin Vadim D., Terent'ev Alexander O. *Advanced Synthesis & Catalysis*. **2020**, 4579-4654.
3. Mulina, O. M., Povaisky, A. I., Opatz, T., & Terent'ev, A. O. *Tetrahedron Letters*. **2021**, 64, 152737.
4. Zheng Y., Qing F.-L., Huang Y., Xu X.-H. *Advanced Synthesis & Catalysis*. **2016**, 21, 3477-3481.

## СЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ОКСИМОВ НА КАТАЛИЗАТОРЕ Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>

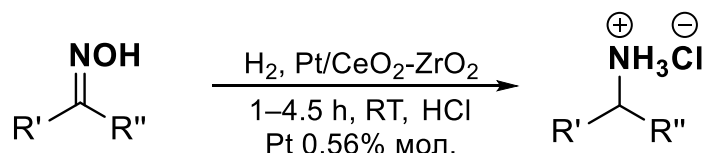
И.И. Иванова<sup>1,2</sup>, Е.А. Редина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук,  
119991 Москва, Ленинский просп., 47

<sup>2</sup>Высший химический колледж Российской академии наук,  
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
125047 Москва, Миусская пл., 9 E-mail: inigiv022@gmail.com

Восстановление оксимов часто используется в лабораторной практике для введения аминогруппы в структуру различных соединений. Несмотря на высокое прикладное значение реакции, известно лишь несколько примеров селективного гидрирования оксимов в условиях гетерогенного катализа – наиболее экологичного и эффективного подхода к реакциям окисления и восстановления органических соединений [1].

Ранее было показано, что каталитическая система Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> позволяет проводить восстановление карбонильных и нитросоединений водородом при атмосферном давлении и комнатной температуре [2-3]. В данной работе была изучена возможность применения Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> в реакциях восстановления алифатических и ароматических оксимов.



На 7 примерах показано, что гидрирование оксимов на катализаторе Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> проходит в обычных условиях и с высоким выходом единственного продукта реакции (>99%), при этом катализатор сохраняет свою активность в течение как минимум трех последующих циклов повторного применения. Таким образом, был обнаружен новый эффективный способ селективного восстановления оксимов водородом на гетерогенном катализаторе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 22-73-00183).

### Список литературы:

1. Redina E.A., Ivanova I.I., Arkhipova N.Y., Kustov L.M. *Catalysts*, **2022**, 12, 1614
2. Redina E.A., Vikanova K.V., Kapustin G.I., Mishin I.V., Tkachenko O.P., Kustov L.M., *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 4159–4170
3. Redina E.A., Vikanova K.V., *Russ. J. Phys. Chem.* **2018**, 92, 2374–2378

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФТОРЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОФЕНОНОВ.

Е.А. Ильин, И.Н. Иоффе, А.Д. Дильман

Институт Органической Химии им. Н. Д. Зелинского РАН

Возбужденные состояния проявляют уникальную реакционную способность, которая значительно отличается от реакционной способности соответствующих основных состояний. Так, молекула бензофенона (Схема 1, 1) при облучении фиолетовым светом переходит в триплетное состояние, способное катализировать реакции переноса протона и переноса энергии. Замена атома водорода на атом фтора в органической структуре может привести к существенному изменению реакционной способности веществ. В данной работе мы исследовали влияние атомов фтора на фотодинамические свойства бензофенона.

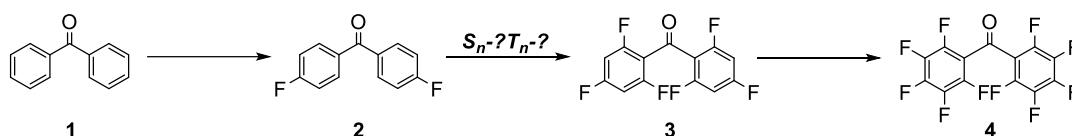


Схема 1. Исследуемые молекулы бензофенона.

Для выполнения квантово-химических расчетов использовались программные пакеты “Firefly” и “Orca”. Оптимизация геометрии основных состояний была проведена методом B2PLYPD3/def2-TZVPPD, оптимизация геометрии возбужденных состояний методом TD-PBE0/cc-pVTZ. Геометрия возбужденных состояний 1 не теряет группу симметрии  $C_2$ , присущую геометрии основного состояния всех бензофенонов. При увеличении степени фторирования геометрия возбужденного состояния искажается, вплоть до перпендикулярности бензольных колец (Схема 2), симметрия  $C_2$  теряется. Расчет константы интеркомбинационной конверсии ( $ISC$ ) производился методом PBE0/cc-pVTZ. Полученные значения показывают, что увеличение степени фторирования существенно уменьшает константу  $ISC$ . Малое значение константы  $ISC$  перфторированного бензофенона вызывает вопрос о других безызлучательных переходах, значение констант которых должны быть меньше, чем  $ISC$ , поскольку для перфторированного бензофенона экспериментально наблюдается лишь фосфоресценция.

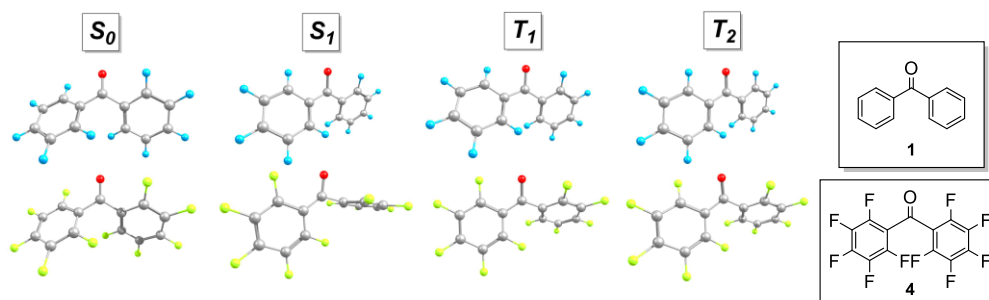


Схема 2. Геометрия электронных состояний бензофенонов.

## ПРЕДОРГАНИЗОВАННЫЕ ОКТАФУНКЦИОналиЗированные Лиганды на основе КАЛикс[4]РЕЗОРЦИНАРЕНОВ: СИНТЕЗ И ЭКСТРАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

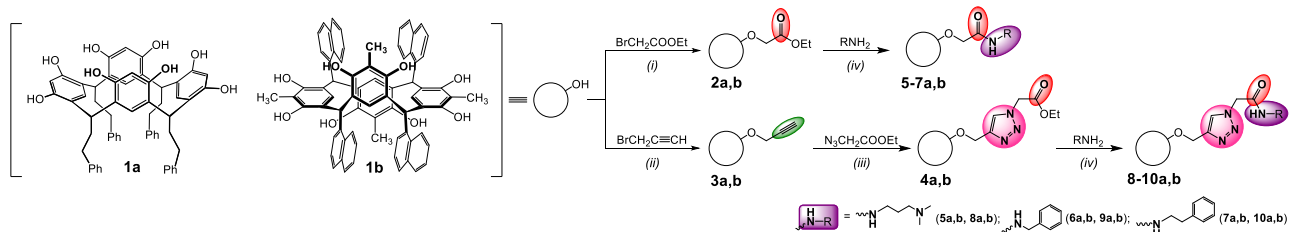
С. А. Исаева, В. В. Глушко, А. В. Камкина

*Институт биологии и химии, Московский педагогический государственный университет*

*129164, Россия, г. Москва, ул. Кибальчича, 6. E-mail: vv.glushko@mpgu.su*

С целью изучения влияния предорганизации макроциклической матрицы лиганда на способность к распознаванию и связыванию катионов s-, p-, d- и f-элементов были синтезированы две серии производных каликс[4]резорцинаренов, содержащих терминальные сложноэфирные или амидные группы, связанные с полициклическим каркасом коротким метиленовым или более длинным триазольным спейсером.

Базисными соединениями выступали конформационно лабильный *rccc* тетра-С-фенетил-резорцинкаликс[4]арен **1a** и ригидный *rctt* тетра-С-нафтил-резорцинкаликс[4]арен **1b**. Для синтеза рецепторов использовали 2 подхода: в первом соединения **1a,b** алкилировали этил-бромацетатом (*i*), во втором – пропаргилбромидом (*ii*) с последующим циклоприсоединением к алкинам **3a,b** 2-азидоэтилацетата (*iii*); на завершающей стадии обоих маршрутов осуществляли аминолиз эфиров **2a,b** и **4a,b** N,N-диметилпропандиамином или бензил- и фенетиламинами (*iv*).



С использованием пикратного метода жидкостной экстракции было выявлено, что вне зависимости от предорганизации лиганда эфиры **2a,b** с коротким метиленовым спейсером не проявили активности по отношению к исследуемым катионам металлов. При переходе к амидам наиболее эффективными оказались **5a,b** с алифатическими амид-аминными фрагментами, при этом *rctt*-изомер **5b** был селективен по отношению к  $Pb^{2+}$  и  $Cu^{2+}$ , а для *rccc*-изомера **5a** максимум экстракции фиксировали для  $Ag^+$  с достаточно высокими значениями степеней экстракции остальных ионов. Введение триазольного цикла в структуру лигандов наглядно продемонстрировало сродство *rccc*-резорцинаренов **4a** и **8-10a** к  $Ag^+$  и  $Hg^{2+}$ , тогда как для *rctt*-производных **4b** и **8-10b** максимум экстракции определялся природой терминальных заместителей.

## СИНТЕЗ НЕПРИРОДНЫХ НУКЛЕОЗИДОВ НА ОСНОВЕ ТРИАЗОЛО[1,5-А] ПИРИМИДИНОВ И ИХ ДАЛЬНЕЙШИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ.

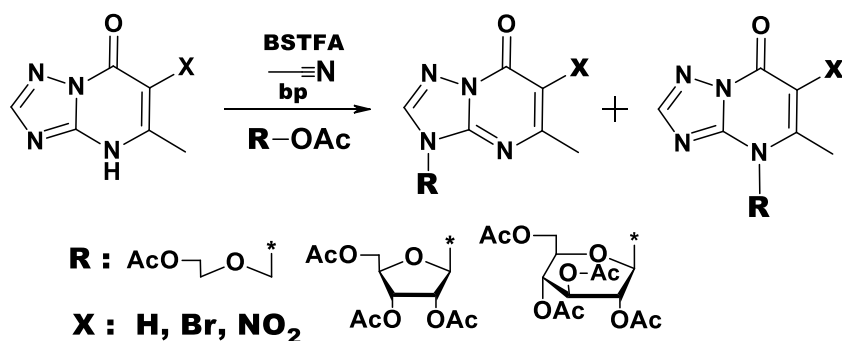
В.А. Ишимников, Е.Н. Уломский, В.В. Федотов, С.В. Аминов, А.О. Неймаш, В.Л. Русинов.

Уральский Федеральный университет, 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Синтез аналогов природных нуклеозидов является одним из актуальных направлений поиска противовирусных соединений. Особый интерес представляет использование в качестве азотистой компоненты азоло[1,5-а]пиримидинов, проявляющих противовирусное действие.

Для получения нуклеозидов на основе пиримидинов алкилированием используют серебряные или ртутные гетероциклические соли. Для 1,2,4-триазоло[1,5-а]пиримидинов такой метод оказался неприемлем из-за слишком низкой растворимости их ртутных и серебряных солей.

Нами был предложен метод синтеза состоящий в сплавлении гетероциклов с ацетатами углеводов: выход составляет 55-90 %.



Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, Государственный контракт № FEUZ-2020-0058 (H687/42Б.223/20).

## МУЛЬТИКОМПОНЕНТНАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ САЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА, 2-АМИНОПРОП-1-ЕН-1,1,3-ТРИКАРБОНИТРИЛА И НИТРОМЕТАНА

В.М. Калашникова<sup>1,2</sup>, Элинсон М.Н.<sup>1</sup>, Рыжкова Ю.Е.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47.

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

125047 Москва, Миусская площадь, 9, стр. 6

E-mail: p.varvara2001@gmail.com

Диметилсульфоксид (ДМСО) – апротонный растворитель, отвечающий современным требованиям органической химии.

Мультикомпонентные реакции (МКР) являются современным экологически безопасным, технологичным и ресурсосберегающим методом органического синтеза.

Упомянутые выше преимущества МКР в сочетании с преимуществами ДМСО в качестве растворителя делают синтетический подход еще более эффективными.

Хромено[2,3-*b*]пиридины являются известным классом биологически активных соединений, которые обладают широким фармакологическим потенциалом.

Таким образом, соединения, включающие в себя фрагмент хромено[2,3-*b*]-пиридина, представляют особый интерес для фармацевтической химии.

В настоящей работе было проведено исследование мультикомпонентной трансформации салицилового альдегида **1**, 2-аминопроп-1-ен-1,1,3-трикарбонитрила **2** и нитрометана **3** непосредственно в 2,4-диамино-5-(нитрометил)-5*H*-хромено[2,3-*b*]-пиридин-3-карбонитрил **4** с выходом 73% в ДМСО (Схема 1).

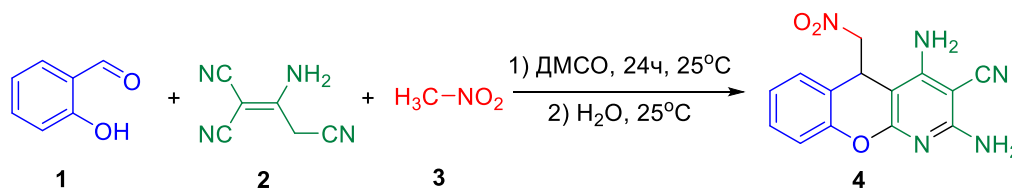


Схема 1. Синтез 2,4-диамино-5-(нитрометил)-5*H*-хромено[2,3-*b*]-пиридин-3-карбонитрила **4**

Этот метод является простым и эффективным, так как он проводится без катализатора и предполагает использование доступного оборудования и растворителя – ДМСО, а выделение целевого вещества представляет собой простую фильтрацию после добавления воды к реакционной смеси.

## МУЛЬТИКОМПОНЕНТНАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ САЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА, 2-АМИНОПРОП-1-ЕН-1,1,3-ТРИКАРБОНИТРИЛА И НИТРОМЕТАНА

В.М. Калашникова<sup>1,2</sup>, Элинсон М.Н.<sup>1</sup>, Рыжкова Ю.Е.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47.

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

125047 Москва, Миусская площадь, 9, стр. 6

E-mail: p.varvara2001@gmail.com

Диметилсульфоксид (ДМСО) – апротонный растворитель, отвечающий современным требованиям органической химии.

Мультикомпонентные реакции (МКР) являются современным экологически безопасным, технологичным и ресурсосберегающим методом органического синтеза.

Упомянутые выше преимущества МКР в сочетании с преимуществами ДМСО в качестве растворителя делают синтетический подход еще более эффективными.

Хромено[2,3-*b*]пиридины являются известным классом биологически активных соединений, которые обладают широким фармакологическим потенциалом.

Таким образом, соединения, включающие в себя фрагмент хромено[2,3-*b*]-пиридина, представляют особый интерес для фармацевтической химии.

В настоящей работе было проведено исследование мультикомпонентной трансформации салицилового альдегида **1**, 2-аминопроп-1-ен-1,1,3-трикарбонитрила **2** и нитрометана **3** непосредственно в 2,4-диамино-5-(нитрометил)-5*H*-хромено[2,3-*b*]-пиридин-3-карбонитрил **4** с выходом 73% в ДМСО (Схема 1).

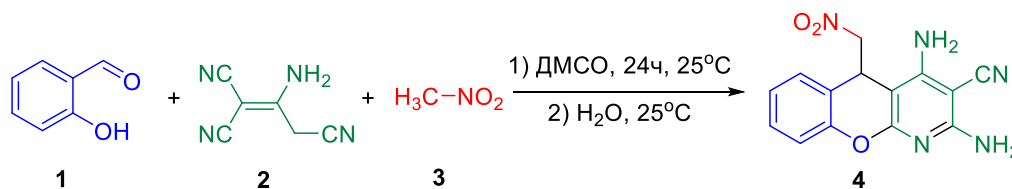


Схема 1. Синтез 2,4-диамино-5-(нитрометил)-5*H*-хромено[2,3-*b*]-пиридин-3-карбонитрила **4**

Этот метод является простым и эффективным, так как он проводится без катализатора и предполагает использование доступного оборудования и растворителя – ДМСО, а выделение целевого вещества представляет собой простую фильтрацию после добавления воды к реакционной смеси.

# СИНТЕЗ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ НОВЫХ БИСПИРИДИНИЕВЫХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ МНОГОАТОМНОГО СПИРТА

Карпеев Д.А., Бардина М.А., Фролов Н.А., Саверина Е.А., Верещагин А.Н.

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

Тульский государственный университет

Кафедра химии

Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский проспект. 47. E-mail: danilakarpeev.karpeev@yandex.ru

Развитие медицины неизбежно приводит к эволюции микроорганизмов, и выработке ими устойчивости к традиционным методам лечения. Антимикробная резистентность является серьезным вызовом для научного сообщества, требующим разработки принципиально новых препаратов, эффективных в отношении клинических штаммов микроорганизмов и биопленок. Сегодня значительное внимание привлекают четвертичные аммониевые соединения (ЧАС), обладающие широким спектром противомикробного действия и относительно малой токсичностью.

В данной работе мы предлагаем оригинальный подход к синтезу биспиридиновых ЧАС (схема 1):

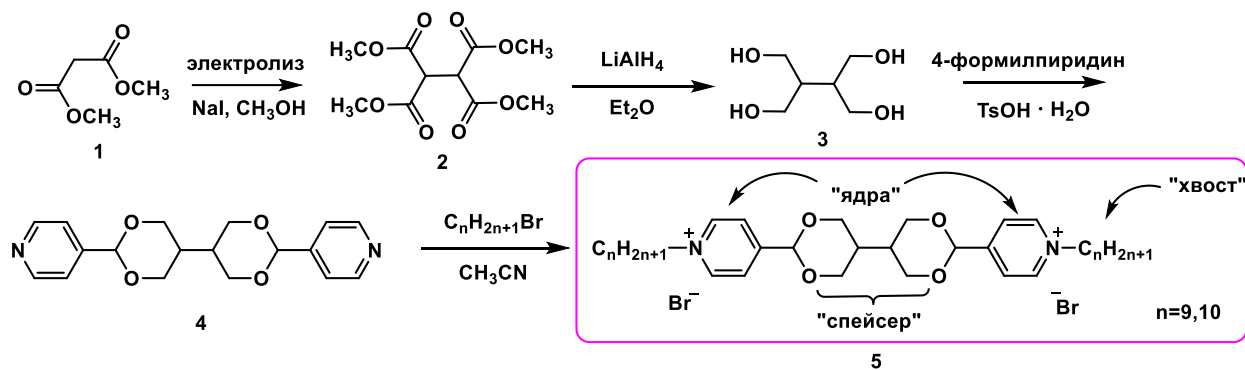


Схема 1. Получение бис-пиридиновых ЧАС

Полученные соединения продемонстрировали высокую активность в отношении широкого спектра бактерий и грибов. Важно отметить, что новые препараты были успешно протестированы в отношении мультирезистентных клинических штаммов патогенных микроорганизмов, а также эффективно предотвращали формирование микробных биопленок.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта ректора ТулГУ для обучающихся по образовательным программам высшего образования - программам магистратуры, № 8938ГРР\_М.



## ОДНОРЕАКТОРНЫЙ СИНТЕЗ 3-НИТРО-2H-ТИОПИРАНОВ

И. Д. Карпов, К. Л. Овчинников

Ярославский государственный технический университет

150999 Ярославль, Московский просп., 88. E-mail: pinselsch@gmail.com

Соединения, содержащие 2H-тиопирановый фрагмент, интересны своей биологической активностью. Среди замещенных 2H-тиопиранов обнаружены представители, обладающие антибактериальными, а также противораковыми свойствами [1]. Одним из наиболее эффективных методов синтеза 2H-тиопиранов является гетерореакция Дильса-Альдера енаминотиокетонов **1** с электронодефицитными диенофилами. В большинстве существующих методик енаминотиокетоны **1** предварительно получают и выделяют из реакционной смеси. Подход к синтезу 3-нитро-2H-тиопиранов включает в себя три стадии: тионирование енаминов **2**, введение тиокетон в реакцию Дильса-Альдера с нитроалкенами и дезаминирование [2].

В данной работе нами представлен одnoreакторный метод синтеза 3-нитро-2H-тиопиранов, включающий тионирование енаминов **2** реагентом Лавессона (LR) с последующим их введением в реакцию Дильса-Альдера с замещенными нитростиролами (Схема 1).

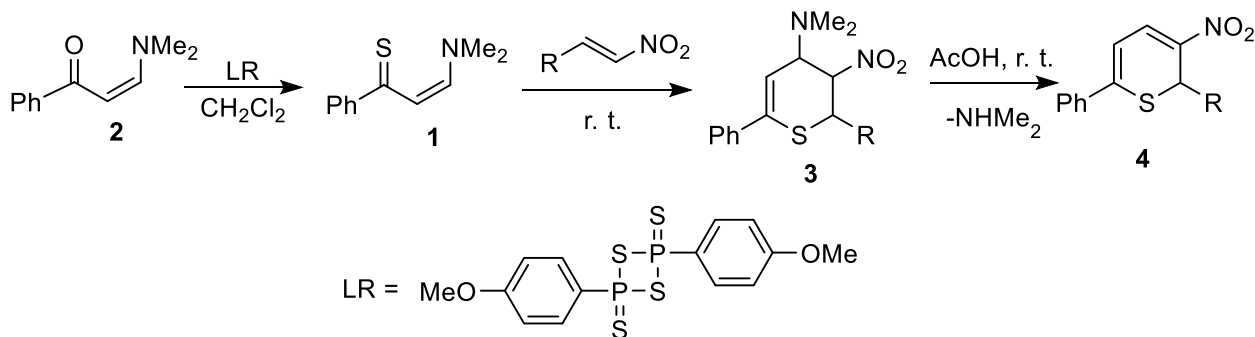


Схема 1

Показано, что реакции тионирования и Дильса-Альдера селективно протекают при комнатной температуре в дихлорметане. Обработка реакционной смеси уксусной кислотой приводит к дезаминированию образующегося интермедиата **3** и получению продукта **4** с высокими выходами.

### Список литературы:

- Ortiz, C.; Echeverri, F.; Robledo, S; Lanari, D; Curini, M; Quiñones, W; Vargas, E. *Molecules*. **2020**, *25*, 800.
- Baruah, P. D; Mukherjee, S; Mahajan, M. P. *Tetrahedron*. **1990**, *46*, 1951.

## ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОЗОЛЕЙ НАНОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ В ЖИДКОСТИ: СИНТЕЗ, ХАРАКТЕРИСТИКА И ПРИМЕНЕНИЕ

В. С. Катаев, М. А. Федотов

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова Российской академии наук  
119334 Москва, Ленинский просп. 49. E-mail: vkataev@imet.ac.ru*

С развитием современной науки стали возникать новые физические методы, основанные на получении наночастиц и наноструктур. Особого внимания заслуживает лазерная абляция твердых мишеней в жидких средах, ключевыми особенностями которой является возможность получения химически чистых наночастиц на основе аблируемого материала, контроль получаемых размеров наночастиц и простота реализации процесса. Наиболее интересными с научной точки зрения являются наночастицы железа, которые благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам находят применение в таких приложениях, как: биомедицинская визуализация, система доставки лекарств, очистка воды, обогащение микроэлементами сельскохозяйственных культур и др.

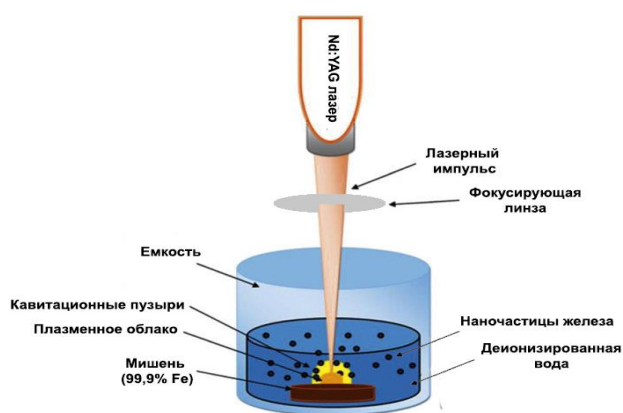


Рисунок 1 – Схема лазерной абляции твердой мишени железа в жидкой среде.

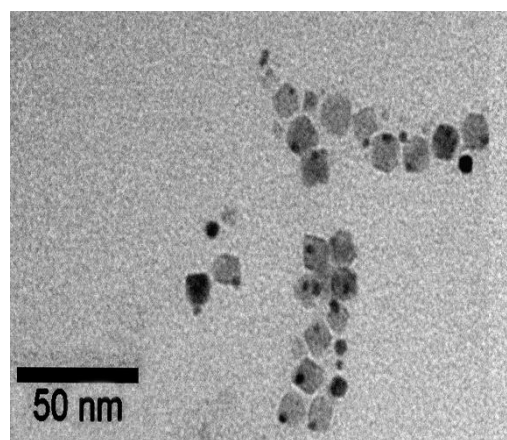


Рисунок 2 – Снимок ПЭМ коллоидных наночастиц железа.

С использованием лазерной абляции удается получать сферические аморфные наночастицы со средним размером 10 нм и агломераты на их основе до 200 нм. Важной особенностью гидрозолей железа является их стабильность в жидкой фазе, основанная на высоком значении дзета-потенциала наночастиц. На основе полученных морфологических особенностей, узкого распределения частиц и высокой стабильности коллоидные растворы железа имеют потенциальную возможность применения в разработке новых медицинских методик диагностики заболеваний.

## ГИДРИРОВАНИЕ CO<sub>2</sub> НА КАТАЛИЗАТОРАХ FeK/C И FeCr/C

*Ким О.А.<sup>1,2</sup>, Коклин А.Е.<sup>1</sup>, Богдан Т.В.<sup>1,2</sup>, Чернавский П.А.<sup>1,2</sup>, Богдан В.И.<sup>1,2</sup>*

*<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*<sup>2</sup> Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*

*E-mail: ssana0102@gmail.com*

В настоящее время гидрирование диоксида углерода интенсивно изучается во всем мире. Данный процесс представляет значительный научный и практический интерес. Его рассматривают как потенциальная возможность уменьшения выбросов углекислого газа (парниковый газ) в атмосферу, так и в качестве альтернативного метода получения углеводородов, являющихся компонентами моторных топлив. Для получения углеводородов главным образом используют железосодержащие катализаторы. Целью данной работы было изучение влияния промотирующих добавок К и Cr к Fe/C катализатору и условий проведения процесса.

Серия катализаторов FeK/C и FeCr/C была приготовлена методом пропитки по влагоемкости. В качестве носителя использовали синтетический мезопористый углеродный носитель Сибунит. Синтезированные катализаторы были охарактеризованы методами низкотемпературной адсорбции азота, магнитометрии и электронной микроскопии. Эксперименты проводили при температуре 350 и 400 °С, давлении 1–85 атм., соотношение CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> = 1:1, скорость подачи 2400 ч<sup>-1</sup>.

В зависимости от используемого катализатора меняется состав образующихся продуктов: на FeCr/C – только CO, на FeK/C – CO и C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>. Различие продуктов связано с фазовым составом катализаторов. На поверхности Fe-катализатора, непротированного и протированного калием, обнаружены фазы магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и карбида Хэгга χ-Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>. Последняя является активной фазой синтеза углеводородов. Присутствие карбидов железа определяли магнитным методом. На поверхности катализаторов FeCr/C присутствуют магнетит и хромит железа FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Наличие только оксидных фаз объясняет образование монооксида углерода на протированных хромом катализаторах.

## НОВЫЙ ПУТЬ СИНТЕЗА ТРИФЕНОДИОКСАЗИНОВЫХ ПЕНТАЦЕНОВ ЧЕРЕЗ ФЕНОКСАЗИН-3-ИМИН

Кислицин С.Е., Малай В.И., Ивахненко Е.П., Мережко Н.И.

*Научно-исследовательский институт физической и органической химии,*

*Южный федеральный университет,*

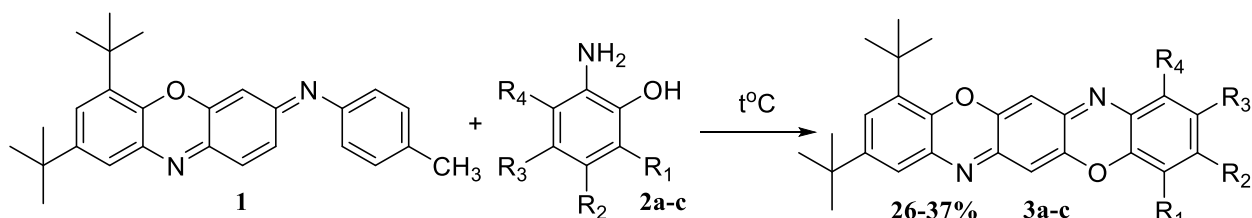
*Российская Федерация, 344091, Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2.*

*E-mail: kislicin@sfedu.ru*

В последние годы значительное внимание к себе привлекли трифенодиоксазины (TPDO) как перспективные материалы для разработки люминесцентных красителей, обладающих спектральными и окислительно-восстановительными свойствами, пригодные для использования в сенсibilизированных к красителю солнечных элементах (DSSC).

Ранее в рамках нашей исследовательской лаборатории ранее был разработан простой и эффективный метод синтеза TPDO, который основывался на реакции взаимодействия феноксазин-3-она с о-аминофенолами.

В нынешней работе был проведен поиск и исследование оптимальных путей синтеза TPDO, основанный на взаимодействии 6,8-ди-трет-бутил-N-(п-толил)-3H-феноксазин-3-метил **1** с различными о-аминофенолами **2**.



2,3	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Выход, %
a	H	H	H	H	26
b	H	H	NO <sub>2</sub>	H	37
c	H	H	H	NO <sub>2</sub>	29

Строение производных 2,4-ди-трет-бутилбензо[5,6][1,4]оксазино[2,3-b]феноксазинов **3 a-c**, было установлено методом РСА, а также методами ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C и ИК спектроскопии.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание в сфере научной деятельности, проект № FENW-2023-0017).

### Список литературы:

Ivakhnenko E. P. et al. - A new approach to the synthesis of the sterically crowded photostable and fluorescent triphenodioxazines // Dyes and Pigment. - 2020. - №176. – С.108174.

## ЦЕРИЙ АММОНИЙ НИТРАТ КАК ТЕМПЛАТНЫЙ АГЕНТ

Кликушин А. С.<sup>а, б</sup>, Доронин М. М.<sup>а</sup>, Мулина О. М.<sup>а</sup>, Медведев М. Г.<sup>а, в</sup>

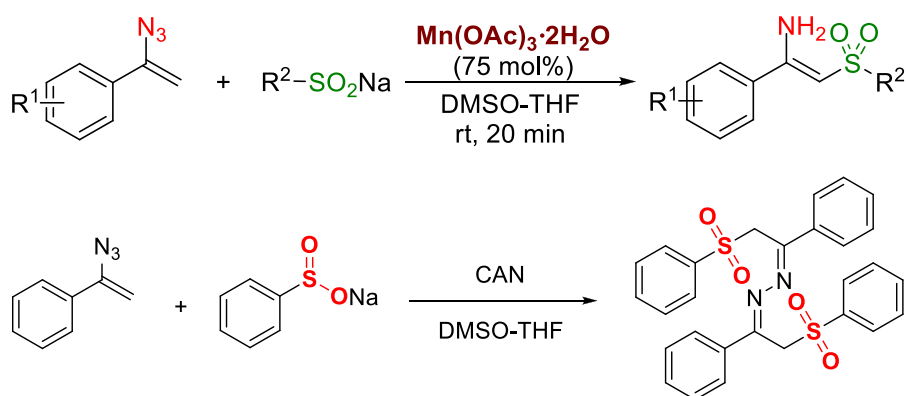
<sup>а</sup> Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, [tvincus1999@gmail.com](mailto:tvincus1999@gmail.com)

<sup>б</sup> Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева,  
Высший химический колледж Российской академии наук.

<sup>в</sup> Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН.

Церий аммоний нитрат (CAN (от английского ceric ammonium nitrate)) –  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$  нашёл широкое применение в качестве одноэлектронного окислителя для создания связей C—C и C—X, где X – гетероатом [1], что является наиболее важной областью исследования в органической химии.

В данной работе проведен совместный теоретико-экспериментальный подход к установлению механизма димеризации бензолсульфината и 1-азидовинилбензола. На основе квантово-химических расчётов с помощью методов ТФП (теории функционала плотности) и кинетических опытов по определению порядка реакции было показано, что CAN в данной реакции играет не только роль одноэлектронного окислителя, но и темплатного агента.



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

### Список литературы:

1. Demars, T.J.; Bera, M.K.; Seifert, S.; Antonio, M.R.; Ellis, R.J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7534-7538.

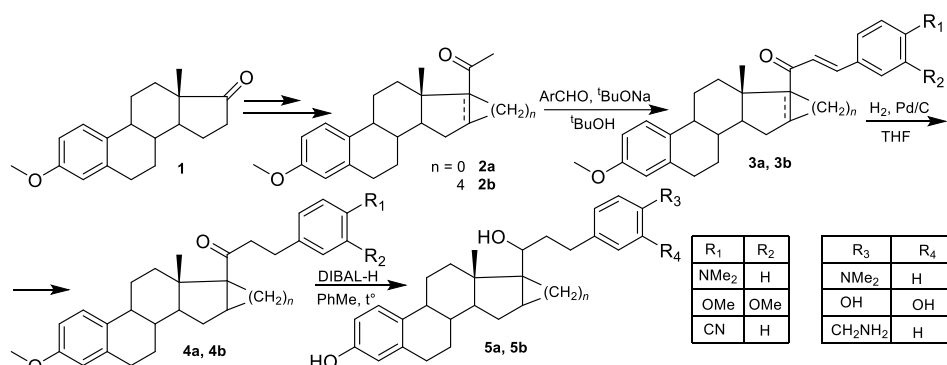
## СИНТЕЗ ГИДРОКСИЭСТРАТРИЕНОВ С ФУНКЦИОналиЗИРОВАННОЙ 17 $\beta$ -БОКОВОЙ ЦЕПЬЮ В ПОИСКЕ НОВЫХ СТЕРОИДНЫХ АНТИЭСТРОГЕНОВ

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

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

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

Ранее, наши исследования показали, что большинство соединений из серии 17 $\beta$ -производных 3-гидроксиэстра-1,3,5(10)-триена проявляют цитотоксическую и ингибирующую рецептор эстрогенов (ER $\alpha$ ) активность на клетках MCF-7 и обладают низкой токсичностью в нормальных эпителиальных клетках MCF-10A [1]. На основании предварительного докинга в лиганд-связывающий домен ER $\alpha$  мы предположили, что 3-гидроксиэстра-1,3,5(10)-триены, несущие арильный фрагмент в 17 $\beta$ -боковой цепи, должны проявлять свойства антагонистов ER $\alpha$ . Для проверки данного предположения на первом этапе исследования была разработана схема синтеза 3-гидроксиэстратриенов с функционализированной 17 $\beta$ -боковой цепью.



Исходные 17 $\beta$ -ацетильные стероиды **2a** и **2b** были получены по разработанным ранее методикам [1]. Углеродный скелет 17 $\beta$ -боковой цепи был построен с использованием реакции Кляйзена-Шмидта [2]. Последняя стадия — одновременное восстановление и деметилирование, была разработана нами ранее и успешно применялась на других субстратах [1]. Таким образом, была показана возможность применения данной методики для более сложных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-23-00778).

### Список литературы:

1. Kuznetsov, Y.V.; Levina, I.S.; Scherbakov A.M. et al. *Eur. J. Med. Chem.* **2018**, *143*, 670–682.
2. Tserfas, M.O., Kuznetsov, Y.V., Knyazev, V.V. et al. *Russ. Chem. Bull.* **2022**, *71*, 1806–1817.

## ОПТИМИЗАЦИЯ ПОЛУЧЕНИЯ АРИЛНИТРОМЕТАНОВ И СИНТЕЗ АНТИРАКОВЫХ АГЕНТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

И.А. Коблов <sup>a,b</sup>, К.А. Семёнов <sup>a,b</sup>, В.П. Кислый <sup>a</sup>, В.В. Семёнов <sup>a</sup>

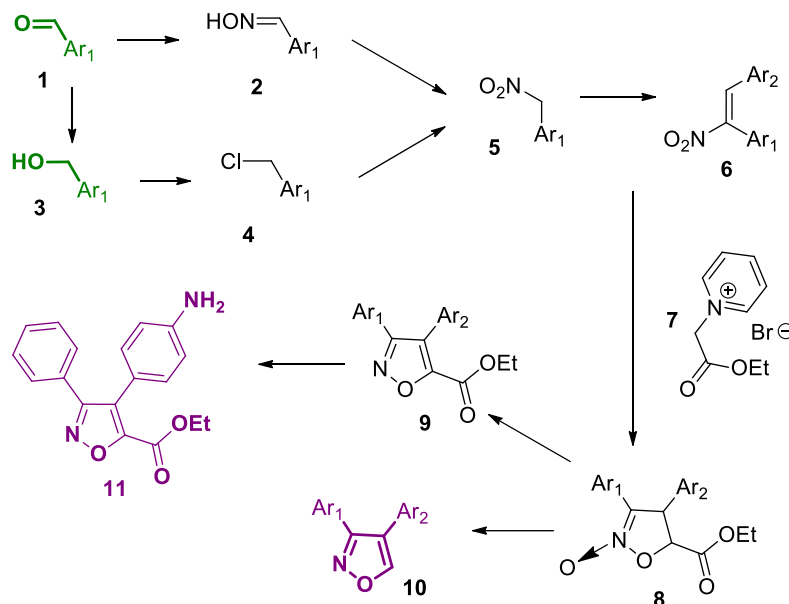
<sup>a</sup> Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

<sup>b</sup> ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

125047, Москва, Миусская пл., 9

В настоящей работе, арилнитрометаны (АНМ) были получены методами окисления оксимов и по реакции Мейера с AgNO<sub>2</sub>. В случае донорных арилов, содержащих 1-4 алкоксигруппы, по реакции Мейера максимально достижимы выходы около 40% в связи с амбидентностью нитрит-аниона. Окисление оксимов с NaBO<sub>3</sub> предпочтительно для недонорных арилов, в случае донорных арилов предпочтительна система гидроперит – B(OH)<sub>3</sub> [1].



Нитростильбены, при реакции с кватернизованными пиридинами **7** приводили к изоксазолин-N-оксидам **8**, при рециклизации которых были получены изоксазолы **10** [2]. При наличии нитрогруппы в Ar<sub>2</sub>, изоксазол-5-эфиры **9** были региоселективно получены варьированием условий. Восстановление Zn/NH<sub>4</sub>Cl/EtOH позволило получить аминоарил-замещенные изоксазолы **11** с выходами до 80 % без раскрытия изоксазольного цикла.

### Список литературы:

1. Anna S. Maksimenko, Ivan A. Koblov et al. Convenient preparation of aryl nitromethanes by oxidation of benzaldoximes with urea hydrogen peroxide. *Mendeleev Communications*, **2021**, Vol. 31, Iss. 6, Pages 818-820
2. E. A. Silyanova, Vladimir I. Ushkarov, Alexander V. Samet, Anna S. Maksimenko, Ivan A. Koblov, et al. A comparative evaluation of monomethoxy substituted o-diarylazoles as antiproliferative microtubule destabilizing agents. *Mendeleev Commun.*, **2022**, 32, P. 120-122.

## ПОЛУЧЕНИЕ ГИБРИДНОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА МЕТОДОМ TCD

М.А. Козлов, Е.О.Пенцак

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

*119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: m.kozlov.99@yandex.ru*

Метод термического разложения метана (TCD) позволяет получать углеродные наноструктуры, используя металлические катализаторы, нанесенные на подложки различных типов [1]. В качестве подложки, можно использовать углеродные материалы, ввиду их термической и химической стойкости, высокой удельной поверхности. Данный метод было решено использовать для получения гибридных углеродных материалов, в которых бы углеродные нанотрубки или нановолокна различной морфологии образовывались на катализаторах, нанесенных на различные углеродные подложки, тем самым удалось бы добиться химически связанных гибридных углеродных материалов проявляющих синергизм свойств различных углеродных структур [2].

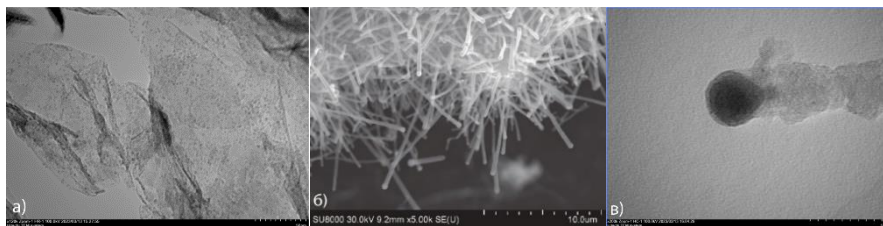


Рис. 1. а) ПЭМ изображение катализатора 10%Ni/оксид графена. Размер наночастиц никеля 5 нм; б) СЭМ изображения поверхности гибридного углеродного материала, полученного каталитическим пиролизом метана; в) ПЭМ изображение частицы Ni и углеродного нановолокна.

Основываясь на уже проводимых в этой области исследованиях [3], в нашей работе использовались наночастицы никеля, на оксиде графена, (Рисунок 1.а). В ходе первых экспериментов было обнаружено образование нановолокон из метана, установлено что гибридный углеродный материал, состоит из нановискеров (nanowhiskers) с длиной 350-500 нм и средним диаметром 150-200 нм с регулярной структурой трубки (Рисунок 1.б). Сделан вывод о “top-growth” механизме их образования. На снимках ПЭМ видна частица никеля диаметром 35 нм с идущим за ней «хвостом» из углеродного волокна (Рисунок 1в).

### Список литературы:

- [1] G.G. Kuvshinov; V.N. Parmon; V.A. Sadykov, V.A Sobyenin. *Studies in Surface Science and Catalysis*. **1998**, 119, 677.
- [2] E. Lam; J. H. Luong. *ACS Catalysis*. **2014**, 4, 3393–3410.
- [3] E. O. Pentsak; E.G. Gordeev; V. P. Ananikov. *ACS Catalysis*. **2014**, 4, 3806–3814.



## ДЕГИДРИРОВАНИЕ ДЕКАЛИНА НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ РТ-НАНЕСЕННЫХ НА УГЛЕРОДНЫЙ НОСИТЕЛЬ КАТАЛИЗАТОРАХ

Е.С. Козуб, Т.В. Богдан, И.И. Мишанин, А.Е. Коклин, В.И. Богдан

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

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова*

*Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина*

*E-mail: sadricky@mail.ru*

За последние десятилетия в структуре энергопотребления постепенно увеличивается доля альтернативных источников, одним из которых является водород. Помимо высокого значения энергоемкости, превышающего показателя бензина и природного газа более чем в 2.5 раза, при сжигании водорода образуются вода, что в современных тенденциях по достижению углеродной нейтральности делает его использование привлекательным. Увеличение потребления водорода влечет за собой не только необходимость как наращивания его производства, так и внедрения эффективных технологий хранения и транспортировки. Современные методы, такие как ожижение, могут быть эффективными, однако их применение сопряжено с крайне высокими капитальными затратами. Химические системы аккумуляции, хранения и получения молекулярного водорода основаны на каталитических реакциях гидрирования-дегидрирования. Ввиду высокого значения емкости по водороду (более 7 масс.%) в роли субстратов процессов дегидрирования-гидрирования могут выступать полициклические углеводороды – ароматическое соединение /соответствующий циклон.

В настоящей работе в качестве субстрата была выбрана пара декалин/нафталин. В качестве катализаторов использовали платиносодержащие системы: Pt/C, Pt/Ni–Cr/C, Pt/Fe–Cr/C, нанесенный на углеродный носитель Сибунит. Катализаторы были приготовлены методом пропитки по влагоемкости носителя. Триметаллические катализаторы готовили первоначальной пропиткой носителя водными растворами солей железа/никеля и хрома, и последующей пропиткой раствором  $H_2[PtCl_6]$ . Непосредственно перед реакцией катализатор восстанавливали в токе водорода. Структура катализаторов охарактеризована методами низкотемпературной адсорбции азота, магнитометрии и электронной микроскопии. Эксперимент проведен при 280 °С, продукты анализировали методом газовой хроматографии. Синтезированные катализаторы проявили активность в реакции дегидрирования декалина. В обозначенных условиях конверсия декалина на катализаторе Pt/Fe–Cr/C составила 18–20% при селективности по нафталину до 85%.

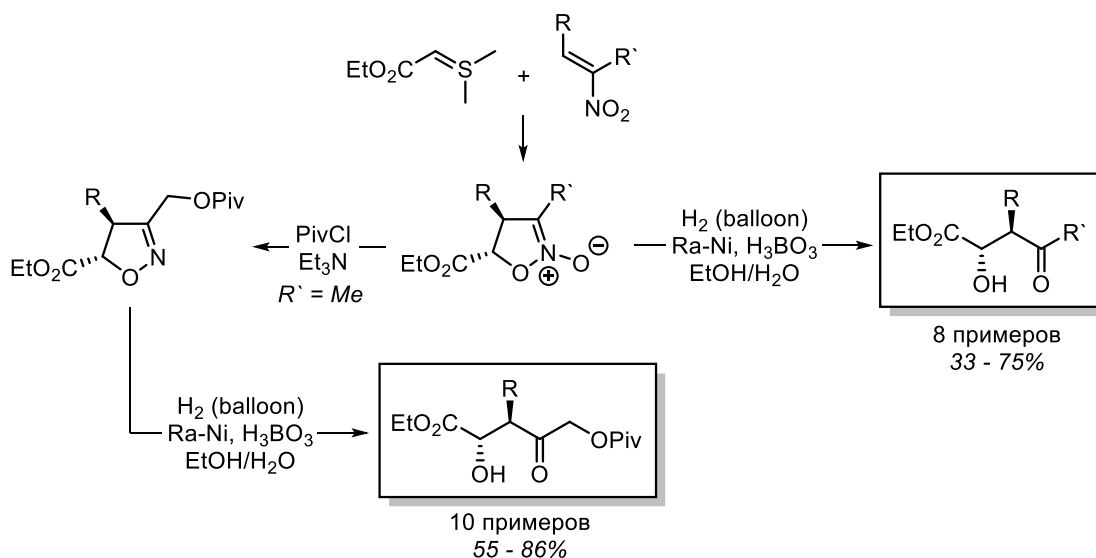
## РЕАКЦИИ [4+1]-АННЕЛИРОВАНИЯ НИТРОАЛКЕНОВ В СИНТЕЗЕ β-ГИДРОКСИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

А.О. Кокуев, П. Ю. Ушаков, С.Л. Иоффе, А.Ю. Сухоруков

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Карбонильные соединения исторически занимали центральное место в органической химии. Одной из первых глубоко изученных реакций данных соединений была альдольная конденсация. Несмотря на большой прогресс в данной области, диастереоселективное проведение данного превращения с получением альдолей иногда остается достаточно сложным. Альтернативой классической альдольной конденсации является так называемый «isoxazoline route», использующий восстановительное расщепление изоксазолинов.



В данной работе мы представляем подход к  $\beta$ -гидроксикарбонильным соединениям, основанный на использовании реакций [4+1]-аннелирования нитроалкенов и стабилизированных сульфониевых илидов и последующего гидрирования получающихся изоксазолинов и их N-оксидов на никеле Ранея. Предложенный метод совмещает в себе простоту и высокую эффективность превращений, а также легкую доступность исходных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФ 22-23-00289 и 22-13-00230.

## ГИБРИДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ МОНОАМИНОКИСЛОТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНА C<sub>60</sub> И ПРОИЗВОДНОГО ВИТАМИНА B<sub>12</sub>

А. С. Колесников<sup>1,2</sup>, Н. Ю. Шепета<sup>2</sup>, В. С. Романова<sup>2</sup>, К. А. Кочетков<sup>1,2</sup>

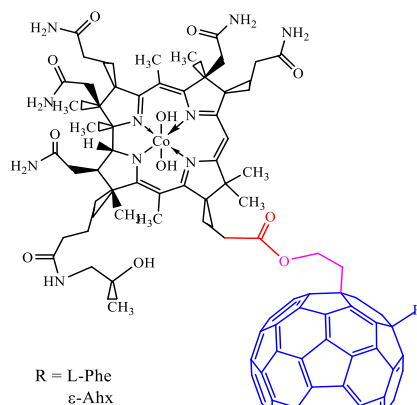
<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН

119334 Москва, ул. Вавилова, 28. E-mail: alecskolesnikov@mail.ru

Актуальной проблемой развития современных нанотехнологий является создание новых материалов, основанных на получении гибридных наноструктур (ГНС). Известно, что водорастворимые производные фуллерена C<sub>60</sub> проявляют антиоксидантные, мембранотропные, нейропротекторные, антибактериальные и противоопухолевые свойства.

Моноаминокислотные производные фуллерена C<sub>60</sub> были впервые получены и охарактеризованы в ИНЭОС РАН. Эти соединения хорошо растворимы в воде, обладают малой токсичностью, проявляют различную биологическую активность, их также можно легко модифицировать благодаря наличию в молекуле лабильного водорода. С другой стороны, согласно теории академика М.Е. Вольпина, производные витамина B<sub>12</sub> способны накапливаться в опухолевой ткани и катализировать там образование активных форм кислорода, что вызывает гибель раковых клеток.



Можно предположить, что присоединение моноаминокислотных производных к фуллерену и их модификация каталитически активным производным витамина B<sub>12</sub> позволит создать гибридные препараты с новыми полезными свойствами. Нами получены такие ГНС на основе *e*-карбоксихидрокси-дигидрокси-кобалинамида и фуллерена C<sub>60</sub> с L-фенилаланином и ε-аминокапроновой кислотой. Установлено, что эти соединения, как и исходные производные витамина B<sub>12</sub>, обладают каталитической активностью в реакции окисления аскорбиновой кислоты.

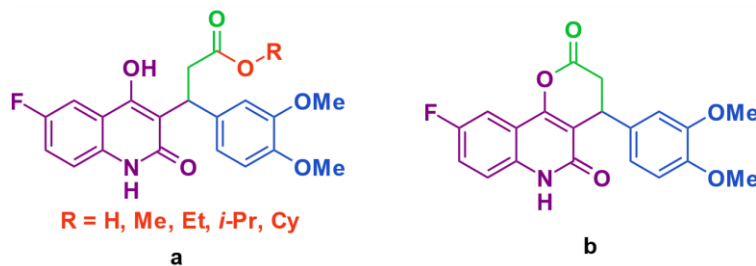
## СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 4-ГИДРОКСИ-6-ФТОРХИНОЛИН-2(1H)-ОНА, ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ АГЕНТОВ

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

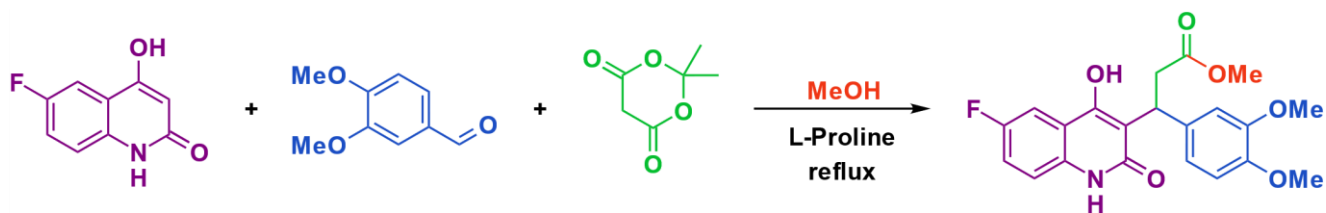
Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова

119991 Москва, Ленинские горы, 1 стр. 3. E-mail: ikolvilya@outlook.com

В настоящее время существует необходимость в новых эффективных антибактериальных препаратах из-за появления резистентности бактерий к уже имеющимся классам антибиотиков. В результате антибактериального скрининга получен ряд структур (**a**), основа которых – 4-гидрокси-6-фторхинолин-2(1H)-он. Предполагается, что вещества, обладающие данным структурным мотивом, потенциально могут проявлять антибактериальную активность, поскольку соединения с похожим структурным мотивом уже активно применяются в фармакологической практике.



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



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.

## РАЗРАБОТКА ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ PdIn-КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА ИЗ CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>

А.Р. Коляденков<sup>1,2</sup>, А.В. Рассолов<sup>1</sup>, А.Ю. Стахеев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН 119991 Москва, Ленинский просп. 47.*

<sup>2</sup>*Московский физико-технический институт 141701 Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский переулок, 9. E-mail: kolyadenkov.ar@phystech.edu*

В последнее время остро стоит вопрос создания новых методов переработки диоксида углерода [1]. Это обусловлено ограниченностью природных источников углерода, а также, тем, что эмиссия в атмосферу Земли больших объёмов CO<sub>2</sub> может приводить к изменению климата. Один из путей развития этого направления заключается в каталитическом гидрировании диоксида углерода до метанола. Большой интерес к метиловому спирту вызван тем, что он является сырьём в большом количестве как уже существующих, так и только разрабатываемых технологических процессов.

Ряд недостатков традиционных Cu-Zn-катализаторов получения метанола из синтез-газа делают их малоэффективными в процессе получения метанола из CO<sub>2</sub>. Это обусловлено протеканием побочной реакции восстановления CO<sub>2</sub> до CO, а также контактом этих катализаторов с водой – одним из побочных продуктов реакции. В результате происходит существенное снижение как активности, так и селективности по метанолу. Интересной альтернативой традиционным Cu-Zn-катализаторам являются катализаторы на основе PdIn интерметаллических наночастиц [2].

В рамках представленной работы методами ИК-спектроскопии адсорбированного СО и просвечивающей электронной микроскопии была установлена взаимосвязь между соотношением компонентов интерметаллида и структурой активных центров. Каталитические характеристики синтезированных катализаторов были исследованы в газофазном процессе гидрирования CO<sub>2</sub> в метанол. На основании полученных экспериментальных данных был определен оптимальный состав PdIn катализатора.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 23-23-00510.

### Список литературы:

1. G.A. Olah, A. Goepfert, G.K. Surya Prakash, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2005, **44**, 2636.
2. N. Rui, Z. Wang, K. Sun, J. Ye, Q. Ge, C.-j. Liu, *Appl. Catal. B: Env.*, 2017, **218**, 488.

## СИНТЕЗ И РЕАКЦИИ ДИНИТРОИМИДАЗО[1,2-А]ПИРИДИНОВ

С.А. Колядина, М.А. Бастраков, А.М. Старосотников

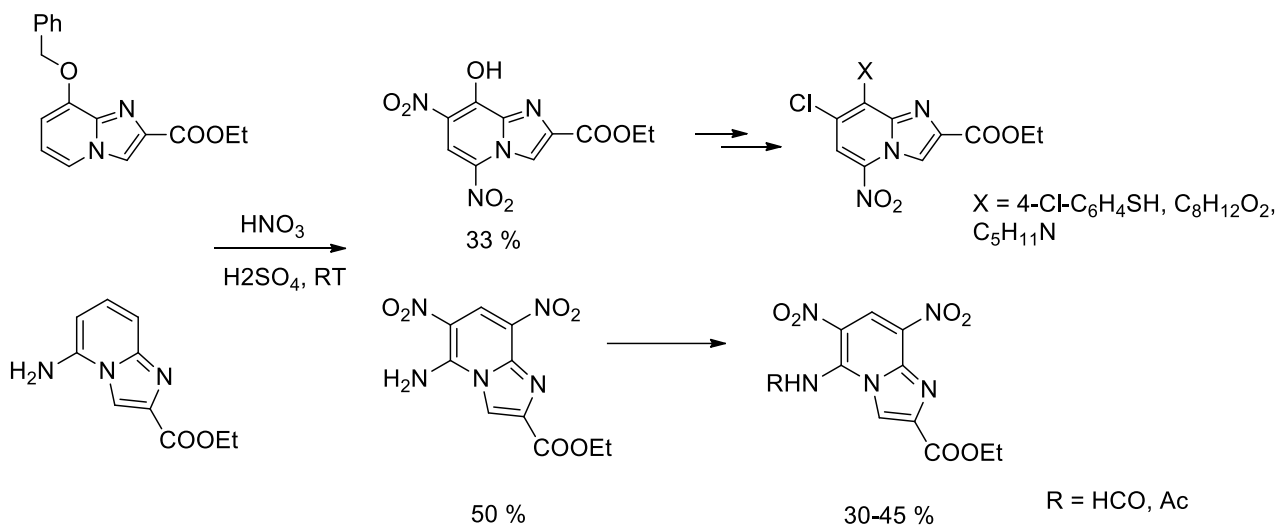
*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН*

*119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: 89035196388@mail.ru*

Имидазо[1,2-а]пиридины являются одной из важных гетероциклических систем. Фрагмент имидазо[1,2-а]пиридина входит в состав ряда известных фармпрепаратов: золпидем, алпидем, миропрофен и др. В одном из недавних обзоров систематизированы сведения об имидазо[1,2-а]пиридинах, проявляющих антибактериальную активность или являющихся интермедиатами в синтезе антибактериальных препаратов [1]. Следует отметить, что динитроимидазо[1,2-а]пиридины, содержащие две нитрогруппы в пиридиновом цикле не были описаны ранее. Цель настоящей работы – синтез новых динитроимидазопиридинов и изучение их свойств.

Изомерные 5,7- и 6,8-динитросоединения были синтезированы на основе имидазопиридинов, содержащих электроно-донорные заместители в пиридиновом цикле.

Дальнейшие превращения динитропроизводных позволили получить ряд полифункциональных имидазопиридинов.



### Список литературы:

1. Mishra, N.P., Mohapatra, S., Das, T., Nayak, S., J. Heterocycl. Chem. **2022**, 59(12), 2051.

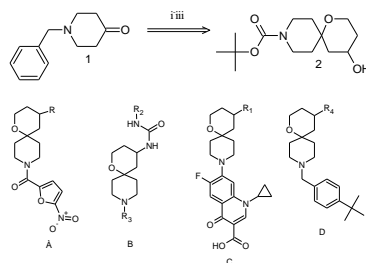
## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ СОДЕРЖАЩИХ 9-АЗАСПИРО[5,5]-УНДЕКАНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

К. Ю. Комарова, Л. В. Виноградова, А.Ю. Лукин

МИРЭА – Российский технологический университет, институт тонких химических  
технологий им. М.В.Ломоносова

119571 Москва, просп. Вернадского 47. E-mail: kristinka-komarova.1999@mail.ru

Сегодня разработка новых антибиотиков для борьбы с лекарственной устойчивостью является актуальной задачей во всем мире. Разработанный ранее нами удобный метод<sup>1</sup> получения спироцикла **2** послужил отправной точкой для получения серий веществ А, В, С имеющих в своей структуре 9-азаспиро[5.5]ундекановый фрагмент и проявивших антибактериальную активность в отношении бактерий группы ESCAPE<sup>3,4</sup> и *Mycobacterium tuberculosis*<sup>2</sup>. Это позволяет предположить, что фрагмент 9-азаспиро[5.5]ундекана является «привилегированным» по крайней мере, для поиска соединений с антибактериальной активностью. В подтверждение данного утверждения была синтезирована «сфокусированная» библиотека D, направленная на ингибирование трансмембранного переносчика мономиколата трегалозы MmpL3 *M. tuberculosis*, которая в ближайшем времени будет протестирована.



Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (грант FSFZ-2023-0004).

### Список литературы:

1. Lukin, A. et al. Spirocyclic Amino Alcohol Building Blocks Prepared via a Prins-Type Cyclization in Aqueous Sulfuric Acid. *Tetrahedron Lett.* 2016, 57, 3311-3314
2. Lukin, A. et al. Urea derivatives of spirocyclic piperidines endowed with antibacterial activity. *Mendeleev Commun.*, 2023, 33, 109-111
3. Lukin, A. et al. Exploration of spirocyclic derivatives of ciprofloxacin as antibacterial agents. *Molecules* 2022, 27, 4864
4. Krasavin, M. et al. Attachment of a 5-nitrofuroyl moiety to spirocyclic piperidines produces non-toxic nitrofurans that are efficacious in vitro against multidrug-resistant *Mycobacterium tuberculosis*. *Eur. J. Med. Chem.* 2019, 166, 125-135

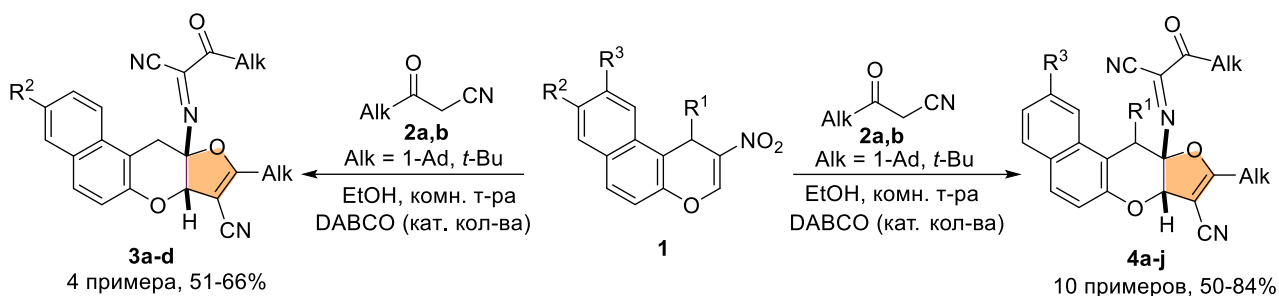
## ДИВЕРГЕНТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 2-НИТРО-1*H*- БЕНЗО[*f*]ХРОМЕНОВ В РЕАКЦИЯХ С $\beta$ -КЕТОНИТРИЛАМИ

Корженко К.С., Осянин В.А., Юшкова А.С., Осипов Д.В.

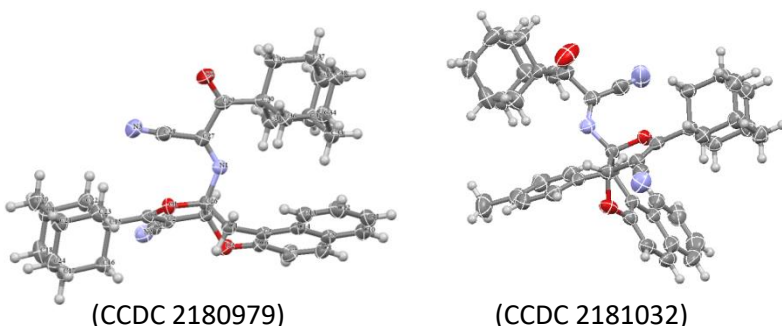
Самарский государственный технический университет,

443100 Самара, Молодогвардейская ул., 244. E-mail: [kirill.korzhencko@yandex.ru](mailto:kirill.korzhencko@yandex.ru)

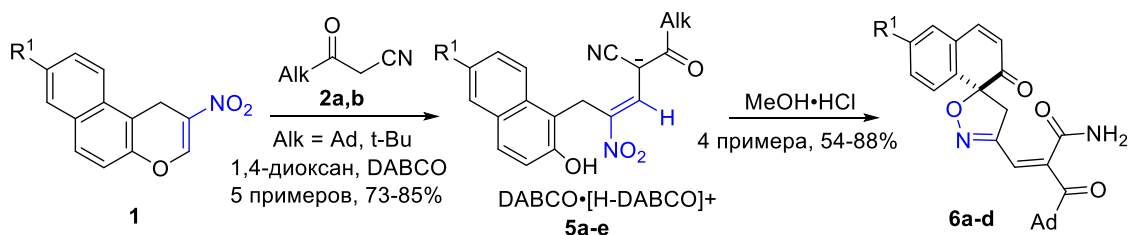
Мы обнаружили, что взаимодействие  $\beta$ -кетонитрилов **2a,b** с 2-нитро-1*H*-бензо[*f*]хроменами **1** в этаноле в присутствии DABCO приводит к образованию 11*H*-бензо[*f*]фуро[3,2-*b*]хроменов **3,4**.



Согласно данным РСА соединений **3a** и **4a** конфигурация кратной связи иминового фрагмента в структурах продуктов соответствует (*E*)-изомеру, а пирановый атом водорода, имино-группа и заместитель  $R^1$  имеют *цис*-расположение относительно пиранового цикла.



В продолжении данного исследования было продемонстрировано, что изменение условий реакции на диоксан и стехиометрические количества DABCO приводит к раскрытию пиранового цикла и образованию полиметиновых солей **5a-e**. Выявлено, что в протонной среде полиметиновые соли подвергаются циклизации в спиро(изоксазол-5,1'-нафталин)оны **6a-d**.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 22-13-00253 (<https://rscf.ru/project/22-13-00253/>).



**ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАЦЕТАМОЛА И КОФЕИНА НА ЭЛЕКТРОДЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ ОКСИДАМИ ИРИДИЯ, В ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВАХ**

Коряковцева Д.А., Челнокова И.А., Шайдарова Л.Г.

*Казанский (Приволжский) федеральный университет*

*420111 Казань, ул. Лобачевского 1/29. E-mail: koryakovtzeva\_darya@mail.ru*

Основными ингредиентами комплексных средств от гриппа и простуды являются парацетамол (ПЦ) и кофеин (КФ). ПЦ – обезболивающее жаропонижающее средство, которое широко используется для снижения температуры, облегчения боли, кашля и простуды. КФ повышает тонус сосудов головного мозга и ускоряет кровоток. Совместное применение ПЦ и КФ позволяет усилить эффекты обоих препаратов. Из-за роста поступающих в продажу лекарственных препаратов возникла необходимость в разработке новых экспрессных способов определения активных компонентов, входящих в их состав.

В настоящей работе сопоставлена электрокаталитическая активность электроосажденных на стеклоуглеродном электроде (СУ) оксидов иридия ( $\text{IrO}_x$ ) при окислении ПЦ и КФ. Осаждение оксидов иридия проводили электрохимически.

Сопоставление электрохимического поведения ПЦ и КФ на СУ и  $\text{IrO}_x$ -СУ приводит к выводу о каталитическом механизме электроокисления этих соединений на модифицированном электроде. Модифицирование поверхности СУ приводит к регистрации четко выраженных пиков окисления субстратов при потенциалах окисления модификатора. Высота пиков линейно связана с концентрацией ПЦ и КФ в растворе. При этом каталитический отклик электрода  $\text{IrO}_x$ -СУ отличается высокой стабильностью и воспроизводимостью. Кроме того, на этом модифицированном электроде удалось достичь наилучшего разделения пиков окисления ПЦ и КФ при совместном присутствии.

Полученные результаты использованы для разработки селективного вольтамперометрического способа определения ПЦ и КФ в лекарственных средствах. Использование электрода  $\text{IrO}_x$ -СУ по сравнению с немодифицированным СУ позволяет повысить чувствительность определения и снизить нижнюю границу определяемых содержаний на несколько порядков – до  $1 \times 10^{-7}$  М. Правильность методик оценена методом введено-найдено. Относительное стандартное отклонение ( $S_r$ ) не превышает 5,0 % во всем диапазоне исследуемых концентраций. Разработанный способ может быть использован для определения ПЦ и КФ в комбинированных лекарственных средствах для оценки качества выпускаемой продукции.

*Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета («Приоритет-2030»).*

**НОВЫЕ ЛИГАНДНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ  
2-ХИНОЛИН-2-ИЛ-1,3-ТРОПОЛОНА КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ  
БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ**

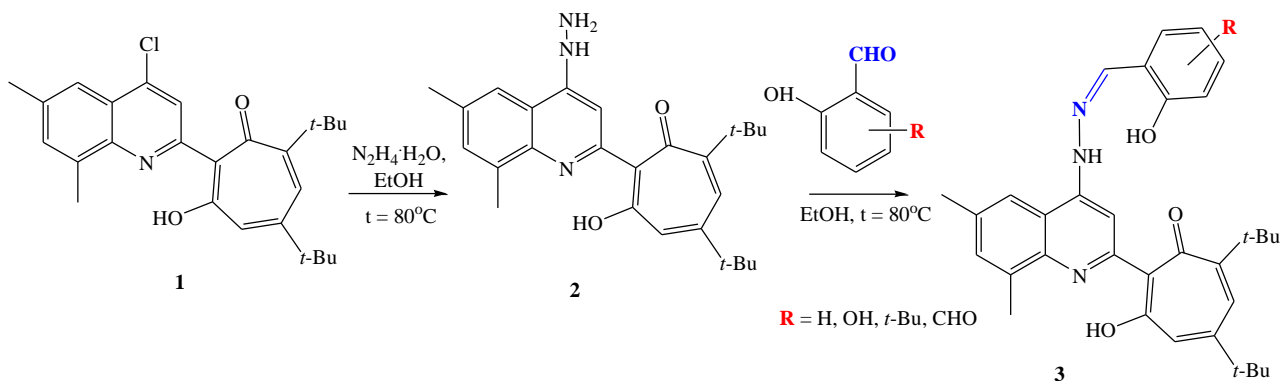
Т.А. Красникова, Ю.А. Саяпин, И.О. Тупаева, Е.А. Гусаков, И.В. Ожогин, В.И. Минкин

*Южный федеральный университет, Институт физической и органической химии*

*344090, г. Ростов-на-Дону, Стачки просп. 194/2. E-mail: krasnikovachem@gmail.com*

Теоретическое и экспериментальное исследование полифункциональных гетероструктур и металлокомплексных соединений, востребованных в качестве элементной базы молекулярной электроники, а также медицинской химии является актуальной задачей. Металлокомплексные соединения трополона с переходными металлами могут обладать высокой биологической активностью, в частности антибактериальной, гипогликемической и т.д.

В результате функционализации 2-хинолин-2-ил-1,3-трополона путем реакции нуклеофильного замещения **1** с гидразин гидратом и конденсации гидразина **2** с различными салициловыми альдегидами получена серия тандемных молекулярных лигандных систем **3**. Полученные соединения **3** представляют интерес в синтезе металлокомплексных соединений и исследовании их биологически-активных свойств.



Строение гидразина 2-хинолин-2-ил-1,3-трополона **2** и гидразонов **3** на его основе установлено методами ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии, а также рентгеноструктурного анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 21-73-10300, <https://rscf.ru/project/21-73-10300/>, в Южном федеральном университете.

## КИНЕТИКА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ХЛОРИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКОГО АМИНА В ПРИСУТСТВИИ ГОМОГЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Е.И. Кровякова, А.А. Дегтярев, М.Е. Швец, Д.П. Ростова, А.В. Здерва

*Тамбовский государственный технический университет*

392000, г. Тамбов, ул. Советская, 106. E-mail: krovakovaelizaveta@gmail.com

В данной работе осуществлен расчет константы скорости химической реакции путем оценки термодинамического состояния системы в процессе окислительного хлорирования 4-нитроанилина. Реакция осуществлялась в водной среде в присутствии гомогенного катализатора диметилсульфоксида (DMSO).

Расчеты производили в программном обеспечении ORCA 5 [1] методом теории функционала плотности (DFT), с применением функционала  $\omega$ B97x-D4, с базисным набором AUG-cc-pVTZ. Оценка влияния растворителя осуществлялась моделью SMD [2], в качестве растворителя применялась вода. Температура процесса составляла 55°C.

Оценку термодинамического состояния системы осуществляли путем поиска локальных минимумов соответствующих продуктов и реагентов. Расчеты производили по формулам:

$\Delta G_A = \Delta H_A - T \cdot \Delta S_A$ , где  $\Delta G_A$  — энергия Гиббса;  $\Delta H_A$  — энтальпия;  $T$  — температура;  $\Delta S_A$  — энтропия.

При расчете константы скорости процесса применяли уравнение Эйринга-Поляни:

$$k = \frac{\chi \cdot k_B \cdot T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta G_A}{R \cdot T}},$$
 где  $\chi$  — трансмиссионный коэффициент,  $k_B$  — постоянная Больцмана,

$T$  — температура,  $h$  — постоянная Планка,  $R$  — газовая постоянная.

Результаты расчетов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Свободная энергия Гиббса и константа скорости реакции в разных условиях.

	$\Delta G$	k
Без катализатора	78.58	$5.62 \cdot 10^1$
В присутствии DMSO	53.18	$6.25 \cdot 10^5$

По данным таблицы можно сделать вывод, что катализатор ускоряет процесс в 11115 раз.

### Список литературы:

1. F. Neese // *WIREs Comput Mol Sci.* – 2017, 8, 1, E1327.
2. A.V. Marenich, C.J. Cramer, D.G. Truhlar // *J. Phys. Chem. B.* – 2009, 113, 6378-6396.

# СИНТЕЗ 6-(ФЕНИЛТИО)ЗАМЕЩЕННЫХ СЕМИЧЛЕННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ТИОСЕМИКАРБАЗОНОВ И ТИОСЕМИКАРБАЗИДОВ

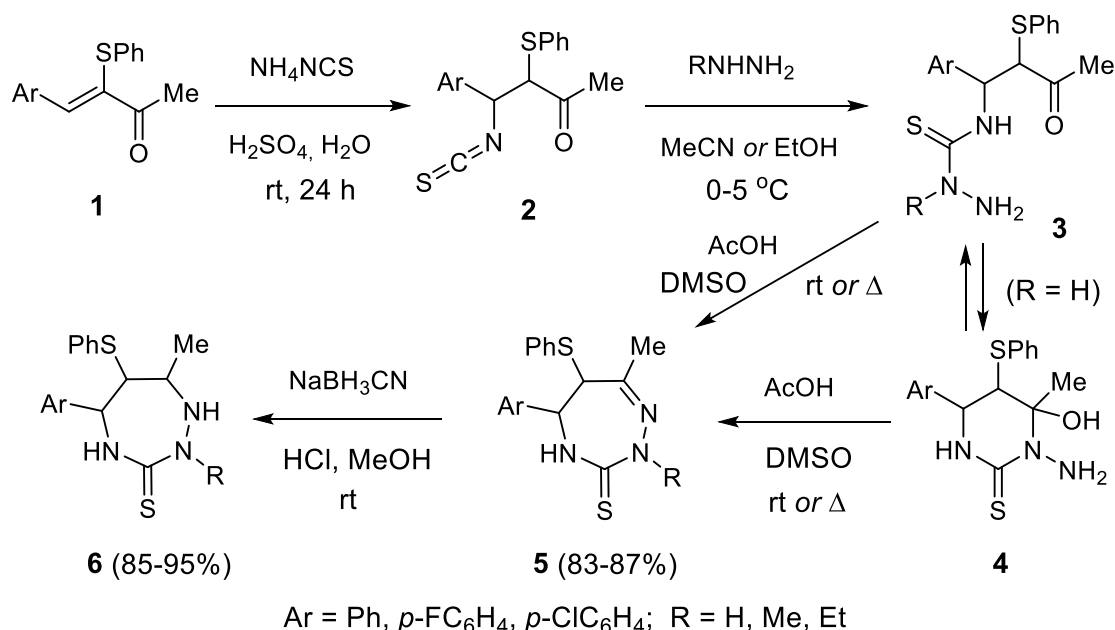
А. С. Кувакин, А. А. Фесенко, А. Д. Шуталев

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

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: a.s.kuvakin@ioc.ac.ru

Пяти- и шестичленные гетероциклические тиосемикарбазоны и тиосемикарбазиды являются объектами интенсивных исследований, благодаря их высокой доступности и разносторонней биологической активности. Вместе с тем, их семичленные аналоги, 2,4,5,6-тетрагидро-3*H*-1,2,4-триазепин-3-тионы и 1,2,4-триазепан-3-тионы, до настоящего времени остаются труднодоступными и малоизученными соединениями. В настоящем сообщении мы описываем эффективный синтез их ранее неизвестных 6-(фенилтио)замещенных представителей на основе легкодоступных 4-арил-3-(фенилтио)-3-бутен-2-онов **1**.

Первая стадия синтеза включала реакцию соединений **1** с  $\text{HNCS}$  с образованием соответствующих  $\beta$ -изотиоцианатокетонов **2** в виде смесей двух диастереомеров. Изотиоцианаты **2** при реакции с  $\text{N}_2\text{H}_4$  были превращены в равновесные смеси соединений **3** и **4**, а при реакции с  $\text{MeNHNH}_2$  или  $\text{EtNHNH}_2$  – в соответствующие тиосемикарбазиды **3**. Обработкой полученных соединений с  $\text{AcOH}$  (10 эквив.) в ДМСО были синтезированы триазепинтионы **5**, которые были легко восстановлены в триазепантионы **6**. Изучены стереохимические особенности всех проведенных реакций.



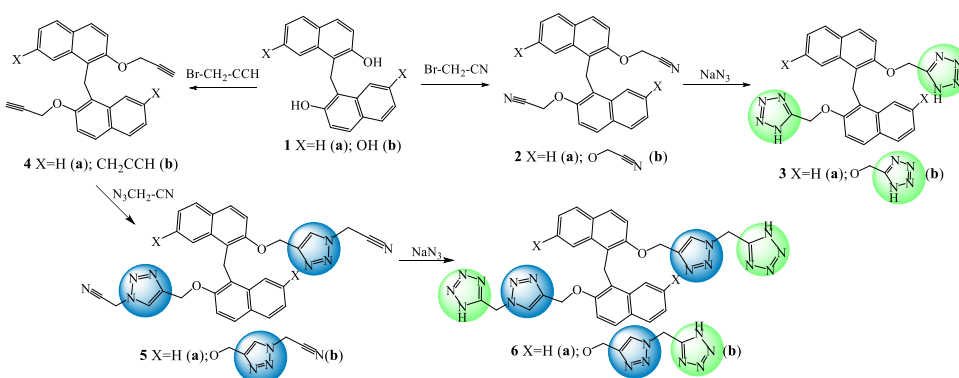
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект 23-23-00324).

## СИНТЕЗ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СПОСОБНОСТИ ПОЛИАЗОЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,1'-ДИНАФТИЛМЕТАНА

М. П. Кудрявцева, В. В. Глушко, О. С. Серкова

*Институт биологии и химии, Московский педагогический государственный университет,  
129164, Россия, г. Москва, ул. Кибальчича, д. 6. E-mail: os.serkova@mpgu.su*

С целью получения новых полифункциональных лигандов разработаны пути модификации 2,2'-дигидрокси- и 2,2',7,7'-тетрагидроксидинафтилметанов **1a,b**, приводящие к производным, содержащим в молекулах 2 (**3a**), 4 (**3b**, **5b**, **6a**) и 8 (**6b**) азольных циклов. Первый путь включал две стадии – алкилирование **1a,b** бромацетонитрилом и каталитическое циклоприсоединение к полученным нитрилам **2a,b** азидоацетонитрила с образованием ди- и тетра-тетразолил-производных **3a,b**. Второй состоял из трех стадий - алкилирования **1a,b** пропаргилбромидом и двух последовательных клик-реакций (циклоприсоединения к алкинам **4a,b** азидоацетонитрила [1], затем взаимодействие триазолилнитрилов **5a,b** с азидом натрия) и приводил к системам **6a,b**, содержащим два типа азольных циклов (триазольный и тетразольный) в каждом заместителе у атома кислорода.



Поиск оптимальных условий для осуществления ключевой реакции обоих маршрутов -циклоприсоединения  $\text{NaN}_3$  к ди- и тетранитрилам **2,5** показал, что наиболее эффективно процесс протекает при  $120^\circ\text{C}$  в присутствии хлорида аммония.

Оценка комплексообразующих свойств тетразолсодержащих динафтилметанов **3,6** с помощью УФ спектрофотометрии продемонстрировала, что все лиганды образуют комплексы с катионами меди со стехиометрией  $\text{Cu}^{2+}:\text{L}$  1:1. В то же время состав комплексов **3a** и **6a** с ионами серебра различается: ди-тетразолил-динафтилметановый лиганд **3a** связывает один катион серебра, тогда как динафтилметан **6a**, содержащий триазольный и тетразольный циклы, способен удерживать два катиона  $\text{Ag}^+$ .

### Список литературы:

1. Serkova, O.S.; Glushko, V.V.; Toropygin, I.Y.; Maslennikova, V.I. *ChemistrySelect*. **2020**, *5*, 12168

## ПОЛУЧЕНИЕ, ОЧИСТКА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОИЗВОДНОГО ХАЛКОНА НА ОСНОВЕ 1,4-ЗАМЕЩЕННОГО 1,2,3- ТРИАЗОЛА

Д.В. Куков, И.С. Афанасьева, А.И. Бояринцев

*ФГБОУ ВО РязГМУ Минздрава России, г. Рязань, E-mail: rzgmu@rzgmu.ru*

Молекулярная гибридизация – один из общих способов получения потенциально активных синтетических производных природных соединений. Применение данного метода – введение в структуру халкона молекулы 1,2,3-триазола реакцией клик-химии.[1]

Целью работы стали получение, очистка и физико-химический анализ 3-(3-хлорфенил)-1-{3-[4-(гидроксиметил)-1Н-1,2,3-триазол-1-ил]фенил}проп-2-ен-1-она (4). В качестве исходных веществ были взяты 3-хлорбензальдегид и 3-аминоацетофенон, которые подвергли следующим реакциям: конденсации Клайзена-Шмидта с образованием халкона (1); диазотированию (1), что привело к получению диазосоли (2); образованию органического азида (3) в реакции с азидом натрия (3). Ключевой стадией синтеза конечного продукта является азид-алкильное циклоприсоединение (3) с пропаргиловым спиртом, катализируемое одновалентной медью.[2]

Очищали полученное соединение методом твердофазной экстракции с использованием пиридина и диэтиламина для удаления примесей. Степень чистоты контролировали тонкослойной хроматографией (элюенты – пиридин, диэтиламин, гексан-этилацетат 3:1).

Конечный продукт – мелкокристаллический порошок желто-коричневого цвета в виде призм, практически нерастворимый в воде, этаноле, умеренно растворимый в ацетоне, легко растворимый в пиридине. Температура плавления – 195-198° С. Максимум поглощения 317 нм. В ИК-области продукта присутствует полосы валентных колебаний триазольного кольца при 3363 см<sup>-1</sup>, группы С=О – в районе 1670–1662 см<sup>-1</sup>, связи С-Cl – при 783 см<sup>-1</sup>.

Таким образом, получен (4), проведена очистка и определены его основные свойства.

### **Литература:**

1. Rostovtsev V.V., A stepwise huisgen cycloaddition process: copper(I)-catalyzed regioselective «ligation» of azides and terminal alkynes / V.V. Rostovtsev, L.G. Green, V.V. Fokin et al. // *Angew Chem Int Ed Engl.* – 2002. – V. 41 (14). – P. 2596–2599.
2. Dheer D., Medicinal attributes of 1,2,3-triazoles: Current developments / D. Dheer, V. Singh, R. Shankar // *Bioorg Chem.* – 2017. – V. 71. – P. 30–54.

## ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ГЛИКОЛИЗИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПОРФИРИНА

Д. С. Кулик, А. О. Плотникова

Ивановский государственный химико-технологический университет

153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7. E-mail: kulik\_dima@inbox.ru

Химия гликозилированных порфиринов быстро развивается в последние годы. Частично этому развитию способствовало открытие конъюгатов порфиринов с сахарами *in vivo*. В данной работе представлены результаты спектрофотометрического исследования основных свойств гликолизированных производных 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (рисунок 1).

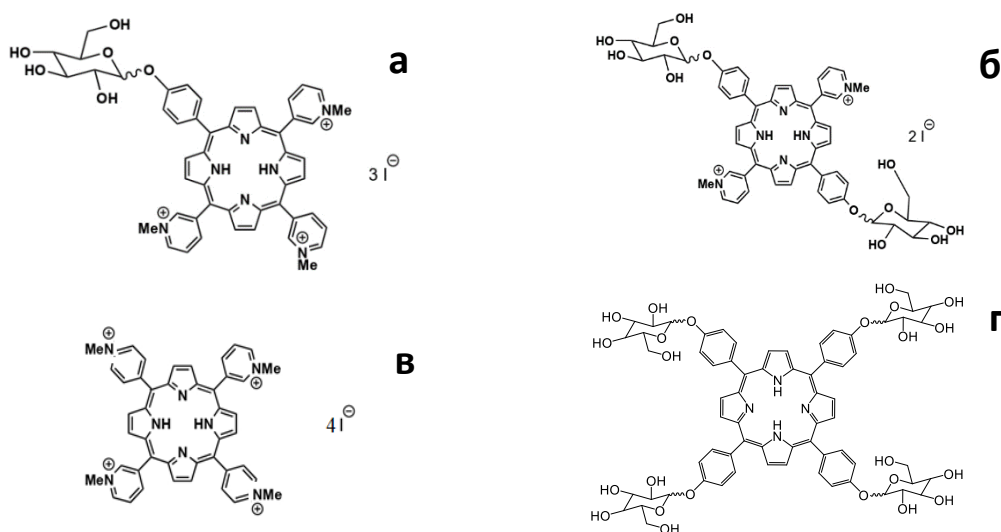


Рисунок 1. Объекты исследования:

- а - 5-(4'-О-галактозилфенил),10,15,20-три(N-метилпиридин-3-ил)порфин иодид (A<sub>3</sub>B);
- б - 5,15-бис-(4'-О-галактозилфенил),10,20-бис(N-метилпиридин-3-ил)порфина иодид (A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>);
- в - 5,10,15,20-тетра(N-метилпиридин-3-ил)порфина иодид (A<sub>4</sub>);
- г - 5,10,15,20-тетра(4'-О-галактозил-фенил)порфин (B<sub>4</sub>).

Спектрофотометрическим методом изучены основные свойства представленных лигандов в ацетонитриле при 298 К. Проанализировано влияние гликолизированных фрагментов, как составных частей макромолекулы на протолитические равновесия при кислотно-основных взаимодействиях лиганда в системе хлорная кислота - ацетонитрил и изменение реакционной способности порфириновых лигандов при обменных реакциях.

Известно, что замещение на периферии молекулы изменяет свойства лиганда в меньшей степени, чем замещение в  $\beta$  – положение тетрафенилпорфина. Однако, анализ значений суммарных констант основности для A<sub>3</sub>B, A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>, A<sub>4</sub>, B<sub>4</sub> в ацетонитриле показал уменьшение основности соединений в ряду: B<sub>4</sub> < H<sub>2</sub>TPP < A<sub>3</sub>B < A<sub>2</sub>B<sub>2</sub> < A<sub>4</sub>.

**НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ГИДРОГЕЛЕЙ,  
ПОЛУЧЕННЫХ ИОННО-ОБМЕННОЙ РЕАКЦИЕЙ  
НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ГЛИКОЛЯТА И ЛАКТАТА ХИТОЗАНА В СРЕДЕ  
ТРИЭТАНОЛАМИНА**

В.А. Курочкина, Т.С. Бабичева, С.Л. Шмаков, А.Б. Шиповская

*ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный  
университет имени Н.Г. Чернышевского», Институт химии*

*410012 Саратов, Астраханская улица, 83. E-mail: kurockinavalentina609@gmail.com*

Для решения задачи адресной доставки лекарств перспективны гидрогелевые полимерные матрицы с пространственно-ориентированной структурой, значимо улучшающей пролонгировано-контролируемое высвобождение биологически активного вещества по сравнению с традиционными матрицами-носителями.

В настоящей работе межфазной ионно-обменной реакцией нейтрализации соль → основание хитозана на границе раздела двух контактирующих жидкостей в условиях отсутствия конвекции получены гидрогели хитозана (~80-90% H<sub>2</sub>O) с радиально-периодическим упорядочением. При проведении реакции реализуется однонаправленная диффузия молекул и ионов нейтрализующего реагента в вязком растворе полимера и формируется слоисто-ориентированная гидрогелевая структура, построенная из пространственно-разделённых микроколец.

Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что надмолекулярное упорядочение гидрогелей представлено тремя концентрическими зонами, структурная организация и размерными характеристики которых зависят от природы кислотного остатка солевой формы хитозана. Первичный интерфейс гидрогелевого материала, полученного из лактата хитозана, представлен упорядоченной твист-радиальной структурой из зернистых надмолекулярных образований шириной 5–15 мкм. По мере удаления к периферии ширина колец уменьшается. В гидрогеле, полученного из лактата хитозана, при прочих равных условиях формируется меньшее число пространственно-разделённых колец, структура материала более уплотнённо-однородная, а надмолекулярная организация представлена массивом волнообразных полос шириной 1.7–2.4 мкм.

Таким образом, варьирование природой кислоты-растворителя хитозана позволяет направленно регулировать надмолекулярную организацию гидрогелевого материала.



## РЕАКЦИЯ НИКОЛАСА В СИНТЕЗЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ СУЛЬФАМАТОВ

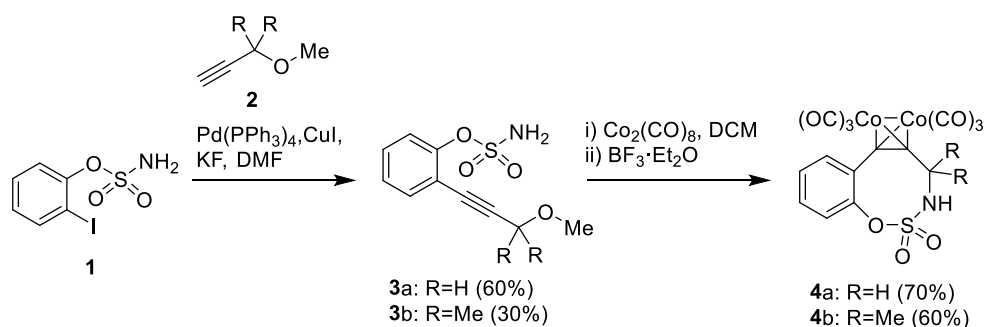
Я. А. Кутузов, Н. А. Данилкина

*Институт Химии Санкт-Петербургского государственного университета*

*198504, Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский проспект, дом 26.*

*E-mail: yakutuzoff@gmail.com*

Реакция Николаса – взаимодействие Со-стабилизированных пропаргильных карбкатионов с нуклеофилами. Эта реакция широко используется в синтезе пропаргилзамещенных алкинов как в межмолекулярном, так и во внутримолекулярном варианте. Реакция Николаса позволяет легко получать напряженные циклические алкины среднего размера [1] ввиду сближения реакционных центров и снижения энергии циклического напряжения в продуктах реакции. Цель данной работы – изучить применимость реакции Николаса в синтезе бензоконденсированных циклических сульфаматов.



Исходные соединения – ациклические сульфаматы **3**, были получены по реакции Соногаширы между иодсульфаматом **1** и метилпропаргильными эфирами **2**. Синтез Со-комплексов и последующая реакция Николаса проводились по схеме one-pot, что избавляет от необходимости выделения ациклических комплексов кобальта. Было показано, что реакция Николаса при участии сульфаматной группы протекает гладко и приводит к целевым циклическим сульфаматам **4** в мягких условиях и с хорошими выходами.

Декомплексация циклов **4** изучается. Разработанная схема синтеза циклических сульфаматов может стать удобной альтернативой известному методу синтеза сульфаматных циклооктинов из труднодоступных TMS-алленов [2].

Работа выполнена с использованием оборудования научного парка СПбГУ

### Список литературы:

1. Danilkina N.A. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, Vol. 143, № 40. 16519–16537.
2. Burke E.G. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, Vol. 139, № 23. P. 8029–8037.

## ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ

Ларионов А.И.<sup>1</sup>, Евдокимова А.В.<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>*Ивановский государственный химико-технологический университет*

*153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7.*

<sup>2</sup>*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской Академии наук*

*153045, Россия, г. Иваново, ул. Академическая, д. 1. E-mail: larionov28032003@gmail.com*

Хорошо известно, что ферриты переходных металлов, в частности, феррит меди(II), используются в качестве катализаторов различных химических реакций. Например, по использованию наноразмерных ферритов кобальта, никеля, меди и цинка, а также их смешанных комбинаций с Sr и Cd в качестве гетерогенных катализаторов, прежде всего, в реакциях органической химии. Для наночастиц феррита меди  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  приведены примеры синтеза 1,4-дигидропиридинов,  $\beta, \gamma$ -ненасыщенных кетонов и  $\alpha$ -аминитрилов, фотохимического разложения красителя метиленового синего и др. Трехмерный пористый феррит меди  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  проявил высокую каталитическую активность при гидрировании п-нитрофенола и метиленового синего. Ферриты также использовались в электрохимических исследованиях, например, образец феррита меди, синтезированный золь-гель методом, использовался в качестве анода в литиевой батарее и демонстрировал высокую емкость (520 мА ч/г).

В исследовании мы сравниваем характеристики материалов, полученных химическим сжиганием и подводной плазмой, а также изучаем их сорбционные и фотокаталитические свойства. Новизной представленной работы является использование менее тугоплавких металлов в качестве электродов в плазменной системе для создания бинарных оксидных систем, а также изучение возможности использования полученных материалов в качестве сорбентов.

Сравнение двух методов синтеза химического горения и под-водной плазмы показало, что оба пути не позволяют получать бинарные оксиды Cu-Fe. Благодаря подвижности зоны плазмы и использованию одного вида топлива при сгорании были получены системы из смесей оксидов меди и железа с разной степенью окисления. Полученные материалы показали высокую сорбционную и фотокаталитическую активность для различных классов красителей. Повторное использование структур показало, что снижение эффективности происходит из-за снижения сорбционной емкости.

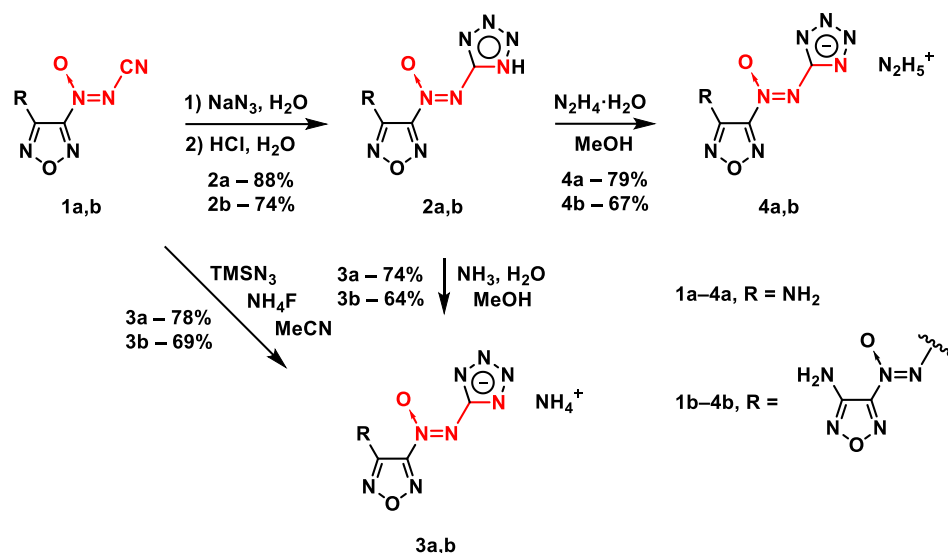
## СИНТЕЗ ПЕРВЫХ ЭНЕРГОЁМКИХ (1H-ТЕТРАЗОЛ-5-ИЛ-NNO-АЗОКСИ)ФУРАЗАНОВ И ИХ СОЛЕЙ

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

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

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

Одна из современных стратегий конструирования новых высокоэнергетических соединений основана на сочетании в молекуле нескольких разных азотсодержащих гетероциклов. До настоящей работы были известны соединения, содержащие тетразольный и фуразановый циклы, связанные азоксимостиком, однако эти вещества не являются энергоёмкими из-за наличия алкильных заместителей [1]. Нами были синтезированы первые представители энергоёмких (1H-тетразол-5-ил-NNO-азокси)фуразанов – соединения **2–4**.



Полученные вещества обладают высокой энтальпией образования (+531 – +792 ккал·кг<sup>-1</sup>), приемлемой плотностью (1.70–1.76 г·см<sup>-3</sup>), хорошей термической стабильностью (температуры начала интенсивного разложения 146–199 °С) и умеренной чувствительностью к механическим воздействиям. По данным термодинамических расчетов соединения **2–4** могут представить интерес в качестве компонентов твердых топлив различного назначения.

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

### Список литературы:

1. Злотин, С. Г. и др. *Изв. АН. Сер. Хим.* **1991**, *40*, 1647.
2. Leonov, N. E.; Emel'yanov, A. E.; Klenov, M. S. et al. *Mendeleev Commun.* **2022**, *32*, 714.

## РУТЕНИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ДВА ШЕСТИЧЛЕННЫХ ХЕЛАТНЫХ ЦИКЛА: ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ

Логвиненко Н.А., Волчков Н.С., Антонова А.С., Васильев К.А.

*Российский университет дружбы народов*

117198, ул. Миклухо-Маклая, 6, Москва. E-mail: n.a.log291003@gmail.com

Представленная работа является продолжением исследования в области получения и исследования строения и свойств катализаторов типа Ховейды-Грabbса с шестичленным хелатным циклом.

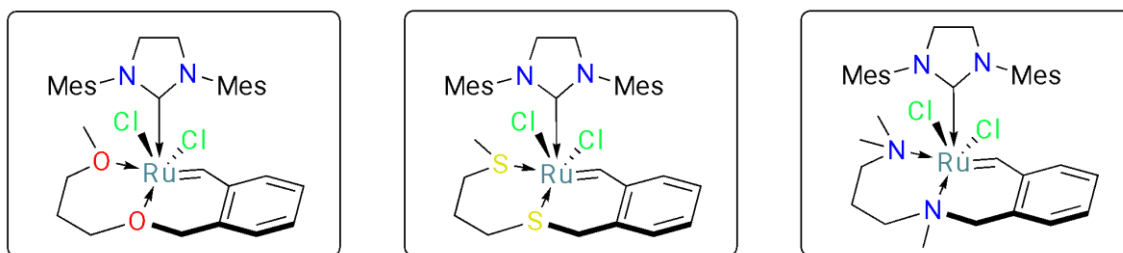


Схема 1. Полученные дикоординированные рутениевые катализаторы

Вторая координация с атомом рутения благополучно сказывается на устойчивости комплексов, а введение дополнительного гетероатома позволяет создать больше сайтов для стерических модификаций, которые будут оказывать влияние на каталитическую активность.

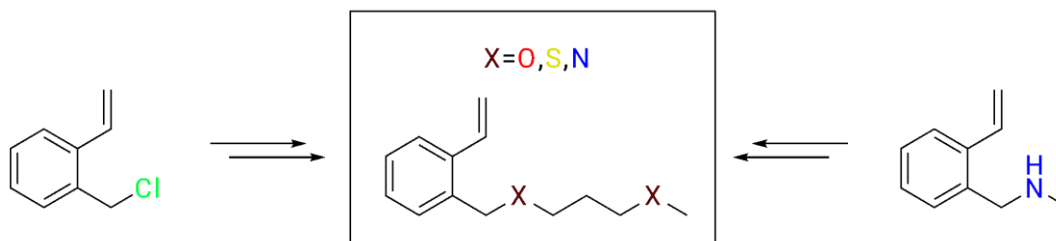


Схема 2. Синтез исходных стиролов

Полученные бензильденные лиганды были синтезированы из 2-винилбензилхлорида и N-метил-2-винилбензиламина с умеренными выходами. Полученные стиролы были введены в реакцию с уже известным Ind III, с получением целевых комплексов зеленого цвета.

## ТИОЦИАНИРОВАНИЕ ФТОРИРОВАННЫХ ФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

Г. А. Ложкин,<sup>a,b</sup> А. Л. Трифонов,<sup>a</sup> А. Д. Дильман<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

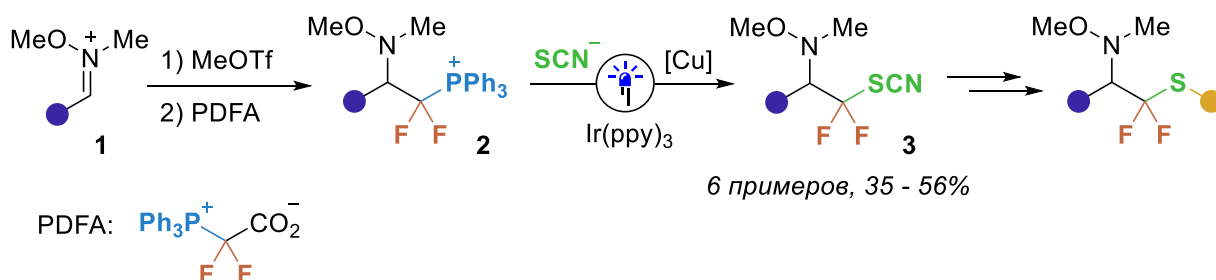
119991 Москва, Ленинский просп. 47.

<sup>b</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

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

E-mail: lozhkin.grisha@mail.ru

Соединения, содержащие *гем*-дифторметиленовый фрагмент, обладают повышенной биологической активностью и стабильностью по отношению к окислению *in vivo*. Развитие методов синтеза структур, содержащих *гем*-дифторметиленовый мостик, является перспективным направлением в современной химии фторорганических соединений. Одним из таких методов является фотокатализируемый процесс с участием *гем*-дифторированных фосфониевых солей. В качестве развития данного направления нами был предложен метод тиоцианирования фосфониевых солей при облучении видимым светом.



Ароматические нитроны **1** в результате последовательности реакций с MeOTf и PDFA приводили к образованию фосфониевых солей **2**, которые, без предварительного выделения, под воздействием синего света, вступали в медь-катализируемую реакцию с образованием соответствующих *N*-метоксиаминов **3**, несущих CF<sub>2</sub>SCN-фрагмент [1]. Эти соединения вовлекались в дальнейшие превращения по тиоцианатной группе, что позволило получить соответствующий тетразол в реакции с азидом натрия, а также продукт замещения циано-группы на фенильную в реакции с фенилмагниихлоридом.

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

### Список литературы:

1. Lozhkin G. A., Trifonov A. L. and Dilman A.D., *Mendeleev Commun.* **2023**, in press.

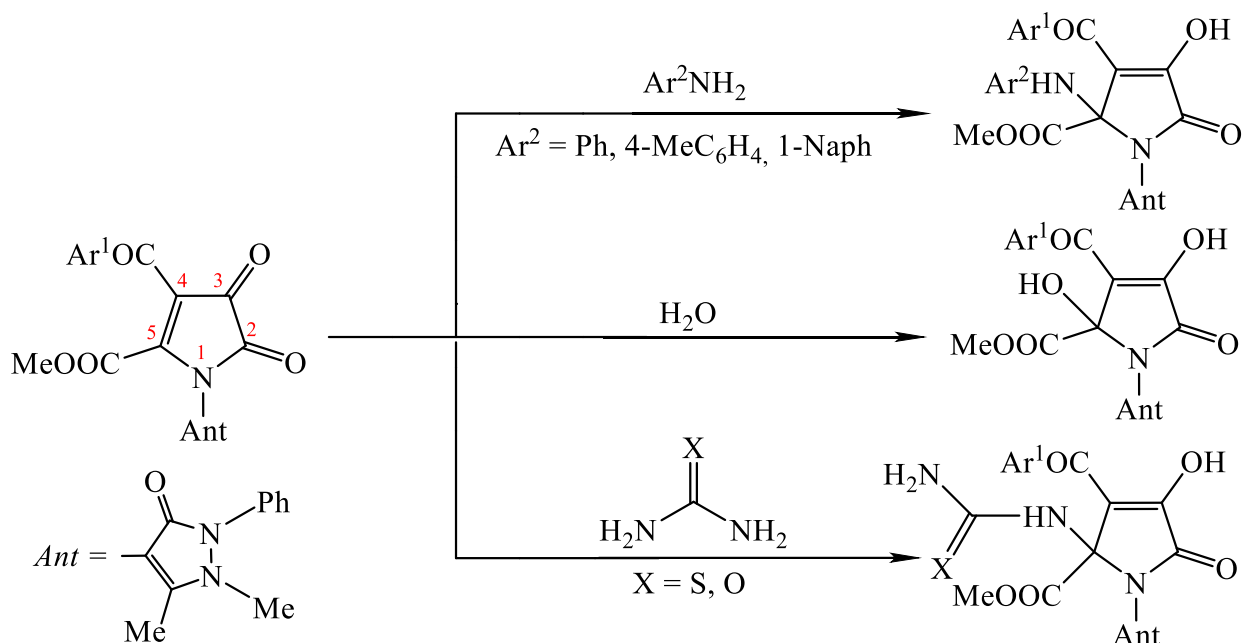
## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1-АНТИПИРИЛ-4-АРОИЛ-5-МЕТОКСИКАРБОНИЛ-1*H*-ПИРРОЛ-2,3-ДИОНОВ С МОНОНУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

В.А. Лядов, Н.В. Шаврина, Е.С. Денисламова

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет*

614990, Пермь, Комсомольский проспект, 29, e-mail: [vadim.lyadov2017@yandex.ru](mailto:vadim.lyadov2017@yandex.ru)

Ранее полученные 1-антипирил-4-ароил-5-метоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионы [1] могут взаимодействовать с *NH*- и *OH*-нуклеофильными реагентами (ариламинами, водой, тиомочевинной и мочевиной) с образованием продуктов присоединения к атому углерода в положение *C*<sup>5</sup> 1*H*-пиррол-2,3-дионного цикла. В зависимости от условий проведения реакции некоторые бинуклеофильные реагенты могут реагировать как мононуклеофилы:



Ранее было установлено, что производные 1-антипирил-4-ароил-5-метоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионов проявляют анальгетическую и противомикробную активности [2]. По этой причине можно ожидать проявление высокой биологической активности у полученных аддуктов.

### Список литературы:

1. Денисламова Е.С., Лядов В.А., Макрушин Д.Е., Рябов В.Г., Дмитриев М.В., Масливец А.Н. *ЖОрХ*. **2023**. 59, № 4. *в печати*.
2. Денисламова Е.С., Лядов В.А., Макрушин Д.Е., Масливец А.Н., Баландина С.Ю. Пат. 2792621(2022). РФ. **2023**, № 9.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИКРОВОЛНОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ДЛЯ СИНТЕЗА ЦЕОЛИТА FERRIERITE

А. С. Макова, Л. М. Кустов

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

*119991 Москва, Ленинский просп. 47.*

*Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,*

*119049 Москва, Ленинский просп. 4. E-mail: [amakova1997@gmail.com](mailto:amakova1997@gmail.com)*

Цеолит со структурой типа ferrierite (FER) представляет большой интерес в качестве катализатора благодаря своей активности в кислотных реакциях и уникальным молекулярно-ситовым свойствам. Пористая структура FER образована двумерной системой 10-членных ( $5,4 \times 4,2 \text{ \AA}$ ) и 8-членных ( $4,8 \times 3,5 \text{ \AA}$ ) каналов. Цеолит типа FER является промышленным катализатором процесса скелетной изомеризации бутенов. Каталитические характеристики данного цеолита также были изучены в реакциях получения диметилового эфира, изомеризации м-ксилола, эпексидировании стирола, дегидрировании глицерина, пиролизе полиэтилена, разложении и восстановлении закиси азота и других [1].

Основным способом получения цеолита со структурой типа FER является гидротермальный метод. К его недостаткам можно отнести длительное время синтеза (в среднем, время кристаллизации составляет 2-3 дня, но в некоторых случаях может достигать 10-14 дней) и неоднородность фазового состава получаемого цеолита. Использование микроволнового воздействия является перспективным способом, позволяющим получать цеолиты с однородным фазовым составом и высокой кристаллическостью за короткий промежуток времени [2].

В данной работе цеолит типа FER был получен микроволновой обработкой в течение 4-10 часов с использованием темплата – этилендиамина. В качестве образца сравнения FER был получен гидротермальным методом в течение 72 ч. Полученные образцы были изучены методами рентгенофазового анализа (РФА), низкотемпературной адсорбцией/десорбцией  $N_2$  и сканирующей электронной микроскопией.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (грант 075-15-2021-591).

### Список литературы:

1. Bonilla, A.; Baudouin, D.; Pérez-Ramírez, J. J. *Catal.* **2009**, 265, 170.
2. Zeng, X.; Hu, X.; Song, H.; Xia, G.; Shen, Z.-Y.; Yu, R.; Moskovits, M. *Microporous Mesoporous Mater.* **2021**, 323, 111262.

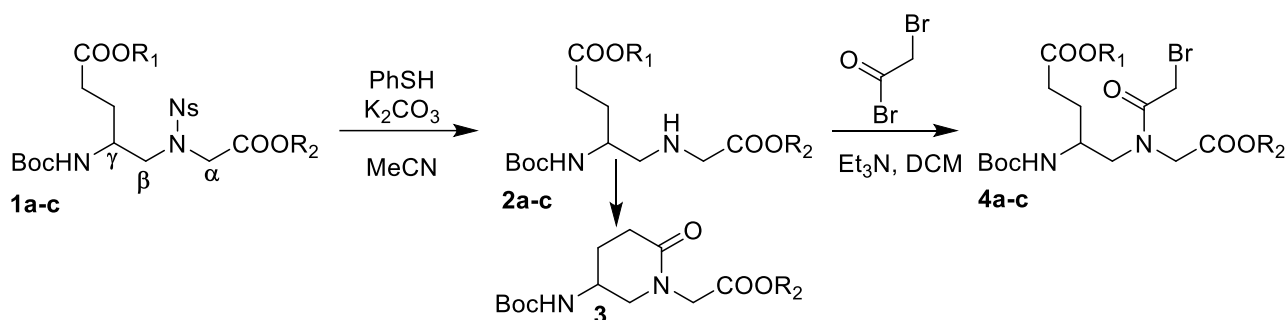
## ОПТИМИЗАЦИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПСЕВДОПЕПТИДНЫХ ФРАГМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ГЛУТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ

И. В. Максин, С. А. Горелов, А. Ю. Ломовцева

*РТУ МИРЭА Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова*

*119571 Москва, Вернадского просп. 86. E-mail: maxinivanv@gmail.com*

Пептидно-нуклеиновые кислоты (ПНК) представляют большой интерес в области генетической терапии и диагностики ввиду своих уникальных гибридных свойств с комплементарными мишенями. Известно, что в ходе получения мономеров  $\gamma$ -ПНК на основе глутаминовой кислоты во время реакции тиолиза образуется существенное количество побочного циклического продукта  $\delta$ -лактама **3**, поэтому получаемый амин **2** необходимо незамедлительно трансформировать в более устойчивое бромацетамидное производное **4** [1].



**Таблица 1. Условия реакции тиолиза и выход продуктов 4a-c на две стадии**

Исходное соединение	rt, гранул. K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	rt, мелкодисп. K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	40°C, мелкодисп. K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
1a, R <sub>1</sub> = <sup>c</sup> Hex, R <sub>2</sub> = All	43%, 6 ч.	55%, 4 ч.	51%, 1.5 ч.
1b, R <sub>1</sub> = Bn, R <sub>2</sub> = All	35%, 4 ч.	—	42%, 0.5 ч.
1c, R <sub>1</sub> = All, R <sub>2</sub> = <sup>t</sup> Bu	<30%, 2.5 ч.	—	60%, 0.5 ч.

Нами было показано, что доля побочного циклического продукта может быть снижена за счет изменения условий реакции и/или варьирования защитной группы в боковом радикале. Так повышение температуры на 20°C приводит к более быстрой конверсии исходного вещества и увеличению выхода. Измельчение карбоната калия до состояния пыли также повышает выход реакции, что можно объяснить увеличением скорости основной реакции при сохранении скорости побочной реакции циклизации (таблица 1). Также в докладе будут представлены результаты получения псевдопептидов на основе глицина и аланина.

### Список литературы:

- Dezhenkov, A.; Tankevich, M.; Nikolskaya, E.; Smirnov, I.; Pozmogova, G.; Shvets, V.; Kirillova, Yu.; *Mendeleev Commun.*, **2015**, 25(1), 47.



# СИНТЕЗ И ОЦЕНКА АНТИПРОЛИФЕРАТИВНОЙ АКТИВНОСТИ 20-КЕТО- $\Delta^{21,22}$ -СТЕРОИДОВ

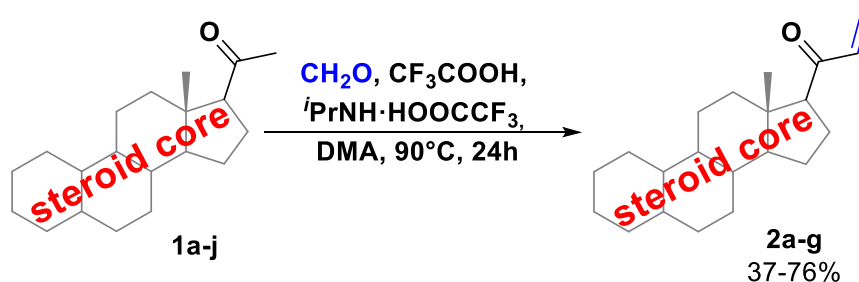
В. Р. Малахова, Ю. А. Волкова, И. В. Заварзин, А. М. Щербаков

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

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: [vika.malakhova.0207@gmail.com](mailto:vika.malakhova.0207@gmail.com)

Стероиды представляют собой важный класс биологически активных соединений, которые демонстрируют широкий спектр фармакологических свойств, включая противоопухолевые, противовирусные, антибактериальные, противомикробные, противогрибковые, антиоксидантные и инсектицидные [1].

В данной работе была синтезирована представительная серия 20-кето- $\Delta^{21,22}$ -стероидов и впервые проведена оценка их противораковой активности. Было показано, что *in situ*  $\alpha$ -аминоалкилирование 17-СОМе стероидов параформальдегидом в присутствии трифторацетата диизопропиламина с последующим  $\beta$ -элиминированием диалкиламиногруппы является общим методом синтеза 20-кето- $\Delta^{21,22}$ -стероидов эстранового и прегнанового рядов. Для всех синтезированных соединений была проведена оценка активности в отношении линии раковых клеток молочной железы человека и цитохромов P450. В результате выявлено высокоселективное соединение-лидер, превосходящие по активности препарат Цисплатин.



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект No. 22-13-00161).

## Список литературы

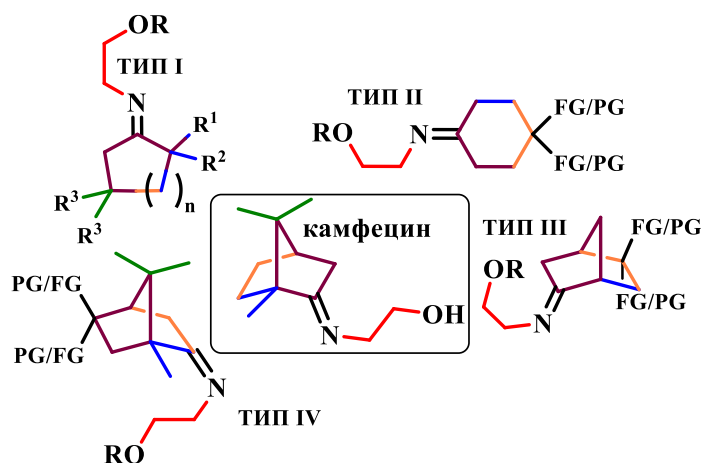
- 1 L. Kolatorova, J. Vitku, J. Suchopar, M. Hill and A. Parizek, *Int J Mol Sci*, 2022, 23.

## СИНТЕЗ ПРОТИВОВИРУСНЫХ ПРЕПАРАТОВ НА ОСНОВЕ МОНО И БИЦИКЛИЧЕСКИХ КЕТОНОВ

Мамедова С.Ф., Нуриев В.Н., Вацадзе С.З.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, 119234 Москва, Россия. E-mail: [mamedova.sabina@chemistry.msu.ru](mailto:mamedova.sabina@chemistry.msu.ru)

Быстрое накопление мутаций у вирусов, представляющих опасность для человека, – основная проблема современной медицинской химии и одновременно ключ к созданию и тестированию новых серий потенциальных лекарств [1]. Доступные природные и синтетические бициклические монотерпеноиды, в частности, *D*-камфора, которая сама не демонстрирует противовирусной активности позволяет получать ряд полифункциональных соединений, проявляющих нужный эффект, в том числе **камфецин** [2].



**Рис. 1** Структурные подтипы исследуемых соединений, аналогов камфецина. **R** = **H**, **Me**; **Si**; **PG** – защитные группы (на базе этиленгликоля и 2-аминоэтанола), **FG** – функциональные группы; **R<sub>1</sub>-R<sub>3</sub>**=**H** или **Me**.

Мы разработали и предлагаем доступные способы получения, структурно близких и дополнительно функционализированных аналогов камфецина с целью дальнейшего изучения их противовирусных свойств.

### Список литературы:

1. Osterhaus, R. Fouchier, and G. Rimmelzwaan, *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* **2011**, 366(1579), 2766–2773.
2. S. Sokolova *et al.*, *Eur. J. Med. Chem.* **2015**, 105, 263–273.

## РЕАКЦИИ ИЗОНИТРИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТИЕНО[2,3-*b*]ПИРИДИНОВ С МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

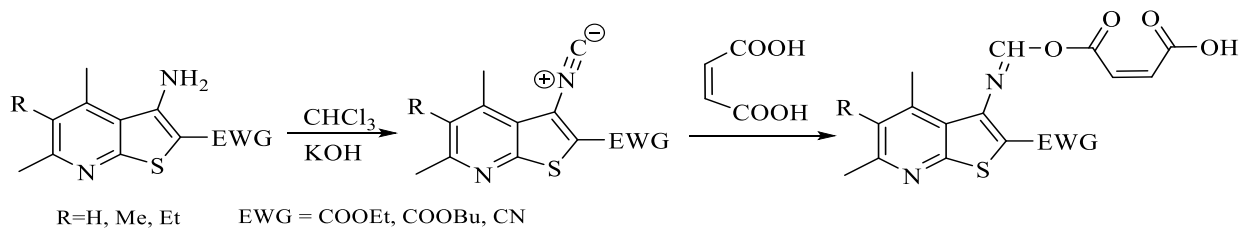
Маркелевич Д.Ю., Попов Ф.А., Беспалов А.В.

Кубанский государственный университет, 350040, г. Краснодар,

ул. Ставропольская, 149. E-mail: [den.markelevich@bk.ru](mailto:den.markelevich@bk.ru)

Химия изонитрильных соединений активно развивается последние 50 лет. За это время было открыто множество областей применения изонитрилов в органическом синтезе, среди которых можно отметить как двухкомпонентные реакции (например, с монокарбоновыми кислотами) [1], так и многокомпонентные реакции – реакции Уги [2] и Пассерини. Во всех этих случаях изонитрилы взаимодействуют с монофункциональными соединениями, в то время как работ, посвящённых изучению их взаимодействия с бифункциональными соединениями, крайне мало. В связи с вышеизложенным весьма актуальным представляется исследование взаимодействия изонитрильных производных с дикарбоновыми кислотами с целью получения новых полифункциональных соединений.

В ходе проведения исследований нами был получен ряд 3-аминотиено[2,3-*b*]пиридинов, содержащих электроноакцепторную группу в положении 2, а затем из полученных 3-аминотиено[2,3-*b*]пиридинов были синтезированы изонитрильные производные по методу Гофмана, которые на завершающей стадии вводили в реакцию с малеиновой кислотой по следующей схеме:]



В результате проведенных исследований были получены производные малеиновой кислоты, связанные с тиено[2,3-*b*]пиридиновым циклом посредством иминной связи. Строение всех полученных соединений было охарактеризовано при помощи ИК, ЯМР <sup>1</sup>H и ЯМР <sup>13</sup>C спектроскопии.

### Список литературы

1. Nimo, F. *Chem. A Eur. J.* **2020**, *10*, 1002-1027.
2. Pelliccia, S. *Symmetry* **2019**, *11*, 798-838.

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

Мезенцев И.А.<sup>a,b</sup>, Кривошапов Н.В.<sup>a</sup>, Лысенко К.А.<sup>b</sup>, Медведев М.Г.<sup>a</sup>

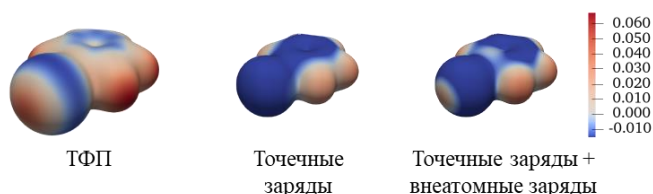
<sup>a</sup> Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, [mezentsev.igor@gmail.com](mailto:mezentsev.igor@gmail.com)

<sup>b</sup> Российский химико-технологический институт им. Д.И. Менделеева

<sup>c</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

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.



В данной работе предлагается использовать внеатомные заряды, расположенные в критических точках функций, используемых 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.

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

### Список литературы:

1. Chen Z.; Pei J.; Li R.; Xiao F. *Construction and Building Materials* **2018**, *189*, 695.
2. Cisneros G.A.; Karttunen M.; Ren P.; Sagui C. *Chemical Reviews* **2014**, *114*, 779.
3. Inakollu V.S.; Geerke D.P.; Rowley C.N.; Yu H. *Current Opinion in Structural Biology* **2020**, *61*, 182.

## НОВЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПЕНТАЦЕНОВ РЕАКЦИЕЙ СПЛАВЛЕНИЯ ФЕНОКСАЗИНОНА С АМИНАМИ

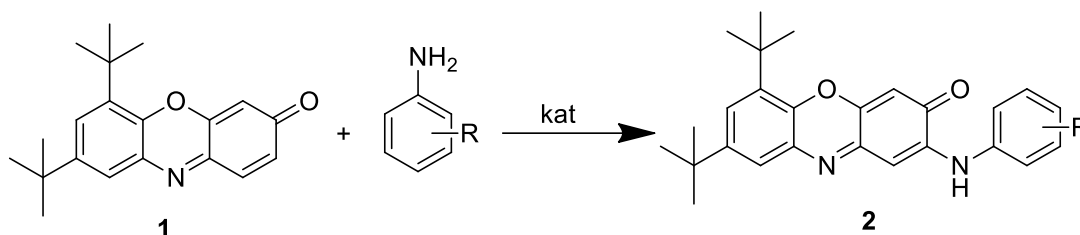
Мережко Н.И.<sup>\*</sup>, Малай В.И., Ивахненко Е.П., Кислицин С.Е.

Научно-исследовательский институт физической и органической химии, Южный федеральный университет, 344091, Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2.

<sup>\*</sup>E-mail: mereschko.nikita@gmail.com

Данная работа была посвящена изучению реакции сплавления между 6,8-ди-трет-бутил-3Н-феноксазин-3-оном с производными анилина и сравнению такого рода взаимодействия реагентов в растворе. Первоначально была исследована реакция 6,8-ди-трет-бутил-3Н-феноксазин-3-она **1** с ароматическими аминами в растворе в результате чего образовывались имины<sup>1</sup> по механизму реакции конденсации.

Дальнейшее изучение вышесказанных взаимодействий побудили нас провести аналогичные реакции без использования растворителя и, как оказалось, созданные условия позволили нам получить имины другого строения, которые сохраняли в своей структуре исходную кето-группу. Это стало возможным, так как приоритетной атакой нуклеофила в таком процессе стало второе положение молекулы 6,8-ди-трет-бутил-3Н-феноксазин-3-она, то есть его присоединение происходило по механизму реакции Михаэля:



**Схема:** Синтез производных 6,8-ди-трет-бутил-2-(фениламино)-3Н-феноксазин-3-она.

Также большое внимание было уделено использованию в качестве нуклеофилов орто-фенилендиамина и орто-аминофенола. Данные молекулы при сплавлении с 6,8-ди-трет-бутил-3Н-феноксазин-3-оном давали в качестве продуктов линейные пентацены хиноксалин-феноксазиновой и трифенодиоксазиновой структуры соответственно. Такие соединения потенциально могут быть использованы в качестве красителей для солнечных ячеек третьего поколения Гретцеля:

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание в сфере научной деятельности, проект № FENW-2023-0017).

<sup>1</sup> Ivakhnenko E. P. et al. Reaction of 3, 5-di-(tert-butyl)-o-benzoquinone with arylamines developing to the formation of a pentaheterocyclic 12H-quinoxaline [2, 3-b] phenoxazine system. A deeper insight into the reaction mechanism //Dyes and Pigments. – 2018. – T. 150. – С. 97-104.

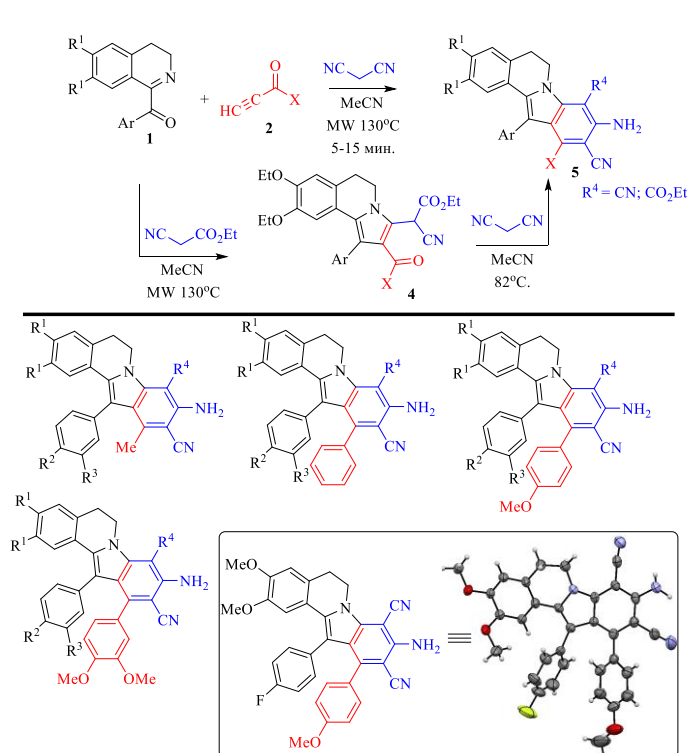
# МНОГОКОМПОНЕНТНЫЙ СИНТЕЗ 5,6-ДИГИДРОИНДОЛО[2,1-*a*]ИЗОХИНОЛИНОВ

Мифтяхова А.Р., Борисова Т.Н.

Кафедра органической химии, Российский университет дружбы народов,  
117198, Россия, г.Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6. E-mail: almira244@gmail.com

Для сборки гетероциклических каркасов всё чаще используются многокомпонентные реакции (MCR), что позволяет усовершенствовать функционализированность молекул и открыть интересные возможности для биологически значимых структур.

Недавно нами был описан трехкомпонентный синтез 5,6-дигидропирроло[2,1-*a*]изохинолинов, основанный на взаимодействии 1-ароил-3,4-дигидроизохинолинов, метилпропиолата и малононитрила [1]. Однако, замена метилпропиолата на ацетилацетилен в реакциях с динитрилом малоновой кислоты приводит к продуктам



псевдо-четырёхкомпонентного превращения – 5,6-дигидроиндоло[2,1-*a*]изохинолинам **5**. Ожидаемые пирроло[2,1-*a*]изохинолины не были выделены даже при попытке уменьшения количества добавляемого малононитрила, варьирования температурного режима и замены растворителя. Реакции проводились в абсолютном ацетонитриле, в условиях микроволнового облучения при 130°C. Чтобы подтвердить возможность протекания трансформации, через образование продукта

трехкомпонентного превращения, были осуществлены реакции с пирролоизохинолинами **4**, которые успешно взаимодействуют с малононитрилом в стандартных условиях, образуя продукты **5**, аналогичные полученным ранее.

## Список литературы:

1. Miftyakhova, A. R.; Borisova, T. N.; Titov, A. A.; Sidakov, M. B.; Novikov, R. A.; Efimov, I. V.; Varlamov, A. V.; Voskressensky, L. G. *Chem. Biodivers.* **2022**, *19*, e202100584

## ЭЛЕКТРООКИСЛИТЕЛЬНОЕ РОДАНИРОВАНИЕ ГИДРОКСИ- И АЛКОКСИБЕНЗОЛОВ

Н. В. Моисеева,<sup>1</sup> А. Е. Соколов,<sup>1,2</sup> В. А. Кокорекин.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

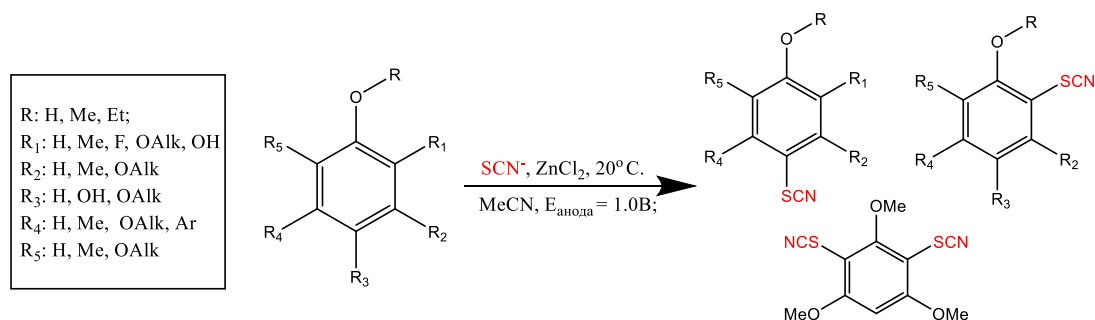
119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: [mois@ioc.ac.ru](mailto:mois@ioc.ac.ru)

<sup>2</sup>Сеченовский университет, 119991 Москва, Трубецкая ул., 8, стр. 2

Производные гидрокси- и алкоксибензолов обладают биоактивностью и входят в состав антимикробных препаратов (тетрациклины, амоксициллин, рифампицин, ванкомицин, кетоконазол). Арилроданиды обладают высоким фармакологическим потенциалом (в т.ч. противогрибковой и антибактериальной активностью). В связи с этим, представляет интерес роданирование фенолов и их производных с выходом к более перспективным соединениям.

Органический электросинтез является одним из наиболее активно развивающихся направлений современной органической химии. Он позволяет проводить синтезы в мягких условиях с использованием электрического тока вместо химических окислителей (в т.ч. соединений тяжелых металлов). В итоге снижаются экономические затраты и пагубное влияние на экологию.

В результате проведенных исследований нами разработан эффективный (выход до 95%) метод синтеза серии моно- и дородано-производных гидрокси- и алкоксибензола (в т.ч. природных соединений: тимола, эвгенола, ванилина, вератрола). Он основан на анодном окислении  $\text{SCN}^-$  в присутствии исходного арена и кислоты Льюиса ( $\text{ZnCl}_2$ ) в качестве катализатора. Важно отметить использование циклической вольтамперометрии как инструмента комплексной оценки реакционной способности исходных соединений.



В ходе проведения биоиспытаний ряд полученных роданопродуктов показал выраженную и селективную фунгистатическую и фунгицидную активность, сопоставимую с флуконазолом и амфотерицином Б. Полученные данные вносят вклад в развитие методологии электроокислительной C-H-функционализации и создают предпосылки для создания новых лекарственных препаратов и агрохимикатов.

## ТРИАЗОЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ П-АЗИД- И П-АЦЕТИЛЕНСОДЕРЖАЩИХ КАЛИКС[4]АРЕНОВ

А.А. Молоканова, А.Н. Горбунов

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

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

E-mail: [a.molokanova.1998@gmail.com](mailto:a.molokanova.1998@gmail.com)

В лаборатории макроциклических рецепторов при изучении триазолсодержащих каликсаренов были разработаны способы получения каликсареновых молекулярных трубок, а также обнаружена способность каликсареновых арилтриазолов образовывать циклометаллированные иридиевые комплексы. Однако ранее полученные триазольные производные каликсаренов содержали функциональные заместители только при фенольных гидроксильных группах, в то время как *p*-положения ароматических колец каликсаренового макроцикла модификации не подвергали.

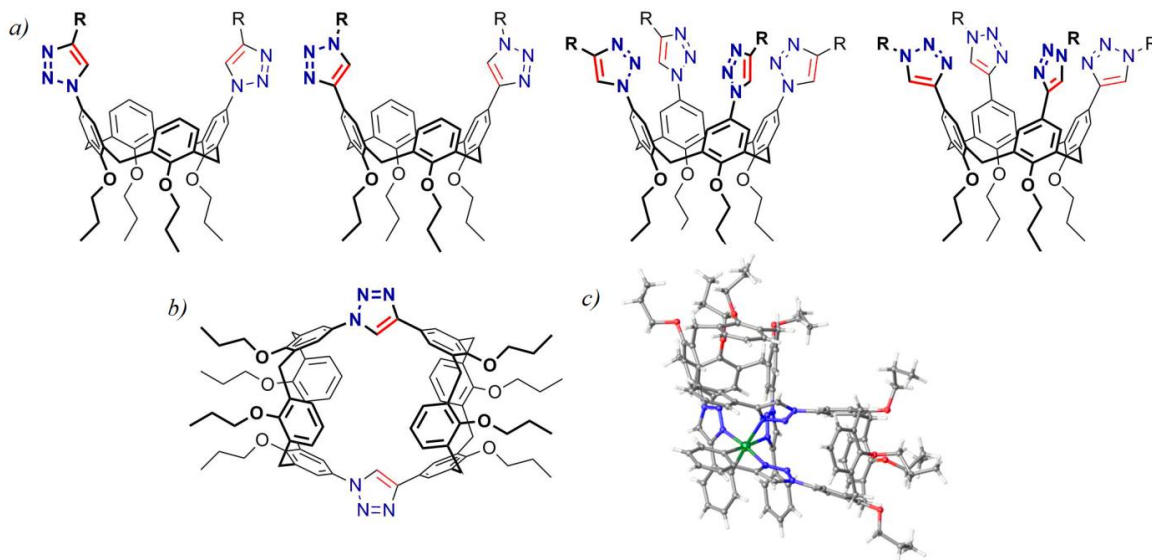


Рис. 1. *a*) Каликс[4]арены, содержащие в *p*-положении триазольные заместители; *b*) Молекулярная трубка; *c*) Структура иридиевого комплекса

В настоящей работе были синтезированы каликс[4]арены, содержащие в *p*-положениях фенольных колец две или четыре азидные или ацетиленовые группы. При взаимодействии каликсареновых (бис)азидов с (бис)ацетиленами синтезированы молекулярные трубки нового типа, в которых два каликсареновых макроцикла связаны друг с другом двумя триазольными линкерами. Арилтриазольные каликсарены были исследованы в качестве циклометаллируемых лигандов в реакциях с хлоридом иридия (III). В результате получен комплекс уникального строения, в котором один фенолтриазольный фрагмент каликсарена циклометаллирован, а второй – выполняет функцию вспомогательного лиганда.



## МЕДЬ-КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ ЕНОЛАЦЕТАТОВ

Ф. К. Монин,<sup>1</sup> А. С. Будников,<sup>1</sup> И. Б. Крылов,<sup>1</sup> А. О. Терентьев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Разработка методов окислительной функционализации является одним из основных направлений современного органического синтеза. Подобные процессы позволяют вводить целевые функциональные группы в одну стадию, увеличивая таким образом атомную эффективность и уменьшая количество отходов.

Среди реакций окислительного сочетания, широко исследованы реакции С–С сочетания, тогда как реакции С–Р сочетания остаются до сих пор мало изученными.[1] Образование связи С–Р имеет большое значение в органическом синтезе, поскольку фосфорорганические соединения являются важными промежуточными продуктами для синтеза многих биологически активных соединений и природных соединений. Среди них β-кетофосфонаты занимают особое место, поскольку широко используются в синтезе α,β-непредельных карбонильных соединений,[2] гетероциклов, хиральных β-амино- и β-гидроксифосфоновых кислот,[3] а также применяются в качестве комплексонов переходных металлов.

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

### Список литературы:

1. Hore S., Singh R. P. *Org. & Biomol. Chem.*, **2022**, 20 (3), 498-537.
2. Wadsworth W. S., Emmons W. D. *J. Amer. Chem. Soc.* **1961**, 83(7), 1733-1738.
3. Chavez M. A. et al. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, 353(14-15), 2775-2794.

## АНТИБАКТЕРИАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ IN VITRO НОВЫХ НИТРОЗИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА –ДОНОРОВ ОКСИДА АЗОТА

В.А. Мумятова, Н.А. Санина, А.С. Конохова, А.А. Терентьев

ФГБУН «ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН», 142432,

Черноголовка, пр. академика Семенова, 1. E-mail: [mumyatova@icp.ac.ru](mailto:mumyatova@icp.ac.ru)

В связи с увеличением резистентности патогенных микроорганизмов к антимикробным агентам, актуальным является поиск новых соединений, обладающих антибактериальной активностью. В этой сфере большой интерес представляют экзогенные нитрозильные комплексы железа, генерирующие монооксид азота (NO). NO обладает широким спектром биологической активности, в том числе бактерицидным действием против целого ряда бактериальных штаммов, включая штаммы резистентные к антибиотикам [1-2].

Синтезирован ряд новых нитрозильных комплексов железа, отличающихся природой и положением заместителей в лигандах, относящихся к группе ароматических тиофенолилов. Для комплексов были получены значения минимальной концентрации, подавляющей рост бактериальной культуры (МПК), а также минимальные концентрации, вызывающие полную гибель бактерий (МБК). Исследована способность комплексов вызывать разрушение биопленок бактерий. В качестве экспериментальных объектов были использованы грамотрицательные бактерии *E. coli* и грамположительные бактерии *M. luteus*.

Установлено, что исследуемые соединения проявили антибактериальные свойства лишь в отношении грамположительных бактерий *M. luteus*. Ряд комплексов проявили более высокую антибактериальную активность в сравнении с действием известного антибиотика канамицина. Обнаружено, что полная гибель бактериальной культуры происходит при концентрациях комплексов, превышающих МПК в 2-8 раз. В концентрации МПК, исследуемые комплексы эффективно разрушают биопленки бактерий *M. luteus* (в диапазоне от 30% до 36%), в то время как ампициллин и канамицин в концентрации МПК, приводят к деструкции биопленок на 21% и 8% соответственно.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (государственное задание № АААА-А19-119071890015-6).

### Список литературы:

1. J. Park, J.Kima, K.Singha, D.-K. Han, H. Park, W. J.Kima, *Biomaterials*, **2013**, 34, 8766.
2. J.Pant, J. Gao , M. J. Goudie , S. P. Hopkins , J. Locklin, H. Handa, *Acta Biomater.*, **2017**, 58, 421.

## РАЗРАБОТКА ИНГИБИТОРОВ ЦИКЛИН-ЗАВИСИМЫХ КИНАЗ ДЛЯ ПЕРСОНАЛИЗИРОВАННОЙ ТЕРАПИИ МЕТАСТАТИЧЕСКОГО РАКА МОЛОЧНОЙ ЖЕЛЕЗЫ, РЕЗИСТЕНТНОГО К СУЩЕСТВУЮЩЕЙ ТЕРАПИИ

Е.Ю. Мурлатова

*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН  
119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: [ivanov@ioc.ac.ru](mailto:ivanov@ioc.ac.ru)*

Каждый год в России у 60 тысяч женщин диагностируют онкологические новообразования молочной железы, и 22 тысячи из них умирают. В последнее десятилетие появился новый класс лекарственных препаратов для терапии рака молочной железы - ингибиторы CDK4/6, но, к сожалению, у части пациентов быстро развивается резистентность к данному типу лечения. В большинстве случаев развитие резистентности связано с циклин-зависимой киназой 2 (CDK2), которая так же участвует в онкогенезе РМЖ. Использование комбинации ингибиторов CDK2 и CDK4/6 является возможной стратегией преодоления резистентности, что было показано в исследованиях на клетках MCF27 и MCF7-PR.

В поисках новых мощных ингибиторов мы воспользовались структурой РНА-793887. Поскольку РНА-793887 вызывал тяжёлую дозозависимую гепатотоксичность, которая может быть обусловлена N-N фрагментом в пиразольном цикле, мы заменили этот фрагмент на имидазол и оставили нетронутым изопропиловый участок в кольце.

С помощью вычислительного протокола на основе методов неравновесной термодинамики мы спрогнозировали относительные свободные энергии связывания новых ингибиторов по отношению к CDK2, -4 и -6. Были проведены эксперименты *in vitro* по ингибирующей активности новых соединений против CDK2, -4 и -6, а также жизнеспособности здоровых линий и линий клеток РМЖ на фоне применения ингибиторов.

Результаты расчетов показали наличие ингибирующей активности у новых ингибиторов на CDK2/4/6. Анализ жизнеспособности клеточных линий РМЖ показал, что новые соединения превосходили ингибиторы CDK4/6 во всех подтипах данного заболевания. Эксперименты *in vitro* показали, что при новом ингибиторе клетки гибнут по пути апоптоза, в то время как при ингибиторе CDK4/6 клетки просто перестают делиться. Дальнейшим этапом является проведение доклинических исследований нового ингибитора CDK2/4/6 для оценки его потенциальной роли в лечении РМЖ, резистентного к существующей терапии.

## РЕАКЦИИ ВЫСОКОЭЛЕКТРОФИЛЬНЫХ 2-R-6,8-ДИНИТРО[1,2,4]ТРИАЗОЛО[1,5-А]ПИРИДИНОВ С С-НУКЛЕОФИЛАМИ

Надыкта В.Г.<sup>1,2</sup>, Бондаренко А.К.<sup>1,2</sup>, Бастраков М.А.<sup>1</sup>, Старосотников А.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,

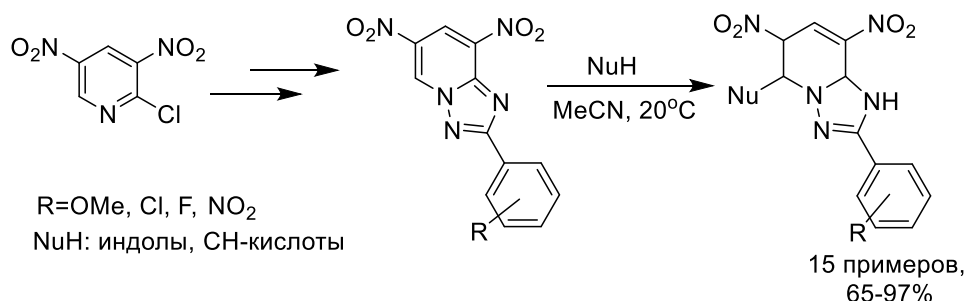
119991, Москва, Ленинский просп. 47

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,

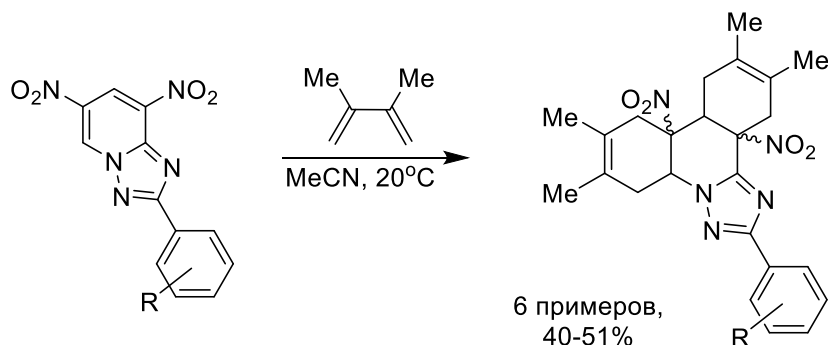
125047, Москва, Миусская площадь, д. 9. E-mail: [vnadykta25@gmail.com](mailto:vnadykta25@gmail.com)

Электрондефицитные ароматические и гетероароматические соединения вызывают интерес исследователей, благодаря наличию у них уникальной реакционной способности. Такие превращения позволяют создавать гибридные соединения, которые содержат несколько фармакофорных фрагментов в одной молекуле и представляют интерес для дизайна фармакологически ориентированных гетероциклических систем. Объектом нашего исследования в настоящей работе стали производные [1,2,4]триазоло[1,5-а]- пиридинов

Нами изучены их реакции с рядом С-нуклеофилов (СН-кислоты, индолы). Обнаружено, что триазолопиридины в мягких условиях образуют продукты присоединения.



Кроме того, [1,2,4]триазоло[1,5-а]пиридины были вовлечены нами в реакции [4+2]-циклоприсоединения с 2,3-диметилбутадиеном. Во всех случаях происходит присоединение двух молекул диена с образованием соответствующих аддуктов с хорошими выходами.



## ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Непомнящих В.В., Лебедев О.В., Голубев Е.К., Озерин А.Н.

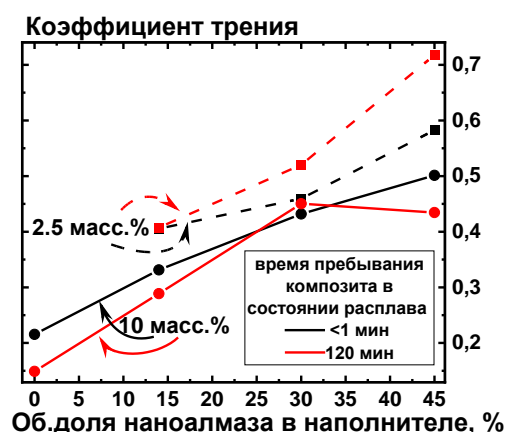
Институт синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова, РАН

117393, Москва, Профсоюзная улица, 70. E-mail: [v.nepomnyashchikh@ispm.ru](mailto:v.nepomnyashchikh@ispm.ru)

Известно, что процесс установления фазового равновесия для полимерных систем, модифицированных функциональным наполнителем, может сопровождаться изменением функциональных характеристик. Ранее было установлено, что из-за миграции наполнителя приповерхностный слой композитного материала обогащается наноразмерным наполнителем, влияя тем самым на функциональные характеристики композита.

Целью данной работы являлось выявление закономерности изменения трибологических характеристик полимерных композитов различного состава от времени их выдержки в состоянии расплава. Была показана возможность контролировать трибологические характеристики композитных материалах, изменяя тип наполнителя, а также время пребывания композита в состоянии расплава (Рис. 1).

В качестве объектов исследования использовали особый тип углеродного наполнителя – наноалмазную шихту детонационного синтеза (НАШ), полученную детонационным синтезом при детонации ТНТ, смеси RDX/ТНТ, а также тетрила, характеризующуюся различным соотношением содержания наноалмазной и графитовой фаз. Объектом сравнения выступил технический углерод (ТУ). В качестве полимерной матрицы был выбран термопластичный полипропилен (ПП).



**Рис.1.** Зависимость коэффициента трения композитов на основе ПП с различным содержанием (2.5 и 10 масс. %) углеродных наночастиц различного типа (НАШ-ТНТ, НАШ-RDX/ТНТ, НАШ-тетрил, ТУ) и временем пребывания композита в состоянии расплава от объемной доли наноалмаза в наполнителе.

## СИНТЕЗ НОВЫХ ИЗОКСАЗОЛО[4,5-*b*]ПИРИДИНОВ

В. В. Никольский<sup>1</sup>, Ю. Ю. Миронов<sup>1,2</sup>, Д. С. Наумов<sup>1,2</sup>, М. А. Чаленко<sup>2</sup>, А. М.

Старосотников<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

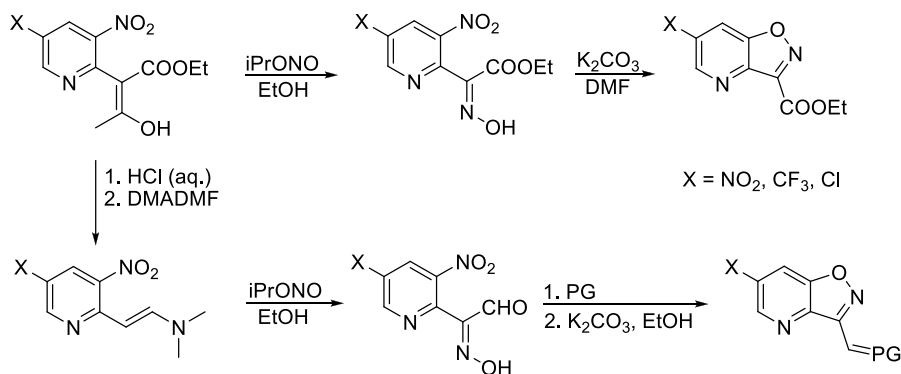
119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: nikolskiy@ioc.ac.ru

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет имени

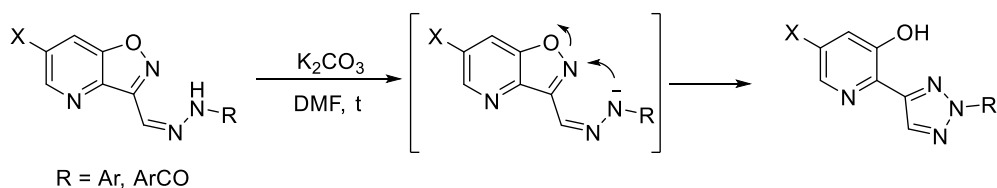
Д.И. Менделеева 125047 Москва, пл. Миусская 9.

Производные изоксазоло[4,5-*b*]пиридина обладают антибактериальной, противораковой[1] и антипролиферативной[2] активностью. Тем не менее, подходы к синтезу этой гетероциклической системы в литературе описаны весьма скудно. В настоящей работе нами предложен подход к синтезу изоксазоло[4,5-*b*]пиридинов на основе реакций внутримолекулярного нуклеофильного замещения нитрогруппы.

3-Нитропиридин-2-илацетоуксусные эфиры и 2-диметиламиновинил-3-нитропиридины легко нитрозируются с образованием соответствующих оксимов, которые под действием оснований в мягких условиях циклизируются в изоксазоло[4,5-*b*]пиридины с высокими выходами. При этом альдегидная группа должна быть предварительно защищена во избежание побочных реакций.



Изоксазоло[4,5-*b*]пиридины, содержащие гидразонную группу в положении 3, в более жестких условиях способны вступать во внутримолекулярную перегруппировку с образованием производных 2-(триазол-4-ил)пиридина.



### Список литературы:

1. Rajanarendar, E. et al. *Eur. J. Med. Chem.*, **2012**, *50*, 274.
2. Poreba, K.; Wietrzyk. *J. Adv. Clin. Exp. Med.*, **2012**, *21*, 563.

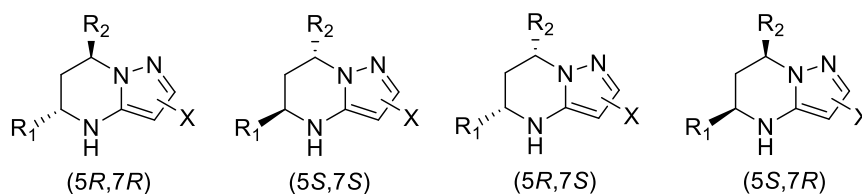
## ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПИРИМИДИНОВОГО КОЛЬЦА 5,7-ЗАМЕЩЕННЫХ ПИРАЗОЛО[1,5-а]ПИРИМИДИНОВ ДЛЯ ДИЗАЙНА БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МОЛЕКУЛ

Д. С. Новикова, В. Г. Трибулович

Санкт-Петербургский государственный технологический институт

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

Пиразоло[1,5-а]пиримидиновый фрагмент является одной из привилегированных структур при конструировании новых биологически активных соединений. Данный мотив проявляет интересные свойства в реакциях восстановления боргидридами: происходит селективное восстановление пиримидинового кольца, при этом не затрагивается даже присутствующие в структуре пиразольное кольцо, амидная и сложноэфирная группа [1]. Интересная ситуация возникает в случае 5,7-замещенных пиразоло[1,5-а]пиримидинов, поскольку при их восстановлении могут образоваться четыре стереоизомера. Они имеют хороший потенциал к селективной биологической активности из-за существенных различий в пространственной ориентации заместителей. При этом в литературе описано образование только энантиомерной пары *син*-изомеров.



В данной работе на примере реакции восстановления этилового эфира 5,7-диметил-пиразоло[1,5-а]пиримидин-3-карбоновой кислоты была показана принципиальная возможность образования *анти*-изомеров. Последующее варьирование растворителя и восстанавливающего агента позволило достичь образования практически равного количества *син*- и *анти*-изомеров. С помощью расчетных экспериментов была показана жесткость структуры *син*-изомеров наряду с высокой подвижностью *анти*-изомеров, что подтверждается данными NOESY. Мы полагаем, что *анти*-изомеры 5,7-замещенных тетрагидропиразоло[1,5-а]пиримидинов обладают высоким потенциалом для создания таргетных препаратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №23-13-00344.

### Список литературы:

1. Daling I.L.; Vatsadse I.A.; Shevelev S.A.; Ivachtchenko A.V. *J. Comb. Chem.* **2005**, 7, 236.

## СЕЛЕКТИВНОЕ ДЕМЕТИЛИРОВАНИЕ *n*-МЕТОКСИФЕНИЛГЛИКОЗИДОВ

Б. Л. Новосад, Л. О. Кононов

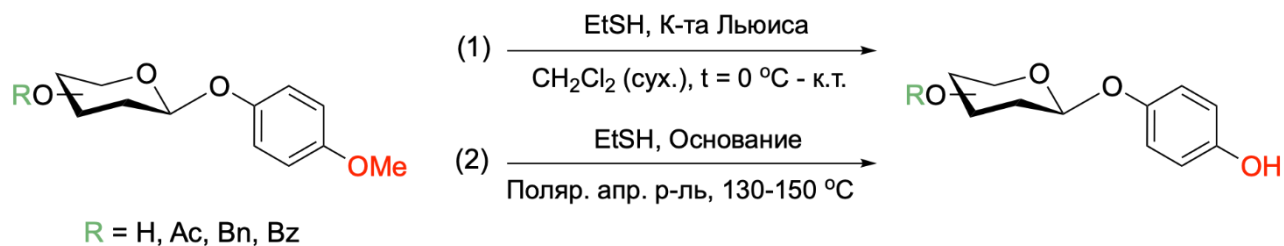
*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН*

*119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: b.novosad@ioc.ac.ru*

Ранее в лаборатории гликохимии ИОХ РАН для синтеза сложных олигосахаридов и неогликоконъюгатов был предложен подход, основанный на использовании Янус-гликозидов, обладающих отщепляемыми агликонами-(пре)спейсерами. Мы предположили, что *n*-метоксифенильный агликон, который является удобной аномерной защитной группой, может быть отнесен к классу Янус-агликонов, если в него удастся ввести функциональную группу.

Целью данной работы являлось изучение возможности хемоселективного деметилирования *n*-метоксифенилгликозидов с образованием *n*-гидроксифенилгликозидов с фенольной гидроксильной группой, которую можно затем использовать для последующей функционализации и конъюгации с полимерными носителями.

Были проведены эксперименты по деметилированию *n*-метоксифенилгликозидов в кислых условиях, с использованием жестких кислот Льюиса и этантиола в качестве нуклеофила, а также в основных условиях, где тиолат-ион генерировался под действием оснований (схема 1). В субстратах варьировали защитные группы для гидроксильных групп углеводного фрагмента.



**Схема 1.** Примеры деметилирования в кислых (1) и основных (2) условиях.

Установлено, что хемоселективное деметилирование *n*-метоксифенилгликозидов действительно возможно (выходы до 78%), но в зависимости от природы защитных групп на углеводном фрагменте требуется использовать различные условия деметилирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект No 21-73-20164).



## СИНТЕЗ НОВЫХ ФОСФОЛИРИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОПИРИМИДИНОВ

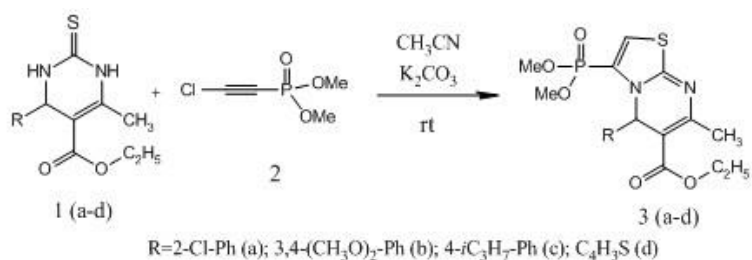
Н. Н. Носова, Д. М. Егоров, А.В. Догадина.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет). 190013 Санкт-Петербург, Московский просп. 24-26/49.

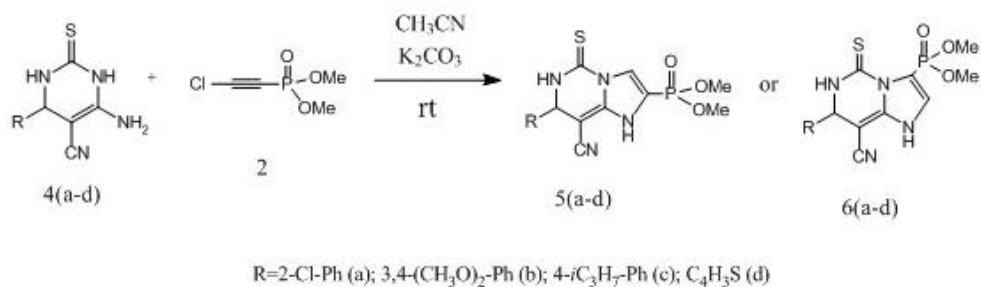
E-mail: nataliaauer2017@gmail.com

Производные дигидропиримидинов обладают широким спектром биологической активности и зарекомендовали себя как эффективные противоопухолевые, противовирусные, противомикробные препараты в медицинской практике.

Целью работы является получение новых фосфорилированных производных дигидропиримидинов. Ранее нами был синтезирован этил 3-диметоксифосфорил-7-метил-5-арил-5Н-тиазоло[3,2-а]пиримидин-6-карбоксилат. Взаимодействием диметилхлорацетиленфосфоната **2** с этил 6-метил-4-арил-2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоксилатом **1**(a-d).



В ходе дальнейших исследований был разработан метод получения ряда новых производных дигидропиримидина **4**(a-d). Неожиданно было обнаружено, что взаимодействие с диметилхлорацетиленфосфонатом **2** протекает с иной хемо- и регионарностью. В отличие от ранее изученной реакции в образовании конденсированной структуры участвуют исключительно атомы азота. Реакция идет в присутствии эквивалента карбоната калия в среде безводного ацетонитрила при комнатной температуре в течение 8-16 часов.



Строение полученных соединений установлено по данным ЯМР-спектроскопии на ядрах <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P.

## СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНОГО ТРИПТОЛИНИНДОЛОНА – НОВОГО ПРОТИВООПУХОЛЕВОГО ПРЕПАРАТА

Р. М. Ожиганов<sup>2,3</sup>, А. Ю. Руденко<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Химический факультет, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия*

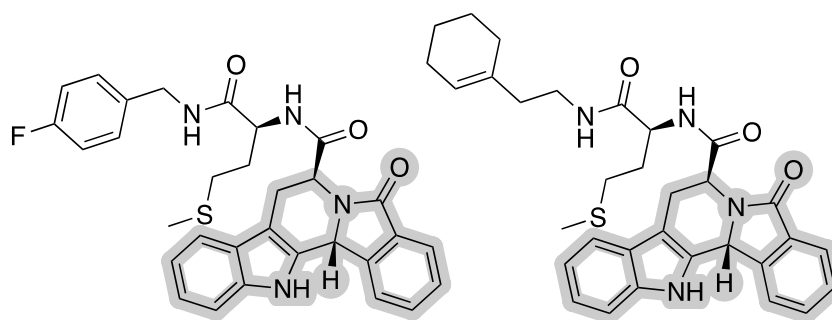
<sup>2</sup>*Факультет фундаментальной медицины, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия*

<sup>3</sup>*Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Высший химический колледж Российской академии наук, Москва, Россия*  
*lego-ratislav@yandex.ru*

В связи с большой распространённостью онкологических заболеваний поиск новых химиотерапевтических препаратов представляет большой интерес [1]. Существующие же препараты обладают рядом недостатков, поэтому ведётся поиск новых веществ, менее токсичных и более селективных.

Ранее была описана противоопухолевая активность для производных триптолининдолонов (Рис 1) [2], однако вещества для исследований были получены из природных источников. Поэтому поиск новых синтетических подходов к синтезу триптолининдолонов представляет интерес.

В ходе исследования был разработан новый подход к синтезу производных триптолининдолонов из триптофана в результате диастереоселективной реакции Пиктета-Шпенглера. Это позволило получить два производных триптолининдолонов, обладающих высокой активностью, селективно подавляющих рост раковых клеток линии LNCAP.



**Рис 1.** Производные, с описанной противоопухолевой активностью

### Список литературы:

1. Jaffee E. M. et al. *The Lancet Oncology*. **2017**, 18(11), 653-706.
2. Skvortsov D. A. et al. *Frontiers in Pharmacology*. **2021**, 2259.

## МЕХАНИСТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЯ, КАТАЛИЗИРУЕМОЙ $Pt_2dba_3$

Е. Э. Ондар, Ю. В. Бурыкина, А. Ю. Костюкович, В. П. Анаников

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

*119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: evg\_ondar@ioc.ac.ru*

Гидросилилирование алкинов и алкенов - это метод синтеза органofункциональных силанов и силиконов, широко применяемых в промышленности. Хотя разработка катализаторов на основе недорогих металлов продолжается, в промышленности все еще используются платиновые системы.

Структура катализатора Карстеда ( $Pt_2dvtms_3$ ) вдохновила создание многих стабильных и каталитически активных платиновых комплексов. Трис(дибензилиденацетон)диплатина(0) ( $Pt_2dba_3$ ) имеет схожую структуру, и широко используется как источник платины для создания различных катализаторов и функциональных материалов.  $Pt_2dba_3$  это твердое темно-фиолетовое вещество, стабильное на воздухе, получаемое из доступных реагентов. Насколько нам известно, нет работ, в которых  $Pt_2dba_3$  использовался в качестве катализатора в реакции гидросилилирования.

В данной работе мы исследовали каталитическую активность  $Pt_2dba_3$  в реакции гидросилилирования алкенов и алкинов. Проведены эксперименты для изучения механизма и эволюции катализатора в ходе реакции. В результате предположен динамический тип каталитической системы  $Pt_2dba_3$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта 22-73-10109.

**САМОСБОРКА НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА НА ГРАНИЦЕ ЖИДКОСТЬ-  
ЖИДКОСТЬ КАК ПЛАТФОРМА ДЛЯ МЕТОДА ГИГАНТСКОГО  
КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ**

А. А. Павлова, Е. А. Смирнов, Малеева К.А.

*Университет ИТМО. 191002 Санкт-Петербург, ул. Ломоносова 9.*

*E-mail: arinapavlova29@mail.ru*

Пленки и покрытия из наночастиц являются ключевыми компонентами многих новых технологий благодаря их электрическим и оптическим свойствам. Для создания упорядоченных пленок наночастиц используют мягкие интерфейсы, такие как границы раздела жидкость-жидкость. С момента открытия Йогевом и Эфримой металлических гибких пленок в их работе в 1988 г.[1] было предпринято множество попыток улучшить процедуру синтеза и исследовать свойства таких пленок [2, 3, 4].

В этой работе мы представляем простой подход к самосборке наночастиц (НЧ) золота без функционализации НЧ или использования ковалентных линкернов. Самосборка происходит за счет молекул тетрагидрофульвалена (ТТФ) в органической фазе (дихлорэтаноле) при контакте с цитратными НЧ, синтезированными по методу Френса [6], при сильном перемешивании в эмульсии, что приводит к образованию непрерывной блестящей пленки золота [5]. Полученные сборки НЧ золота могут самовосстанавливаться после процесса повторного диспергирования.

Коллоидные растворы наночастиц были охарактеризованы с помощью спектроскопии в видимой области и динамического светорассеяния. Оба метода показали, что наночастицы имеют средний диаметр от 14 до 58 нм, при этом стабильны, так как дзета-потенциал не превышал -25-30 мВ.

Далее такие пленки упорядоченных наночастиц предлагается использовать в рамановской спектроскопии для усиления слабого сигнала рассеяния. Перенос плотноупакованных пленок осуществляли с помощью метода Drain-to-Deposit [7] и аквапринта на твердые подложки (кремний, пластик, ИТО и т.д.). При этом морфология полученных подложек была исследована методом сканирующей электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии.

Усиливающие свойства подложек исследовали с помощью красителя родамин 6Ж, добавление которого приводит к появлению характерных пиков усиленного рамановского рассеяния. Расчёт коэффициентов усиления (КУ) по линиям  $1508\text{ см}^{-1}$  и  $1360\text{ см}^{-1}$  даёт  $\sim 10^3$  для наночастиц диаметром 17 нм и  $\sim 10^4$  для больших наночастиц (44 нм).

Работа выполнена в рамках гранта Российского научного фонда (№22-73-00206).

## СИНТЕЗ ТИОМОЧЕВИННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НА ОСНОВЕ 3-АМИНОПИРИДИН-2(1H)-ОНА

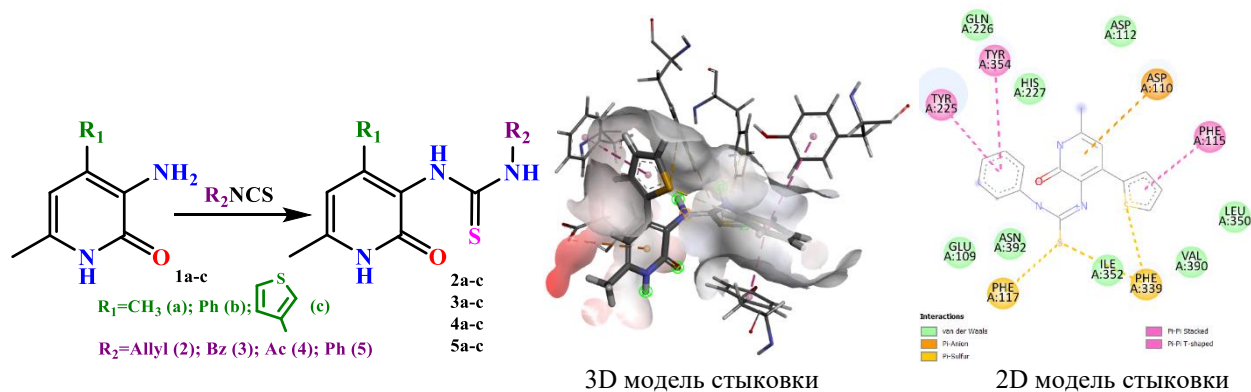
И. В. Паламарчук, И. В. Кулаков

Институт органической химии ТюмГУ

625003 Тюмень, Переконская. 15а. E-mail: i.v.palamarchuk@utmn.ru

В связи с актуальностью борьбы с туберкулезом, новыми видами вирусных заболеваний интерес специалистов к поиску противoinфекционных средств в ряду соединений, содержащих тиомочевинный каркас все более возрастает вследствие их широкого спектра антибактериальных свойств [1].

С целью получения новых биологически активных веществ на основе синтезированных нами ранее 3-аминопиридин-2(1H)-она нами была осуществлена их химическая модификация с некоторыми изотиоционатами до соответствующих производных тиомочевин по методике описанной в литературе [2].



3D модель стыковки

2D модель стыковки

Рисунок 1. Комплекс между 5с и рецептором 3W37

Для оценки предполагаемой антибактериальной активности полученные производные **2-5a-c** были протестированы с помощью метода молекулярного докинга. Все соединения продемонстрировали высокую аффинность связывания с выбранными белками-рецепторами (рис.1).

Таким образом, полученные соединения **2-5a-c** представляют огромный интерес для дальнейшего исследования их возможной антибактериальной активности, что, несомненно, внесет вклад в изучении взаимосвязи «структура-активность».

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (№ 22-23-01015, <https://rscf.ru/project/22-23-01015/>).

### Список литературы:

1. Limbau, C., B. Chifiriuc, M.C., Missir A.V., Chiruta I.C., Bleotu, C. *Molecules.*, **2008**, *13*, 567.
2. Kulakov, I.V.; Nikitina, O.S.; Fisyuk, A.S.; et.al. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2014**, *50*, 670.

## ОЗОН-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ (ОЗКО) АЛКАНОВ НА ОКСИДАХ МЕТАЛЛОВ НАНЕСЕННЫХ НА $Al_2O_3$

И.В. Парамошин<sup>1</sup>, Д.А.Бокарев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Высший химический колледж РАН (РХТУ им Д.И. Менделеева)

<sup>2</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Одним из методов интенсификации процессов окисления в настоящее время является использование озона. Добавление озона в реакционную смесь позволяет проводить процесс окисления даже таких устойчивых соединений как ароматические углеводороды, алканы и др., при температурах  $\leq 100^\circ C$ , что существенно ниже, чем температура протекания процесса классического каталитического окисления ( $150-200^\circ C$ ) [1]. Одной из ключевых стадией ОЗКО является разложение озона. Это связано с тем, что при разложении  $O_3$  образуется активный атомарный кислород, возникновение которого приводит к иницированию процесса окисления при низкой температуре. При этом активность катализатора в процессе ОЗКО часто связывают с его активностью в разложении озона.

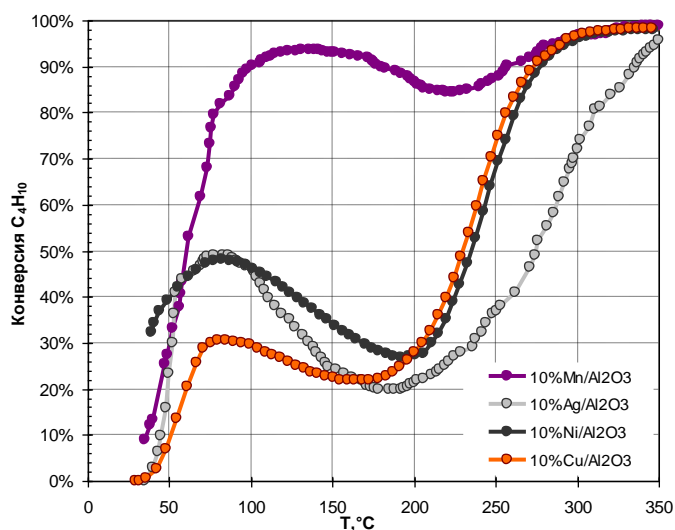


Рис. 1 Температурная зависимость конверсии бутана в процессе ОЗКО в присутствии различных катализаторов

Цель данной работы заключалась в изучении взаимосвязи между активностью различных каталитических систем в процессах разложения озона и ОЗКО алканов на примере  $C_4H_{10}$ . Эксперименты проводили в реакторе проточного типа в интервале температур  $30-350^\circ C$ . В качестве объектов

исследования были выбраны различные оксиды металлов нанесенные на  $\gamma-Al_2O_3$ . Было показано, что каталитические системы, менее активные в процессе разложения озона ( $10\% Mn/Al_2O_3$ ) могут демонстрировать высокую эффективность в процессе ОЗКО алканов при температурах  $\leq 100^\circ C$ . Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (грант № 23-13-00214)

### Список литературы:

1. Heck R.M., Farrauto J.R., Gulati S.T. (2009) Catalytic Air Pollution Control. Wiley, New Jersey

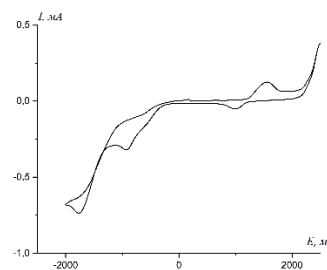
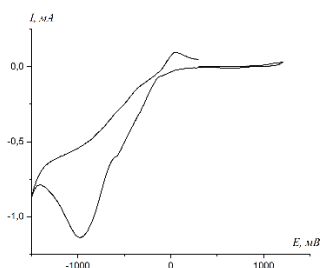
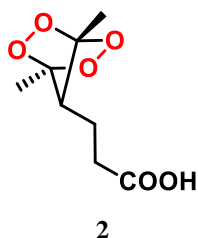
## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МОСТИКОВОГО 1,2,4,5-ТЕТРАОКСАНА В ВОДНОЙ СРЕДЕ И В СРЕДЕ АЦЕТОНИТРИЛА НА ЗОЛОТОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Поляков М.В., Веденяпина М.Д.

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

*119991 Москва, Ленинский проспект 47. E-mail: [MVPolyak@ioc.ac.ru](mailto:MVPolyak@ioc.ac.ru)*

Исследование редокс-свойств пероксидов необходимо в оценке их потенциальной биологической активности, в частности определение потенциалов восстановления, так как этот параметр напрямую связан с эффективностью пероксид-содержащих препаратов. Метод циклической вольтамперометрии является одним из основных для оценки редокс-свойств.



Нами был изучен мостиковый 1,2,4,5-тетраоксан **1** на гладком золотом электроде в водной и ацетонитрильной среде. На золоте редокс-процессы проявляются более четко, чем на других металлических электрокатализаторах, например, платине. Во многих предыдущих работах, выполненных в нашей лаборатории, также использовалось золото в качестве рабочего электрода для определения редокс-свойств пероксидов в различных средах. Было установлено, что в ацетонитрильной и водной средах процессы электровосстановления и электроокисления отличаются: для восстановления субстрата **1** в водной среде требуется 4 электрона, в то время как в среде ацетонитрила необходимо 2; окисление в водной среде выражено очень слабо, в ацетонитриле, напротив, окислительный процесс выражен значительно.

В работе приведены результаты исследований по изучению электрохимических свойств соединения **1** на золотом гладком электроде в ацетонитрильной и водной средах.

## ВЛИЯНИЕ ОБРАТНОГО АЛЬФА-ЭФФЕКТА НА СТАБИЛЬНОСТЬ ЦИКЛИЧЕСКИХ ПЕРОКСИКАТИОНОВ

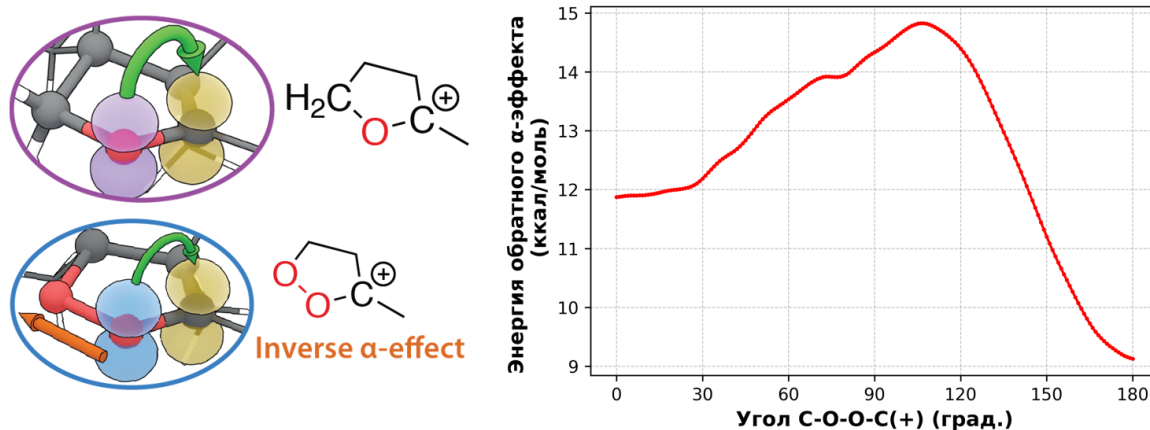
Проломов И.В.<sup>1</sup>, Кривошапов Н.В.<sup>2</sup>, Медведев М.Г.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Российский химико-технологический институт им. Д.И. Менделеева, [ilyavpro@gmail.com](mailto:ilyavpro@gmail.com)

<sup>2</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

На данный момент известно множество циклических органических пероксидов, обладающих ценными биологическими свойствами: противомаларийной, противораковой или противогрибковой активностью. Понимание механизмов и факторов, контролирующих их сборку, позволит проводить их направленный синтез, поэтому в нашей работе изучается одно из важных стереоэлектронных явлений, необходимое для синтеза новых пероксидов – обратный  $\alpha$ -эффект (снижение донорной способности неподеленной пары гетероатома X, непосредственно связанной с электронодефицитным гетероатомом Y).

Как было показано в [1] циклические пероксикатионы более дестабилизированы обратным  $\alpha$ -эффектом, чем их линейные аналоги. Одним из способов определения величины дестабилизации является расчет энергии изодесмической реакции.



В данной работе показано, что величина обратного  $\alpha$ -эффекта зависит от величины торсионного угла C-O-O-C<sup>+</sup>, что объясняет большую стабильность линейных катионов по сравнению с малыми циклами, так как последние вынужденно имеют *цис*-конфигурацию данного угла. Предсказательная способность предложенной модели продемонстрирована на примере реакции пероксидирования ацетона. Кинетическая предпочтительность термодинамически менее выгодного продукта – трипероксида ацетона – объясняется возможностью образования в ПС транс-конфигурации O-O связи.

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

### Список литературы:

1. Juaristi, E.; dos Passos Gomes, G.; Terent'ev, A. O.; Notario, R.; Alabugin, I. V. *J. Amer. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 10799.



## СИНТЕЗ НОВЫХ N-АЛКИЛИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИЕНОВЫХ АНТИБИОТИКОВ

А. А. Процько, О. А. Омельчук, А.Н. Тевяшова

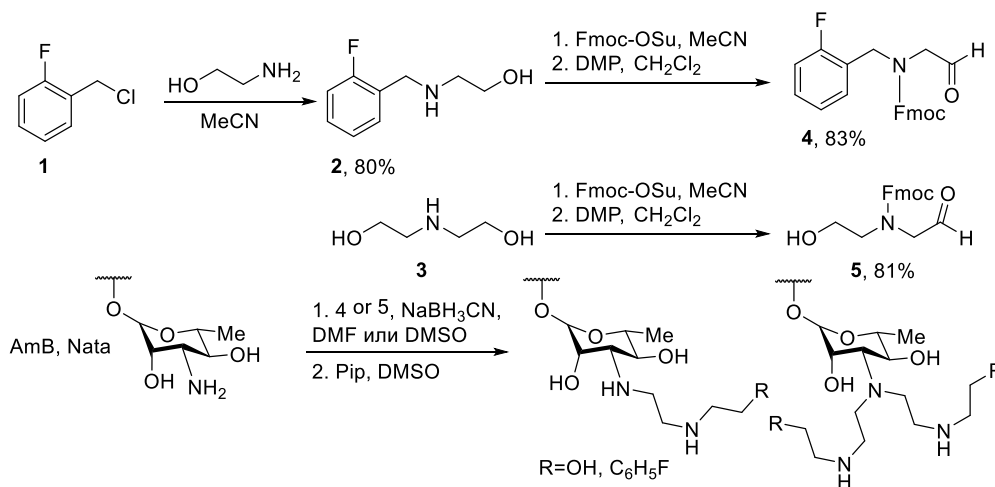
*Научно-исследовательский институт по изысканию новых антибиотиков имени Г.Ф.*

*Гаузе*

*119021 Москва, Б. Пироговская, 11с1. 47. E-mail: anyapost2012@yandex.ru*

Полиеновые антибиотики (амфотерицин В (AmB), натамицин (Nata) и нистатин) характеризуются широким спектром противогрибковой активности и крайне низкой вероятностью развития резистентности микроорганизмов к их действию. Однако, они обладают рядом недостатков, таких как низкая растворимость в воде и высокая токсичность при системном применении. Химическая модификация природных полиенов является одним из способов улучшения их свойств.

Ранее было показано, что введение алкильных фрагментов в микозаминовый фрагмент молекулы полиена приводит к увеличению активности и снижению токсичности [1]. Для синтеза новых N-алкилированных производных амфотерицина В и натамицина были получены альдегиды **4** и **5** из коммерчески доступных этаноламина, *o*-фторбензилхлорида и диэтанолamina. Действием 9-флуоренилметоксикарбонилуксисукцинимидом (Fmoc-OSu) были защищены аминогруппы *o*-фторбензиламиноэтанола и диэтанолamina, затем окисление было проведено с помощью периодина Десса-Мартина (DMP). Восстановительное аминирование проводилось с использованием цианборгидрида натрия; варьирование условий реакции (соотношения реагентов, природы растворителя) позволяет получить моно-N-алкилированные и бис-N-алкилированные производные амфотерицина В и натамицина.



### Список литературы:

1. Paquet, V.; Carreira, E. M. *Org. Lett.* **2006**, 8 (9), 1807–1809.

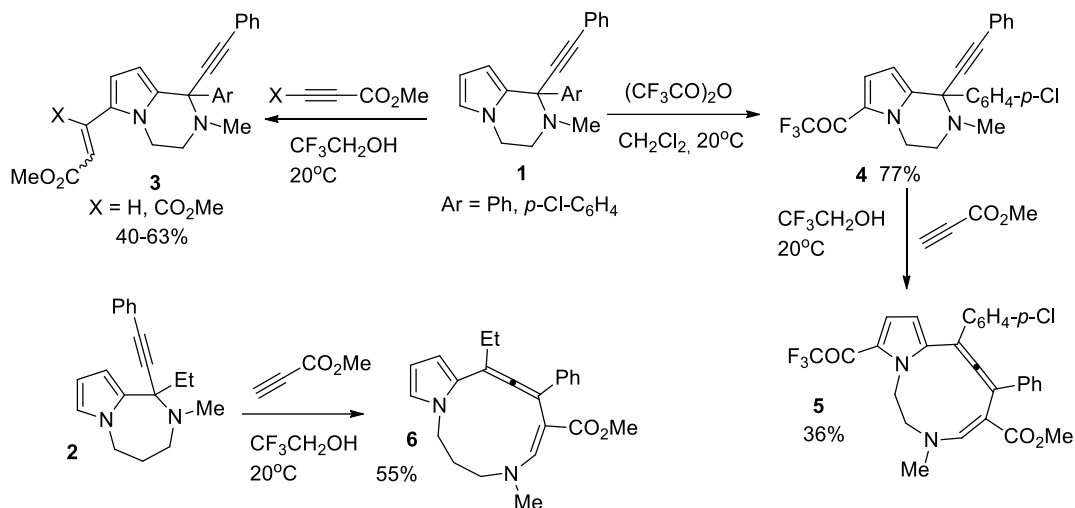
## РЕАКЦИИ 1-ФЕНИЛЭТИНИЛЗАМЕЩЕННЫХ ДИАЗАГЕТЕРОЦИКЛОВ С АЛКИНАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ СЛОЖНОЭФИРНЫЙ ФРАГМЕНТ

Распертов П. В., Титов А. А., Варламов А. В.

*Российский университет дружбы народов (РУДН)*

117198 Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6. E-mail: pavelraspertov@mail.ru

[3,3]-Сигматропные перегруппировки широко применяются в органическом синтезе для построения гетероциклических соединений. Нами эта перегруппировка была использована для построения бензазечинов, содержащих алленовый фрагмент, из 1-этинилзамещенных тетрагидроизохинолинов и активированных алкинов в  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$  [1].



Продолжая исследование тандемных реакций, мы осуществили взаимодействие пирроло[1,2-*a*]пиазинов **1** и пирроло[1,2-*a*][1,4]дизаепина **2** с электронодефицитными алкинами. Под действием АДКЭ и метилпропиолата происходит винилирование  $\alpha$ -положения пиррольного кольца с образованием продуктов **3** в виде смеси *Z,E*-изомеров различного состава.  $\alpha$ -Трифторацелированный пирролопиазин под действием метилпропиолата в трифторэтаноле образует пирролодизаецин **5** с алленовым фрагментом. Превращение пирролодизаепина **2** под действием метилпропиолата в трифторэтаноле приводит к образованию пирроланнелированного алленсодержащего диазаундецена **6**.

### Список литературы:

- Voskressensky, L. G., Titov, A. A., Dzhankaziev, M. S., Borisova, T. N., Kobzev, M. S., Dorovatovskii, P. V., Khrustalev V. N., Aksenov A. V., Varlamov, A. V. *New J. Chem.*, **2017**, *41*, 1902-1904.

## ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРИДА 1,3-ДИМЕТИЛ-2-ХЛОР-1*H*-БЕНЗИМИДАЗОЛ-3-ИЯ ИЗ БЕНЗИМИДАЗОЛА

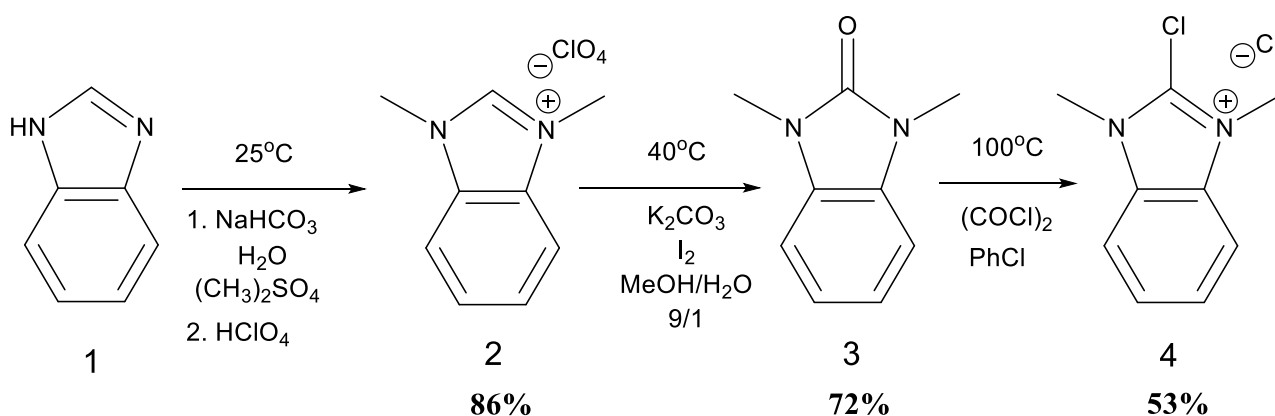
М. А. Романюк, Л. О. Кононов

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

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

Гликооксазолины являются высокореакционными донорными субстратами в реакциях гликозилирования. Ранее их получали в несколько стадий из полностью ацелированного *N*-ацетилглюкозамина и других аминоксахаров.

Недавно был открыт более простой способ их получения в водных условиях в одну стадию с использованием 1,3-диметил-2-хлоримидазолия хлорида (DMC) и родственных реагентов, которые могут непосредственно превращать олигосахарид с 2-ацетамидосахаром на восстанавливающем конце в соответствующий оксазолин. Одним из таких реагентов является хлорид 1,3-диметил-2-хлор-1*H*-бензимидазол-3-ия (CDMBI). Ранее известный многостадийный синтез CDMBI стартовал из *o*-фенилендиамин требовал 144 ч (общий выход на все стадии 29%. Нами был разработан более простой способ получения CDMBI, исходя из бензимидазола (**1**).



Бензимидазол (**1**) алкилировали диметилсульфатом и переводили в соль хлорной кислоты, затем продукт (**2**) окисляли иодом в водном метаноле, получая кето-группу во втором положении. Полученный 1,3-диметилбензимидазолидин-2-он (**3**) хлорировали с помощью оксалилхлорида, получая целевой хлорид 1,3-диметил-2-хлор-1*H*-бензимидазол-3-ия (**4**, CDMBI). Главной особенностью нашего подхода было использование автоклава на третьей стадии, что существенно сократило расход реагентов и время реакции с 3–4 дней (без автоклава) до 10 ч. Таким образом наш способ получения CDMBI требует 31 ч и приводит к целевому продукту с общим выходом 33% на все стадии.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАРБАМИДА С ТРИОКСИДОМ СЕРЫ И СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

Д.П. Ростова, А.В. Здерева, А.А. Дегтярев, А.В. Тришина

ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет»

392000, Тамбовская область, г.Тамбов, ул.Советская, 106. E-mail:

*rostova.dariya@yandex.ru*

Истинный механизм сульфирования карбамида олеумом полностью не определен. Исследований по данному процессу достаточно мало, крупные из них проведены лишь в первой половине прошлого века.

Нами был предложен следующий механизм превращений (в упрощенном виде), приводящий к образованию сульфаминовой кислоты:



Для оптимизации геометрии и термодимических поправок был использован метод теории функционала плотности (DFT) с гибридным, пространственно-разделенным функционалом  $\omega\text{B97x}$ , хорошо зарекомендовавшим себя в реакциях превращения сульфосодержащих ионов. Электронная энергия оценивалась на уровне DLPNO-CCSD(T)/CBS.

Константа скорости образования продукта рассчитывалась через уравнение Эйринга с поправкой для жидкофазного процесса.

При значении энергии Гиббса реакции меньше  $-20$  кДж/моль реакция считалась необратимой и константа скорости обратной реакции не рассчитывалась, кинетические характеристики реакций приведены в табл. 1.

Таблица 1. Константы скорости приведенных реакций при  $60^\circ\text{C}$ .

№ реакции	1.	2.	3.	4.
Константа скорости прямой реакции	$1.5 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^{-3}$	83	$5.5 \cdot 10^8$
Константа скорости обратной реакции	-	-	$6.08 \cdot 10^6$	-

Таким образом, при сульфировании карбамида олеумом может осуществляться как механизм (2), так и (3)-(4).

## КОМПЛЕКСЫ КРЕМНИЯ(IV) С ТЕТРА- И ПЕНТАПИРРОЛЬНЫМИ ПОРФИРАЗИНОИДАМИ

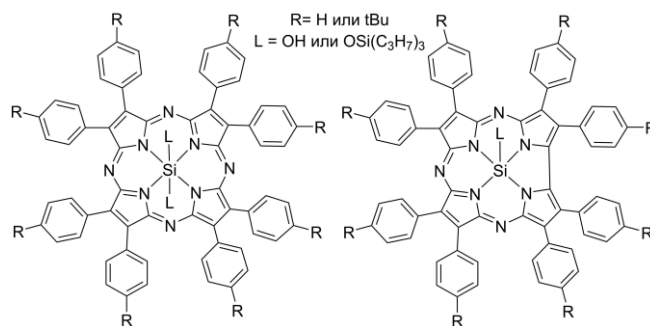
Е.Д. Рычихина

*Ивановский государственный химико-технологический университет*

*153000 Иваново, Шереметевский просп. 7. E-mail: katyarychikhina@gmail.com*

За последние годы интерес к  $\text{Si}^{\text{IV}}$  комплексам фталоцианинов и их аналогов значительно возрос. Это обусловлено сравнительно простой процедурой их получения, а также способностью кремния координировать один или два аксиальных лиганда, модификация которых позволяет регулировать растворимость, фотохимические и фотофизические свойства этих соединений для их применения в фотомедицине, органической фотовольтаике, фотокатализе, полупроводниковых приборах и др. [1].

В данной работе методом темплатной тетрамеризации соответствующих иминоимидов были получены  $\text{Si}^{\text{IV}}$  комплексы с октаарил-замещенными порфиразинами  $((\text{HO})_2\text{SiPzAr}_8)$ ,  $\text{Ar}=\text{Ph}$  или  $^t\text{BuPh}$ . В случае  $\text{SiPzPh}_8$  в качестве побочного продукта образуется необычный



комплекс, содержащий макроцикл с пятью дифенилпиррольными звеньями. Обработка  $(\text{HO})_2\text{SiPzAr}_8$  трипропилхлорсиланом в присутствии Mg в пиридине приводит к замещению аксиальных лигандов  $((\text{Pr}_3\text{SiO})_2\text{SiPzAr}_8)$  с последующим сжатием макроцикла и образованием соответствующих корролазиновых комплексов  $(\text{Pr}_3\text{SiO})\text{SiCzAr}_8$ . Полученные соединения были охарактеризованы спектральными и электрохимическими методами анализа. Показано, что добавление кислоты ( $\text{CF}_3\text{COOH}$ ) способствует превращению  $\text{Pz} \rightarrow \text{Cz}$ . В присутствии  $\text{CF}_3\text{COOH}$  в  $(\text{Pr}_3\text{SiO})_2\text{SiPzAr}_8$  протонируется только один мезо-атом азота ( $\text{pK}_{\text{s}1} = -0,45$  для  $\text{Ar}=\text{Ph}$ ;  $\text{pK}_{\text{s}1} = 0,68$  для  $\text{Ar}=\text{}^t\text{BuPh}$ ), а для  $(\text{Pr}_3\text{SiO})\text{SiCzPh}_8$  наблюдаются две последовательные стадии протонирования ( $\text{pK}_{\text{s}1} = 0,93$ ,  $\text{pK}_{\text{s}2} = 0,45$ ). Комплексы  $\text{Si}^{\text{IV}}$  всех типов слабо флуоресцируют ( $\Phi_{\text{F}} < 0,07$ ). Порфиразиновые комплексы и их пентапиррольный аналог обладают низкой способностью генерировать синглетный кислород ( $\Phi_{\Delta} < 0,15$ ), тогда как производное корролазина  $(\text{Pr}_3\text{SiO})\text{SiCzPh}_8$  является очень эффективным фотосенсибилизатором ( $\Phi_{\Delta} = 0,76$ ).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 20-53-26004.

### Список литературы:

1. Mitra K., Hartman M.C.T. *Org. Biomol. Chem.* **2021**, *19*, 1168

# СОЗДАНИЕ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ С ПОМОЩЬЮ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КРЕМНИЕВЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МАТЕРИАЛОВ

А. А. Рябов<sup>1,2</sup>, Е. А. Саверина<sup>1</sup>, А. Н. Верещагин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

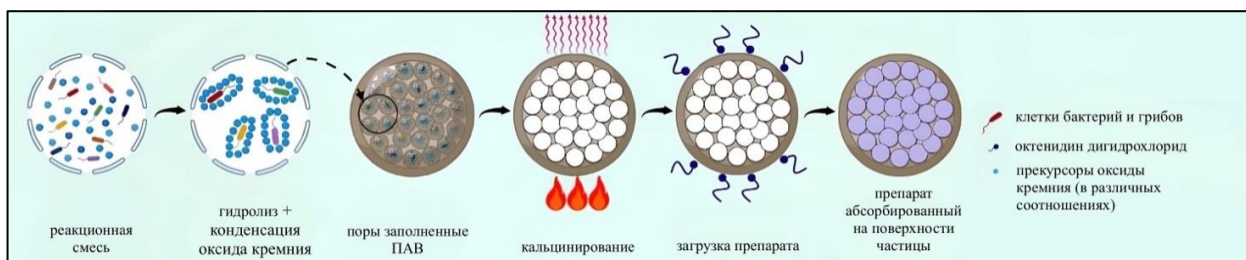
119991 Москва, Ленинский просп. 47.

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

125047 Москва, Миусская площадь 9.

E-mail: [aryabov@ioc.ac.ru](mailto:aryabov@ioc.ac.ru)

Пандемия SARS-CoV-2 (COVID 19), возникшая в 2020 году, сильно увеличила спрос на антисептические вещества, что в будущем может негативно сказаться на их эффективности. Уже сейчас в научных исследованиях все чаще появляются тревожные сообщения о новых штаммах микроорганизмов, которые не поддаются традиционным методам лечения [1]. В связи с этим, очень актуальна разработка новых подходов, позволяющих не только эффективно бороться с отдельными клетками микроорганизмов, но и длительно препятствовать формированию биопленок.



**Рисунок 1.** Стадии получения антибактериального материала.

В этом исследовании были разработаны антибактериальные материалы на основе силановых прекурсоров и октенидина дигидрохлорида, которые могут предотвращать развитие биопленок в течение продолжительного времени. Для этого была синтезирована серия золь-гель материалов, с применением микробных компонентов в качестве шаблонов. Выжигание органической составляющей при различных температурах позволило получить пористые материалы с варьируемой морфологией поверхности. Исследование процессов сорбции/десорбции антисептика в разработанную матрицу показало, что лучшие образцы демонстрируют постепенное высвобождение вещества с небольшой потерей концентрации даже после 10 разведений (525 часов эксперимента).

## Список литературы:

1. Murray C. J. L. *et al. The Lancet.* **2022**, 399, 10325, 629-655.

## **КАТОД В ЭЛЕКТРОЛИЗЕРЕ: ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ**

Ш. К.Сабитов

*ФГБОУ ВО «КГЭУ»*

*420066, г. Казань, ул. Красносельская, 51. E-mail: larrypoistone@gmail.com*

Электролиз является процессом, в котором происходит разложение воды на кислород и водород в присутствии электрического тока. Катод играет важную роль в этом процессе, так как на нем происходит редукция водородных ионов, образуя молекулы водорода. Традиционно в качестве катода в электролизере используется платина, но высокая стоимость этого металла делает процесс электролиза недоступным для многих промышленных приложений. В последние годы исследователи ищут альтернативные материалы для катода в электролизере, которые могут заменить платину и снизить стоимость процесса. Одним из таких материалов является нержавеющая сталь.

Например, исследование, проведенное в 2019 году, показало, что покрытие нержавеющей стали никелем и молибденом повысило эффективность катода в электролизе воды в щелочной среде. Однако, использование покрытий также имеет свои недостатки. Покрытие может быстро изнашиваться или отслаиваться от основного материала, что может привести к коррозии и снижению производительности электролизера.

Кроме того, добавление покрытий может увеличить стоимость производства электролизера. Выбор материала для катода в электролизере является компромиссом между эффективностью, долговечностью и стоимостью производства.

Однако, благодаря постоянному развитию технологий и исследований в этой области, мы можем ожидать появления новых материалов и технологий, которые смогут повысить эффективность и снизить стоимость производства электролизеров. Некоторые исследования показали, что путем оптимизации процессов покрытия нержавеющей стали никелем, молибденом и кобальтом можно достичь высокой эффективности катода в электролизе воды. В частности, была проведена оптимизация покрытия нержавеющей стали сочетанием никеля, молибдена и кобальта, что позволило достичь высокой электрокаталитической активности катода в щелочной водной среде.

Таким образом, выбор материала катода в электролизере должен основываться на многих факторах, включая экономическую выгоду, электрокаталитическую активность и долговечность материала. Дальнейшие исследования в этой области могут привести к разработке новых материалов и процессов, которые могут улучшить производительность и экономическую эффективность электролизеров в будущем.

## СТАННАТЫ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ ИЗОПРОПАНОЛА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ СРЕДЕ

А.Р. Саварец, Н.В. Мащенко, А. Е. Коклин, Т. В. Богдан, В. И. Богдан

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

*119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: alekesander.savaretz@yandex.ru*

Превращение изопропанола на твердых основных катализаторах является многостадийным процессом, который включает в себя реакции дегидрирования, дегидратации, альдольно-кетоновой конденсации и гидрирования продуктов конденсации.

В данной работе в качестве катализаторов изучили станнаты щелочноземельных металлов ( $M = Mg, Ca, Ba$ ). Катализаторы приготовили прокаливанием при 450 и 750 °С  $M\text{Sn}(\text{OH})_6$ , полученных соосаждением водных растворов солей соответствующего нитрата ЩЗМ и  $\text{SnCl}_4$  щелочью. Катализаторы охарактеризованы методами РФА, ДТА-ТГА-ДТ, БЭТ, СЭМ. Эксперименты проводили в сверхкритических условиях в проточном реакторе при температуре 400 °С и давлении 75 атм. Количественный анализ продуктов реакции проводили методом ГЖХ, идентификацию продуктов – ГХ-МС.

Показано, что основными реакциями в системе являются дегидрирование изопропанола и альдольно-кетоновая конденсация образующегося ацетона. Удельная конверсия (значение конверсии отнесенное к площади поверхности катализатора) в реакциях дегидрирования, альдольной конденсации и гидридного переноса увеличивается в ряду  $Mg\text{SnO}_3 < Ca\text{SnO}_3 < Ba\text{SnO}_3$ . Полученные данные коррелируют с общими представлениями об основности активных центров в рамках сравнения кислотно-основных свойств пары ЩЗМ–кислород, а также демонстрируют важность подбора кислотно-основных свойств пары А–В ( $\text{ABO}_3$ ) в реакции дегидратации. В ходе экспериментов катализаторы теряют активность вследствие восстановления образующимся *in situ* водородом до олова. Введение в исходную смесь ацетона позволяет устранить проблему дезактивации станнатов ЩЗМ за счет вовлечения в реакции альдольной конденсации ацетона и восстановления продуктов конденсации через гидридный перенос, что вероятно связано с более низкой энергией активации данных процессов.



## АЛКИЛИРОВАНИЕ $\alpha$ -(ТРИФТОРМЕТИЛ)СТИРОЛОВ ПРИ ПОМОЩИ ПЕРФТОРАРИЛСУЛЬФОНОВ В УСЛОВИЯХ ФОТОКАТАЛИЗА

А. Г. Савченко,<sup>a,b</sup> М. О. Зубков,<sup>a</sup> А. Д. Дильман<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

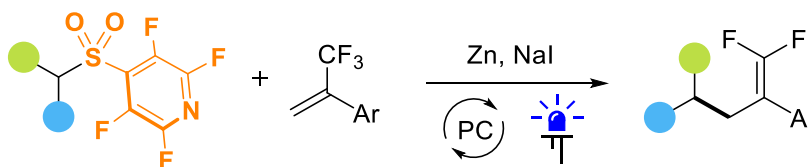
119991 Москва, Ленинский просп. 47.

<sup>b</sup>Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет

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

Фотокатализ с каждым годом предлагает все больше способов генерации свободных радикалов. Среди множества предшественников радикалов производные серы занимают особое место, в том числе благодаря легкости их синтеза исходя из различных классов органических соединений [1]. Так, недавно мы показали, что акцепторные сульфиды, содержащие тетрафторпиридиновый фрагмент, способны восстанавливаться в условиях фоторедокс-катализа с образованием алкильных радикалов [2].

Для расширения круга возможных перехватчиков генерируемых радикалов мы исследовали свойства более акцепторных аналогов данных сульфидов – соответствующих сульфонов. Это позволило значительно снизить их восстановительный потенциал и ввести их в реакцию с  $\alpha$ -(трифторметил)стиролами [3]. В ходе работы получена серия сульфонов и разработан метод их активации. Реакция протекает при облучении синим светом в присутствии органического фотокатализатора 3DPA2FBN и металлического цинка в качестве стехиометрического восстановителя.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 23-43-00026.

### Список литературы:

1. Gao, J.; Feng, J.; Du, D. *Chem. Asian J.*, **2020**, *15*, 3637–3659.
2. Panferova, L.I.; Zubkov, M. O.; Kokorekin, V. A.; Levin, V. V.; Dilmann, A. D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 2849-2854.
3. Wei, Z.; Lou, Z.; Ni, C.; Zhang, W.; Hu, J. *Chem. Comm.*, **2022**, *58*, 10024–10027.

## КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ 4,5-БИС(ДИФЕНИЛФОСФАНИЛ)-2Н-1,2,3-ТРИАЗОЛОВ ДЛЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСШИХ ОЛЕФИНОВ C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>

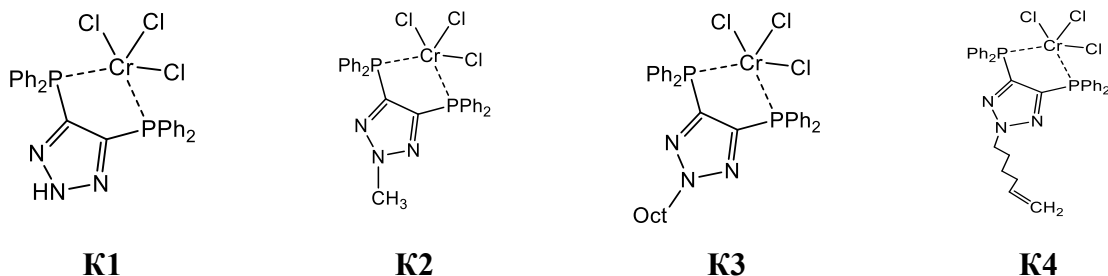
А. А. Сенин, К. Б. Полянский, А. М. Шелоумов, В. В. Афанасьев, Т. М. Юмашева

ООО «Объединенный центр исследований и разработок»

119333 Москва, Ленинский просп. 55/1 стр. 2. E-mail: [SeninAA@rdc.rosneft.ru](mailto:SeninAA@rdc.rosneft.ru)

Высшие олефины, главным образом линейные альфа-олефины, являются ценным многоцелевым сырьем, имеющим различные области применения. В отличие от существующих высокоселективных процессов олигомеризации (ди-, три- и тетрамеризации) этилена селективные процессы получения индивидуальных альфа-олефинов с высокой молекулярной массой в настоящее время не разработаны. В этой связи разработка металлокомплексных каталитических систем для проведения процесса олигомеризации этилена с целью получения фракций высших олефинов C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> представляется актуальной задачей.

В данной работе были синтезированы металлокомплексные соединения хрома на основе 4,5-бис(дифенилфосфанил)-2Н-1,2,3-триазолов (рисунок 1).



**Рис. 1.** Металлокомплексные соединения хрома

Полученные комплексы были испытаны в процессе олигомеризации этилена в составе каталитических систем, включающих алкилалюмоксан, триалкилалюминий в качестве активаторов при температуре от 40 до 95 °С и давлении от 20 до 40 бар в циклических алифатических и ароматических растворителях.

Производительность процесса олигомеризации этилена с использованием каталитических систем на основе комплексов **K1-K4** варьируются от 5 до 51 кг/Г<sub>Cr</sub>·час в зависимости от условий проведения синтеза. Для всех исследуемых систем основной фракцией олефинов является фракция C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> (от 40 до 47 % масс.).

Таким образом, показана возможность получения каталитической системы процесса олигомеризации этилена, которая обеспечивает высокое содержание целевых фракций в продуктах реакции.

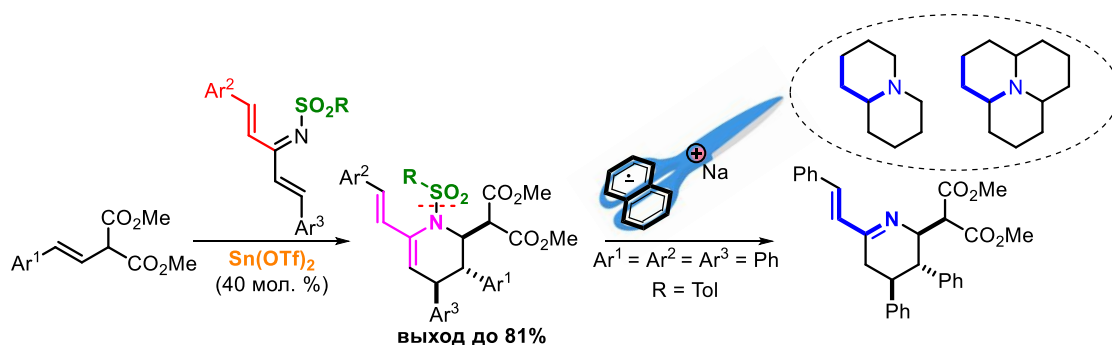
## ФОРМАЛЬНОЕ (4+2)-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ КРОСС-СОПРЯЖЕННЫХ АЗАТРИЕНОВ И СТИРИЛМАЛОНАТОВ

П. Г. Сергеев, Р. А. Новиков, Ю. В. Томилов

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Хинолизининовые производные широко распространены в природе и проявляют фармакологическую активность, поэтому они продолжают привлекать все большее внимание исследователей, что побуждает к поиску новых методов синтеза данных типов соединений. Недавно мы представили полезный метод диастереоселективного конструирования 1,2,3,4-тетрагидропиридинов из стирилмалонатов и конформационно нежестких 1-азадиенов, вступающих в формальное (4+2)-циклоприсоединение в присутствии кислот Льюиса [1]. Для расширения перспектив синтетического применения открытой ранее реакции и перехода к хинолизининовым предшественникам было предложено модифицировать субстрат таким образом, чтобы создать возможность достраивания второго кольца.



Были изучены катализируемые трифлатом олова (II) реакции формального (4+2)-циклоприсоединения между стирилмалонатами и кросс-сопряженными *N*-арилсульфонил-азатриенами. Реакция протекает с хорошими выходами и позволяет получать соответствующие винилтетрагидропиридины в виде единственных *транс,транс*-диастереомеров. Для несимметрично замещенных азатриенов изучена региоселективность реакции. Найдены оптимальные условия детоцилирования для получения нового типа высокофункционализированных азадиенов [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №19-73-10210.

### Список литературы:

1. Sergeev, P. G.; Novikov, R. A.; Tomilov, Y. V. *Adv. Synth. Catal.* **2021**, *363*, 5292.
2. Sergeev, P. G.; Novikov, R. A.; Tomilov, Y. V. *Molecules* **2023**, *28*, 88.

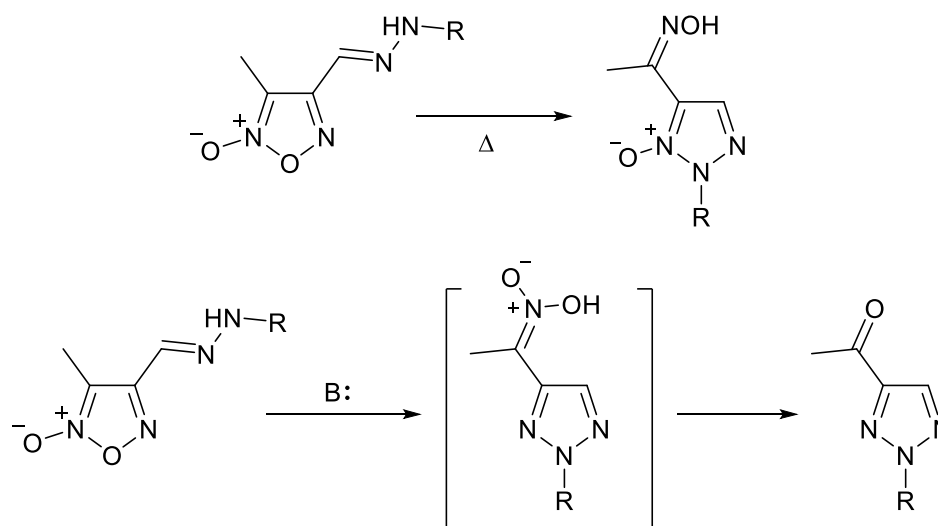
## АЗОЛ-АЗОЛЬНАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФУРОКСАНОВ

В. А. Середа, Л. Л. Ферштат

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Азол-азольные перегруппировки протекают в различных гетероциклических системах, содержащих трехатомный заместитель с терминальным нуклеофильным фрагментом, и могут быть использованы как атом-экономичный синтетический путь для получения различных видов гетероциклов. В нашей работе изучена азол-азольная перегруппировка в ряду фуроксановых субстратов: изучена как термически, так и основно-индуцированная перегруппировка. Проведен поиск оснований, её индуцирующих, и оптимизация условий реакции. При помощи этих превращений получено несколько производных 2H-1,2,3-триазола.



B = NaOH (aq.), DBU, DABCO, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MeONa, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CsF, NaHMDS

R = Ar, Bn

Выделенные производные 1,2,3-триазолов охарактеризованы методами <sup>1</sup>H- и <sup>13</sup>C-ЯМР-спектроскопии, структура 5-ацетил-2-фенил-2H-1,2,3-триазола подтверждена методом РСА.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 19-73-20074-П.

### Список литературы:

1. Makhova N.N., Ovchinnikov I. V., Kulikov A.S., Molotov S.I., Baryshnikova E.L. *Pure Appl. Chem.* **2004**, 76, 9, 1691–1703.

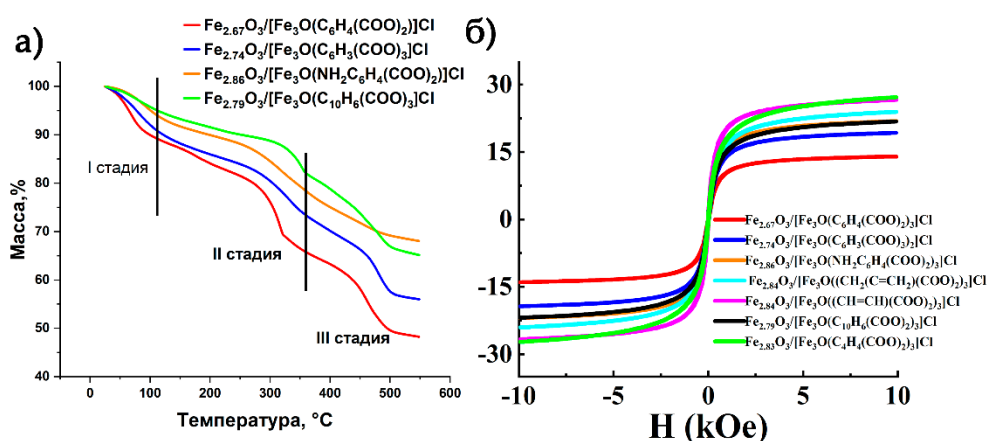
## МАГНИТОАКТИВНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ, СОСТОЯЩИХ ИЗ ОКСО- ЦЕНТРИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ Fe(III)

В. Л. Сидоров<sup>1,2</sup>, Р. К. Баймуратова<sup>2</sup>, Д. В. Корчагин<sup>2</sup>, А. В. Иванов<sup>2</sup>, Г. И.  
Джардималиева<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

<sup>2</sup>Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской  
химии РАН E-mail: [bobik\\_132@mail.ru](mailto:bobik_132@mail.ru)

Одно из перспективных применений магнитоактивных композитов - адсорбция и сепарация загрязняющих веществ. Композитные материалы, состоящие из наночастиц магнитных металлов с металл-органическими каркасами (MOF) обладают выраженной синергетикой функциональных свойств. В данной работе был развит одностадийный способ получения композитов  $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3@MOF$ , где MOF представляли собой изоретикулярно-расширенную серию координационных полимеров типа MIL-88/MIL-101. Содержание магнетита варьировалось от 1,9 до 58,5 масс.%. Композитам свойственны S-образные изотермы адсорбции с петлей гистерезиса, свидетельствующей о полимолекулярной адсорбции и мезопористой структуре. В ходе ТГА композиты разлагались минимум в три стадии, декарбонизация происходила выше 250-300 °C (рис.1.а). Коэрцитивная сила варьировалась от 25 до 30 Oe при комнатной температуре (рис.1б.).



**Рис.1.** Кривые ТГА (а) и намагничивания (б) для  $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3@MOF$ .

Дальнейшие исследования будут направлены на изучение фотокаталитической активности полученных композитов.

Авторы выражают благодарность инж. Куркиной Е.А., Гусевой Г.В. за помощь в проведении и интерпретации результатов. Работа выполнена по теме государственных заданий № гос. регистрации АААА-А19-119041090087-4 и АААА-А19-119101590029-0.

## СИНТЕЗ РЯДА 6-(2-ОКСО-2-АРИЛЭТИЛИДЕН)ПИРРОЛО[3,4-*c*]ПИРИДИН-3-ОНОВ *IMDAV* РЕАКЦИЕЙ

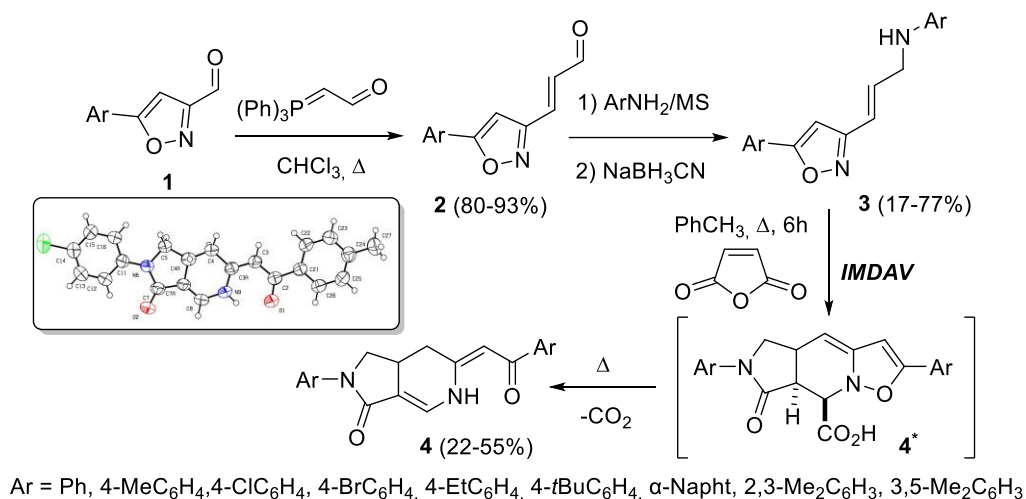
Д. Н. Симакова, В. П. Зайцев, Ф. И. Зубков

Российский университет дружбы народов

117198 г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6, email: zaytsev-vp@rudn.ru

Гетероциклические соединения, имеющие в своей основе пирроло[3,4-*c*]пиридиновый каркас, являются малоизученными и перспективным классом органических соединений в плане разнообразия биологической активности [1].

Для синтеза обсуждаемых в работе 6-(2-оксо-2-арилэтилиден)пирроло[3,4-*c*]пиридин-3-онов **4** был использован оригинальный *IMDAV* подход (от англ. *Intra Molecular Diels-Alder reaction of Vinylaren*), основанный на тандемной реакции ацилирования/[4+2]-циклоприсоединения малеинового ангидрида и его производных с (*E*)-*N*-(3-(изоксазол-3-ил)аллил)анилинами **3**, полученными на основе изоксазолилальдегидов типа **1** [2].



Реакция протекает с образованием промежуточных изоксазоло[2,3-*a*]пирроло[3,4-*d*]пиридин-8-карбоновых кислот **4\*** с последующим декарбоксилированием и раскрытием изоксазольного фрагмента. При этом, в случае *tert*-бутилфенильного заместителя в изоксазольном фрагменте выделен промежуточный продукт ацилирования малеиновым ангидридом, что подтверждает предложенную последовательность.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-43-10024).

### Список литературы:

1. I. Bell, R. Bednar, H. Corcora, et al. *Bioorg. & Med. Chem. L.* **2009**, *19*, 4740.
2. N. Bumagin, A. Kletskov, S. Petkevich, et al. *Tetrahedron.* **2018**, *74*, 3578.

## ВЛИЯНИЕ ФАЗЫ ХРОМИТА ЖЕЛЕЗА НА АКТИВНОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ Fe-Cr КАТАЛИЗАТОРОВ В ОКИСЛИТЕЛЬНОМ ДЕГИДРИРОВАНИИ ЭТАНА В ЭТИЛЕН

*Смирнов А.В., Мишанин И.И., Богдан Т.В., Богдан В.И.*

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

*119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: smiav9@yandex.ru*

Окислительное дегидрирование этана (ОДЭ) с использованием в качестве окислителя  $\text{CO}_2$  является эффективным способом получения этилена, а также альтернативой промышленным процессам крекинга и прямого дегидрирования. За несколько десятилетий изучения ОДЭ удалось значительно приблизиться к его промышленной реализации. В качестве катализаторов ОДЭ с использованием  $\text{CO}_2$  наиболее часто рассматривают системы на основе оксидов переходных металлов.

Катализаторы на основе Cr и Fe эффективны в окислительном дегидрировании алканов и, благодаря своей доступности, являются перспективными для использования в промышленности. Ранее нами показано, что оксидный катализатор Fe-Cr, нанесенный на углеродный носитель Сибунит®, при 700 °С обеспечивает селективность по этилену свыше 80% при конверсии этана порядка 20% [1-3]. Такая активность катализатора достигнута при составе катализатора: 5 масс.% Fe и 5 масс.% Cr. Установлено, что благодаря восстановительным свойствам углеродной подложки, данная каталитическая система способна к *in situ* регенерации в потоке  $\text{CO}_2$  [1]. Таким образом, железо-хромовые системы, нанесенные на углеродный носитель, являются перспективными для использования в промышленности.

Сочетанием методов РФА, РФЭС, магнитометрии и ПЭМ в работах [2, 3] было подтверждено образование в железо-хромовых системах кристаллической фазы хромита железа  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  (структурного типа шпинели), которая, как мы полагаем, обеспечивает высокую активность железо-хромовых катализаторов в ОДЭ и селективность по этилену.

Настоящая работа посвящена исследованию ОДЭ на железо-хромовых оксидных катализаторах при разных соотношениях железа и хрома. Заранее заданное массовое соотношение железа и хрома в составе катализаторов позволяет определить оптимальный состав, обеспечивающий высокий выход целевого продукта - этилена.

### Список литературы:

1. I. I. Mishanin, V. I. Bogdan, V.I., *Mendeleev Commun.* **2020**, 30, 359-361.
2. I. I. Mishanin, T.V. Bogdan, A. E. Koklin, V. I. Bogdan, *Chem. Engineer. J.* **2022**, 446(3), 137184.
3. I. I. Mishanin, T.V. Bogdan, A. V. Smirnov, et al. *Mendeleev Commun.* **2023**, 33 (..)

## **АДСОРБЦИЯ КРАСИТЕЛЯ НА КРЕМНИЙОКСИУГЛЕРОДНОМ АДСОРБЕНТЕ**

Д. Н. Смирнова<sup>1</sup>, Н. Н. Смирнов<sup>2</sup>, И. С. Гришин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук (ИХР РАН)*

*153045 Иваново, ул. Академическая, д. 1.*

<sup>2</sup>*ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»*

*153000 Иваново, пр. Шереметевский, 7. E-mail: [dasha.nicolaevna@mail.ru](mailto:dasha.nicolaevna@mail.ru)*

Органические красители как яркие представители таких загрязнителей широко используются в различных областях промышленности, таких как текстильная, кожевенная, пищевая, целлюлозно-бумажная, фармацевтическая и т.д. Поэтому исследования процессов извлечения красителей имеет большое прикладное значения. Тем более что эти соединения в воде, даже в низких концентрациях, могут быть токсичными и вредными для здоровья человека.

Кремнийоксиуглеродный адсорбент синтезирован методом механохимической активации активированного угля БАУ с белой сажей и по золь-гель технологии осаждением метасиликата натрия и тетраэтоксисилана на поверхности угля с последующей сушкой и прокаливанием образцов для удаления растворителя. Для исследования морфологии частиц адсорбента применен метод сканирующей электронной микроскопии, по данным которой судили о характере взаимодействия активированного угля с метасиликатом натрия и тетраэтоксисилоном. С использованием полученного композита в качестве адсорбента были проведены исследования эффективности извлечения анилинового красителя бриллиантового зеленого из водных растворов. Установлено, что образец, полученный механоактивацией угля с белой сажей, обладает высокой сорбционной емкостью и характеризуется более высокой скоростью адсорбции.

Практическая часть работы выполнена в рамках плана работ лаборатории синтеза, исследований и испытания каталитических и адсорбционных систем для процессов переработки углеводородного сырья (созданной при поддержке Минобрнауки РФ на 2012-2022) тема № FZZW-2020-0010). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).



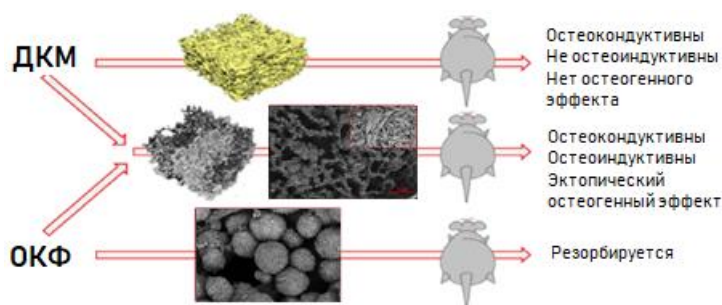
## КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ДЕМИНЕРАЛИЗОВАННОГО КОСТНОГО МАТРИКСА С РАВНОМЕРНЫМ ПОКРЫТИЕМ ОКТАКАЛЬЦИЕВЫМ ФОСФАТОМ

П. В. Смирнова, И. В. Смирнов, А. Ю. Тетерина, С. М. Баринов, В. С. Комлев

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, 119334 Россия, Москва, Ленинский проспект, 49

E-mail: smirnova-imet@mail.ru

Получение костных имплантатов с высоким потенциалом остеоинтеграции, способных обеспечивать полную и эффективную регенерацию костной ткани, остается актуальным и нерешенным вопросом. В представленной работе предлагается подход к разработке композиционного биомиметического костного материала для реконструктивной хирургии путем осаждения (реминерализации) на поверхность высокочистого, деминерализованного костного коллагенового матрикса кальций-фосфатных слоев. [1].



**Рис. 3.** Схема и микроструктура деминерализованного костного матрикса с покрытием на основе октакальциевого фосфата

Был разработан метод осаждения октакальциевого фосфата на деминерализованные костные матриксы с равномерным покрытием как по поверхности, так и по всему объему образцов. Проанализировано влияние условий получения на структуру и свойства полученных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 22-73-00215 «Биоинспирированные минерал-полимерные материалы для направленной регенерации костной ткани»).

### Список литературы:

1. Fadeeva, I. S., Teterina, A. Y., Minaychev, V. V., Senotov, A. S., Smirnov, I. V., Fadeev, R. S., Komlev, V. S. *Biomimetics* **2023**, 8(1), 91.

## СОВМЕСТНЫЙ ВЭЖХ АНАЛИЗ ДОКСОРУБИЦИНА И ВОРИНОСТАТА, ИНКАПСУЛИРОВАННЫХ В ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ

М.Б. Сокол, И. А. Гуляев, М.Р. Моллаева, М. А. Клименко, Н.Г. Яббаров, М.В. Чиркина,  
Е.Д. Никольская

*Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН  
119334 Москва, ул. Косыгина, 4. E-mail: mariyabsokol@gmail.com*

Объектами настоящего исследования являются наночастицы на основе сополимера молочной и гликолевой кислот (ПЛГА), нагруженные противоопухолевым препаратом доксорубицином (DOX-NP) и ингибитором гистондеацетилаз вориностатом (SAHA-NP). Данная система доставки лекарственных веществ была разработана для терапии рака молочной железы. Инкапсуляция препаратов в матрицу ПЛГА улучшает профиль их безопасности и позволяет преодолеть множественную лекарственную устойчивость. В настоящем исследовании мы разработали метод высокоэффективной жидкостной хроматографии для одновременного количественного определения инкапсулированных доксорубицина и вориностата. С целью оптимизации методики использовали планы Бокса-Бенкена. Далее проводили валидацию разработанной методики и определяли стабильность наночастиц после стерилизующей обработки  $\gamma$ -облучением.

Разделение проводили на колонке Nucleodur C-18 Gravity (250 мм  $\times$  4.6 мм  $\times$  5 мкм). Образцы готовили путем осаждения матрицы ПЛГА диметилсульфоксидом. Были проанализированы три независимые переменные для определения наиболее оптимальных условий: концентрация метанола (0-20%), pH (2.5-4.5) и скорость потока подвижной фазы (0.8-1.2 мл/мин). Мы оценили вклад этих переменных в разрешение пиков и время удерживания последнего пика аналита, используя планы Бокса-Бенкена. Далее мы одновременно оптимизировали все зависимые переменные и установили их наиболее оптимальные значения с помощью функции желательности.

Оптимизированный метод был точным и линейным в диапазоне 4.2–52.0 мкг/мл для обоих препаратов ( $R^2 = 0.9999$  для вориностата и  $R^2 = 0.9988$  для доксорубицина).  $\gamma$ -облучение в дозе 25 кГр привело к деградации DOX-NP менее чем на 95%, при этом количество примесей SAHA-NP составило 88%.

Таким образом, разработанный метод подходит для одновременного анализа DOX-NP и SAHA-NP, в том числе для анализа примесей.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 22-25-00293, <https://rscf.ru/project/22-25-00293/>.

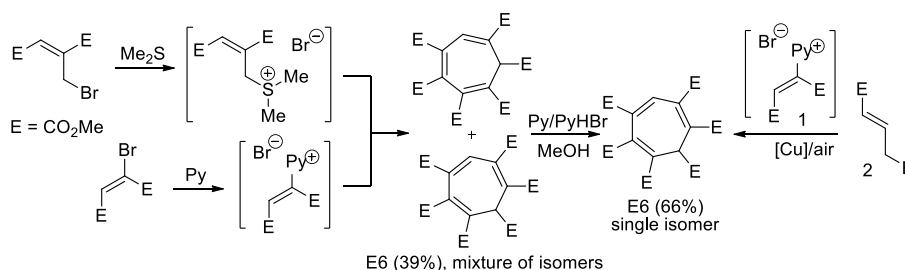
## СИНТЕЗ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ 1,2,3,4,5,6-ГЕКСА(МЕТОКСИКАРБОНИЛ)ЦИКЛОГЕПТАТРИЕНА

А. Д. Соколова, М. К. Ильющенко, Р. Ф. Саликов, А. Ю. Белый

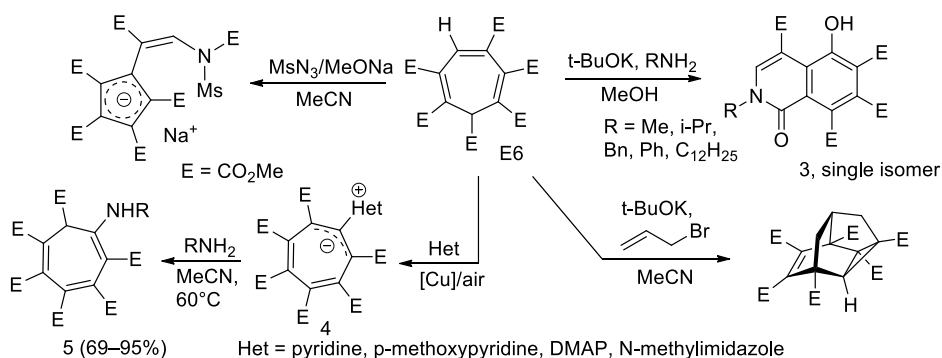
*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН*

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

В продолжение исследований по синтезу и изучению реакционной способности электроноакцепторных циклогептатриенов [1] нам впервые удалось разработать несколько подходов к синтезу 1,2,3,4,5,6-гекса(метоксикарбонил)циклогептатриена (**E6**), наиболее совершенный из которых позволяет получить его Cu-катализируемой реакцией *N*-винилпиридиниевого интермедиата **1** с 2-пентендиоатом **2** с выходом 66%, причем в виде единственного изомера.



Подобно изученному ранее гепта(метоксикарбонил)циклогептатриену, **E6** обладает высокой СН-кислотностью,  $pK_a = 8.9$  (DMSO), и его анион способен селективно вступать в реакции как с нуклеофильными, так и электрофильными реагентами. Особый интерес представляют реакции с аминами, приводящие к 5-гидроксиизохинолонам **3**, являющимся новым типом флуоресцентных красителей, и катализируемая солями меди СН активация с образованием цвиттер-ионных структур **4** [2], гладко разлагающихся аминами в аминопроизводные гекса(метоксикарбонил)циклогептатриена **5**.



Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 23-23-00624.

### Список литературы

1. Trainov, K. P.; Sokolova, A. D. *et al. Mendeleev Commun.* **2022**, *32*, 262.
2. Pyushchenko, M. K.; Sokolova, A. D. *et al. J. Org. Chem.* **2023**, *88*, 5661.

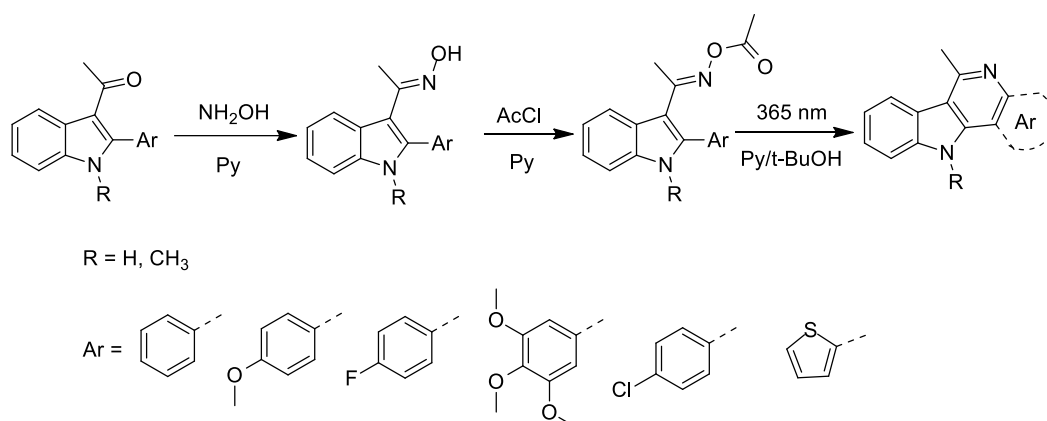
# ONE-POT СИНТЕЗ И ФОТОЦИКЛИЗАЦИЯ АЦИЛОКСИМОВ ИНДОЛЬНОГО РЯДА

И. В. Сонин, А. В. Ядыков, Р. Ю. Балахонов, В. З. Ширинян

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

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: [igors3112@list.ru](mailto:igors3112@list.ru)

Фотохимические методы синтеза набирают большую популярность в современной органической химии. Они не требуют использования дополнительных токсичных реагентов и дорогостоящих металлических катализаторов. Разработка «зелёных» синтетических протоколов для получения аналогов природных соединений - одна из задач, которая стоит перед органической химией. Интерес представляют аналоги изокриптолепина, как соединения, проявляющие разнообразную биологическую активность. На сегодняшний день описано множество методов получения аналогов изокриптолепина [1], но поиск оптимальной стратегии продолжается.



Целью данной работы является исследование фотохимических свойств ацилоксимов индольного ряда, а также разработка one-pot синтеза и фотоциклизации для получения индолохинолинов - аналогов изокриптолепина. Важными прекурсорами являются оксимы индольного ряда, которые были получены в 3 стадии с высокими выходами. Механизм фотоциклизации включает в себя генерацию иминильного радикала, который циклизуется с образованием целевых соединений. Исследованы различные условия протекания фотореакции (растворители, фотокатализаторы). Получен ряд индолохинолинов, которые представляют большой интерес в качестве новых потенциальных антипролиферативных и противоопухолевых агентов и основы флуоресцентных материалов.

## Список литературы:

1. Elida N. Thobokholt, Enrique L. Larghi, Andrea B. J. Bracca and Teodoro S. Kaufman, *RSC Adv.*, **2020**, *10*, 18978

## СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 4,5-ДИГИДРО-1*H*-ПИРАЗОЛА С ЭПОКСИБЕНЗОКСОЦИНОВЫМ ФРАГМЕНТОМ

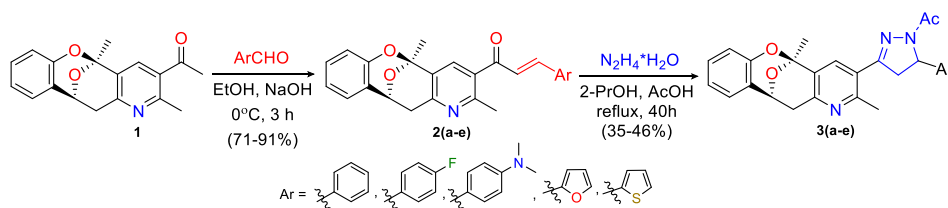
А. Л. Сталинская, И. В. Кулаков

*Тюменский государственный университет*

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

Ацетилпиридины являются основой для химических модификаций альдольного типа, включая конденсацию Кляйзена-Шмидта, продукты реакции которых –  $\alpha,\beta$ -ненасыщенные кетоны – применяют в последующих синтетических превращениях, в том числе для синтеза 4,5-дигидро-1*H*-пиразолов, обладающих широким спектром биологических свойств [1,2].

5,11-эпоксibenзо[7,8]оксоцино[4,3-*b*]пиридин **1**, полученный нами ранее путем альдольной конденсации 3,5-диацетил-2,6-диметилпиридина с салициловым альдегидом в кислотнo катализируемых условиях [3], является пиридиновым аналогом природных интегрататинов А и В, являющихся мощными ингибиторами интегразы ВИЧ-1. С целью внедрения в структуру соединения **1** новых фармакофорных групп, мы провели альдольную конденсацию его с ароматическими альдегидами с последующей циклизацией промежуточных пиридилхалконов **2(a-e)** с гидразин-гидратом (схема 1).



### Схема 1. Синтез 4,5-дигидро-1*H*-пиразолов с эпоксибензооксоциновым фрагментом

Таким образом, описанная цепочка превращений привела к образованию 4,5-дигидро-1*H*-пиразольных оксоцино[4,3-*b*]пиридинов **3(a-e)** с удовлетворительными выходами (35-46%).

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 22-23-01015.

### Список литературы:

- Oleshchuk, A. L.; Karbainova, A. A.; Krivoruchko, T. N.; Shulgau, Z. T.; Seilkhanov, T. M.; Kulakov, I. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2019**, *55*, 47.
- Kulakov, I. V.; Stalinskaya, A. L.; Chikunov, S. Y.; Gatilov, Y. V. *New J. Chem.* **2021**, *45*, 3559.
- Stalinskaya, A. L.; Weber, D. F.; Seilkhanov, T. M.; Kulakov, I. V. *Monatsh. Chem.* **2021**, *152*, 337.

## БРОМИРОВАНИЕ 2-КАРБАМОИЛ-6-МЕТИЛ-4-ФЕНИЛ-3,4-ДИГИДРО-2H-ТИОПИРАН-3-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

А.С. Паничева, М.В. Старостин, К.Л. Овчинников, А.В. Колобов

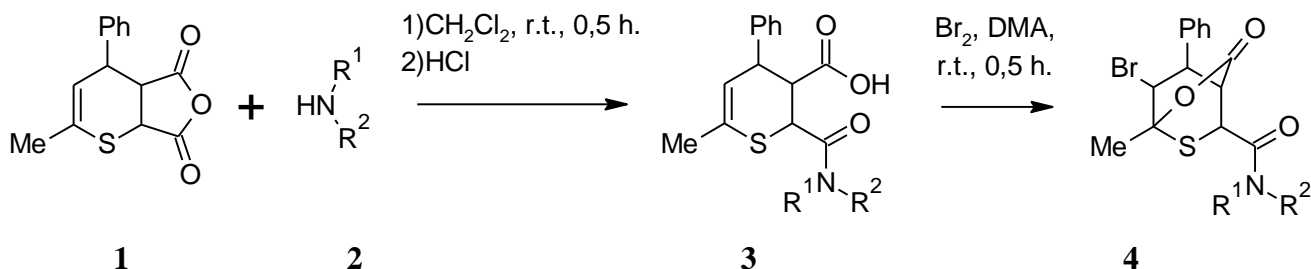
*Ярославский государственный технический университет*

150023 Ярославль, Московский проспект, 88. E-mail: misha.starostin2014@yandex.ru

Тетрагидротиопираны представляют интерес с точки зрения их потенциальной биологической активности [1]. Лактоны в свою очередь являются практически значимыми соединениями в фармацевтике. Данная работа рассматривает получение молекул, сочетающих в себе эти два функциональных центра: тиопирановый и лактоновый, что делает соединения более перспективным для дальнейшего изучения их свойств.

2-Карбамоил-6-метил-4-фенил-3,4-дигидро-2H-тиопиран-3-карбоновые кислоты **3** были получены нами впервые ацилированием аминов **2** ангидридом **1** [2]. Чтобы предотвратить образование аммонийной соли получающейся карбоновой кислоты **3**, реакцию массу подкисляли соляной кислотой через 30 минут после добавления амина к раствору ангидрида **1** в дихлорметане. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали дихлорметаном и водой

Реакция протекает региоселективно с образованием карбамоильной группы во втором положении тиопирана.



Бромирование амида **3** протекает при комнатной температуре с образованием бромлактона **4**. Реакцию проводили в диметилацетамиде. Выбор данного растворителя связан с низкой растворимостью исходного амида **3**. Реакция протекает быстро и в мягких условиях. Выделение производили в воду.

### Список литературы:

1. Herworth, J. D., Heron, B. M. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*. **2008**, 7, 727-954.
2. Е.А. Меркулова, А.В. Колобов, К.Л. Овчинников, В.Н. Хрусталева, В.Г. Ненайденко. *ХГС* **2021**, 57(3), 245–252.

## НОВЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ *d*-КЛАСТЕРОВ СУЛЬФОНИЛКАЛИКС[4]АРЕНА И ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ

Стрельникова Ю.В.<sup>1,2</sup>, Шутилов И.Д.<sup>1</sup>, Овсянников А.С.<sup>2</sup>, Исламов Д.Р.<sup>2</sup>, Дороватовский П.В.<sup>3</sup>, Лазаренко В.А.<sup>3</sup>, Губайдуллин А.Т.<sup>2</sup>, Литвинов И.А.<sup>2</sup>, Соловьева С.Е.<sup>1,2</sup>, Антипин И.С.<sup>1,2</sup>

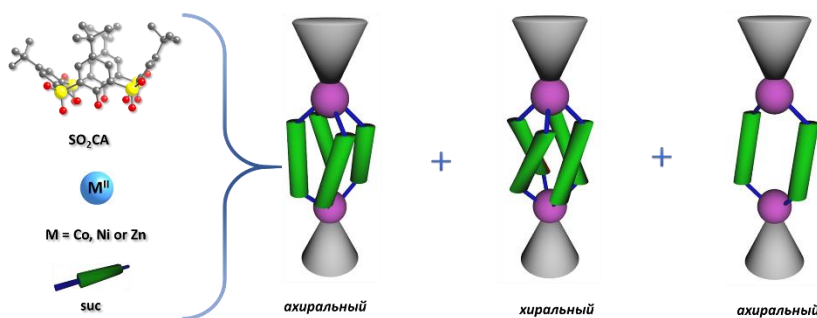
<sup>1</sup> Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008, Казань, ул. Кремлевская, 18.

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

<sup>3</sup> Национальный Исследовательский центр «Курчатовский институт», 123182, Москва, Площадь Академика Курчатова, 1.

Наноразмерные супрамолекулярные координационные клетки (SCCs) привлекают внимание исследователей за счет их широкого потенциала применения в областях биомедицины, экологии и промышленности [1-2]. Однако для целенаправленного дизайна ансамблей, получаемых самосборкой, необходим рациональный подбор соединений, а также условий синтеза, поэтому установление закономерностей образования координационных клеток является актуальной задачей современной химии.

В данной работе было изучено комплексообразование сульфонилкаликс[4]арена с катионами *d*-металлов в присутствии янтарной кислоты, выполняющей роль дикарбоксильного линкера, и установлено, что на мотив получаемых димерных супрамолекулярных структур влияют как природа катиона металла, так и условия синтеза (сольвотермальный синтез/жидкостная диффузия) [3].



**Рисунок 1.** Схематичное изображение разнообразия супрамолекулярных комплексов на основе *d*-кластеров сульфонилкаликс[4]арена и янтарной кислоты.

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

### Список литературы:

1. N. Hosono, S. Kitagawa, *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**, *24*, 628–638.

## ИНДИКАТОРНЫЕ ТЕСТ-СИСТЕМЫ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ ЦИАНИД-АНИОНОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ 1-ГИДРОКСИАНТРАХИНОНА

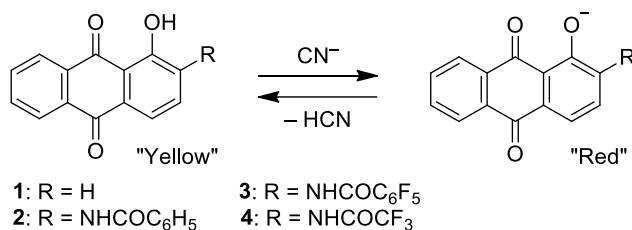
А. М. Султангараева,<sup>1</sup> Т. П. Мартьянов,<sup>2</sup> А. А. Кудреватых,<sup>1</sup> Е. Н. Ушаков,<sup>2</sup> Л. С.  
Клименко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Югорский государственный университет, 628012 Ханты-Мансийск, ул. Чехова 16.

E-mail: alin\_sultanoff@outlook.com

<sup>2</sup>ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, 142432 Черноголовка,  
пр-т Академика Семёнова 1. E-mail: martyanov.t@gmail.com

Несмотря на свою токсичность, цианиды имеют широкое применение в промышленности. Поэтому особый интерес представляет создание молекулярных сенсоров для оптического детектирования  $\text{CN}^-$  в водных и водно-органических средах. В нашей работе для этой цели были выбраны производные антрахинона ввиду простоты синтеза и дешевизны прекурсоров.



В работе синтезирован ряд производных 1-гидроксиантрахинона с амидной группой в положении 2. Показано, что эти соединения в результате взаимодействия с  $\text{CN}^-$  депротонируются с образованием глубоко окрашенной фенолятной формы [1]. Увеличение электроноакцепторной способности заместителя в положении 2 приводит к повышению кислотности гидроксильной группы, эффективности взаимодействия с цианид-анионами и понижению предела обнаружения последних. Исследованные красители проявляют высокую селективность по отношению к  $\text{CN}^-$  среди самых распространенных анионов. На их основе были изготовлены индикаторные тест-системы на бумажных подложках.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание № АААА-А19-119070790003-7).

### Список литературы:

1. Martyanov, T. P.; Kudrevatykh, A. A.; Ushakov, E. N.; Korchagin, D. V.; Sulimenkov, I. V.; Vasil'ev, S. G.; Gromov, S. P.; Klimenko, L. S. *Tetrahedron*. **2021**, 93, Article No 132312.



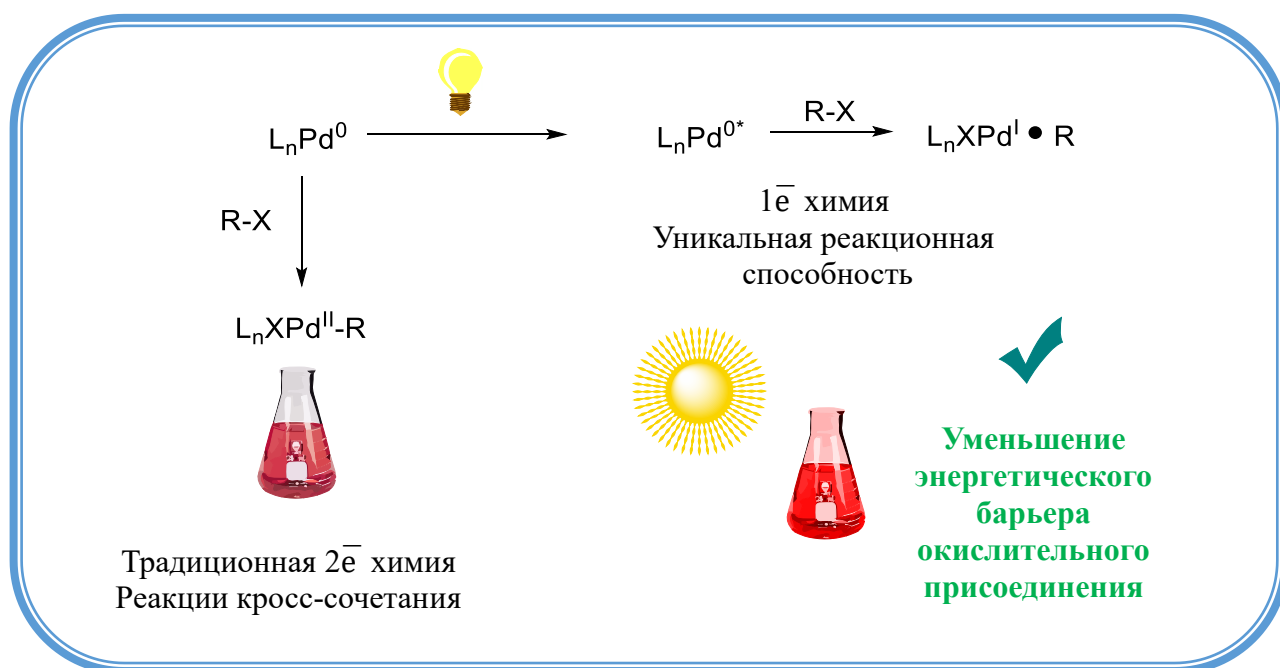
## СИНТЕЗ ФОТОАКТИВНЫХ КОМПЛЕКСОВ N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ КАРБЕНОВ

Я. И. Суржикова, В. П. Анаников

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

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

Разработка лигандов для Pd катализаторов, способных поглощать видимый свет и обеспечивать перенос энергии от лиганда к металлу, может значительно расширить применение подобных комплексов в органическом синтезе. В отличие от использования внешнего фотокатализатора объединение фотоактивного лиганда с переходным металлом в одной молекуле благоприятствует прямому переносу электрона к металлическому центру, упрощая генерацию уникальных Pd<sup>I</sup>-радикальных частиц (рис. 1). В этом сценарии комплексы палладия могут принимать на себя роль как фотокатализатора, так и катализатора на основе переходных металлов.



**Рис. 1.** Реакционная способность Pd<sup>0</sup> частиц

В настоящей работе были синтезированы комплексы, состоящие из фотоактивного блока, связывающего звена для Pd (на основе N-гетероциклического карбена), объемного заместителя и легко уходящего лиганда. Было показано, что все полученные комплексы обладают поглощением в УФ-области и люминесценцией в видимой области спектра.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Научной Школы НШ-5199.2022.1.3.

## СИНТЕЗ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА 2-ФЕНИЛ-N-(2-ФТОРБЕНЗОИЛ)-ИНДОЛ-3-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Тарасов З.А., Платонова Я.Б.

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

119991 Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет.

E-mail: werlait5@gmail.com

Нарушения ритма сердца – одно из наиболее частых и тяжелых осложнений различных сердечно-сосудистых заболеваний. Многообразие форм нарушений сердечного ритма и проводимости, их большая распространенность, опасность для жизни – основные причины, заставляющие создавать новые, более эффективные и безопасные лекарственные средства для профилактики и лечения аритмий. На сегодняшний день существует множество антиаритмических препаратов, но их использование сопряжено с рядом недостатков, например, амиодарон, обладающий отрицательным инотропным эффектом и внесердечной токсичностью.

В данной работе представлен двухстадийный метод синтеза неопisanного ранее метилового эфира 2-фенил-N-(2-фторбензоил)-индол-3-карбоновой кислоты из коммерчески доступного 2-йоданилина.

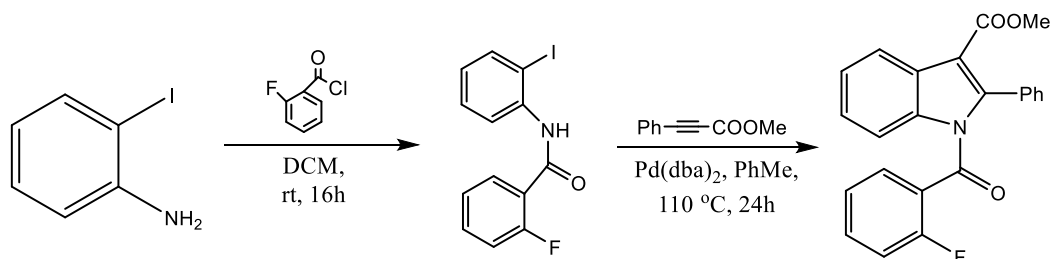


Схема 1. Синтез 2-фенил-N-(2-фторбензоил)-индол-3-карбоновой кислоты.

Первая стадия представляла собой ацилирование 2-йоданилина 2-фторбензоилхлоридом. Вторая стадия представляла собой реакцию Ларока 2-йодфенил-2-фторбензамида с метиловым эфиром 3-фенилпропиоловой кислоты. В качестве катализатора для данного процесса был выбран Pd(dba)<sub>2</sub>, что позволило добиться высокого выхода целевого соединения (71%).

Полученные соединения были охарактеризованы физико-химическими методами: <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, 2D COSY ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия высокого разрешения.

## ЭФФЕКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗ РЕАКЦИИ ФОСФИНОКСИДА С ТЕРМИНАЛЬНЫМИ АЦЕТИЛЕНАМИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОЧАСТИЦ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

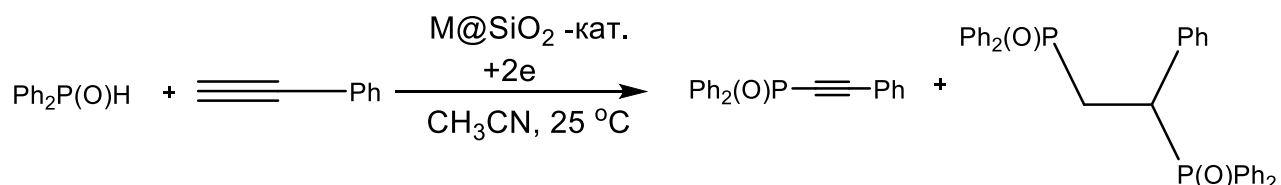
М.В. Тарасов, О.Д. Бочкова, Т.В. Грязнова, А.Р. Мустафина, Ю.Г. Будникова

*Институт органической и физической химии им А.Е.Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, Казань, Россия 420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8. E-mail: t.maxim1618@gmail.com*


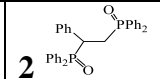
Целью работы являлось установление закономерностей протекания реакций фосфорилирования терминальных ароматических ацетиленов дифенилфосфиноксидом в электровосстановительных условиях с использованием в качестве катализатора силикатных наночастиц (SNs), содержащих один или два иона 3d-металлов. Использование этих катализаторов ведет к эффективному процессу кросс-сочетания между исходными реагентами.

Наночастицы катализаторов проанализированы комплексом физико-химических методов и использованы для фосфорилирования ацетиленов дифенилфосфиноксидом в электровосстановительных условиях в CH<sub>3</sub>CN, было показано влияние природы частиц на соотношение выходов продуктов.

Схема 1. Электрокаталитическое С-Н/Н сочетание дифенилфосфиноксида и фенилацетилена.



**Таблица 1.** Потенциалы восстановления нанокатализаторов (модифицированный стеклоуглеродный электрод) и соответствующие продукты сочетания Ph<sub>2</sub>P(O)H и фенилацетилена (1:1), 2F, CH<sub>3</sub>CN, Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>.

N	Катализатор	$-E_p^{\text{red}}, \text{V}$	Продукты, выход по <sup>31</sup> P	
			<b>1</b> 	<b>2</b> 
1	Co <sup>III</sup> (bpy) <sub>3</sub> -SN <sub>50</sub>	-0.17, -1.37, -1.89	100*	0
2	Co <sup>III</sup> (bpy) <sub>3</sub> -SN <sub>50</sub> -Cu <sup>II</sup>	-0.9 <sup>small</sup> , -1.41 <sup>main</sup> , -2.35	80*	20
3	Co <sup>II</sup> -SN <sub>50</sub> -Cu <sup>II</sup>	-1.37, -2.56	85	15
4	SN <sub>50</sub> -Cu <sup>II</sup>	-1.23, -2.08	100	0
5	SN <sub>120</sub> -Cu <sup>II</sup>	-1.23, -2.08	76	24
6	SN <sub>50</sub> -Fe <sup>III</sup>	-1.85	100	0
7	Co <sup>III</sup> (bpy) <sub>3</sub> -SN <sub>50</sub> -Fe <sup>III</sup>	-0.88 <sup>small</sup> , -1.45 <sup>main</sup> , -2.51	80	20

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 22-13-00017)

## МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИЛАКТИДА МЕЗО-АРИЛЗАМЕЩЕННЫМИ ПОРФИРИНАМИ

В.Ю. Терлеева<sup>1</sup>, Ю.В. Тертышная<sup>2</sup>, К.А. Жданова<sup>1</sup>

*Российский технологический университет – МИРЭА*

*119454 Москва, проспект Вернадского, 78*

*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН*

*119334 Москва, ул. Косыгина. 4.*

В настоящее время благодаря своим уникальным свойствам полимер-порфириновые системы изучаются во многих странах. Такие системы имеют большой потенциал в области медицинской диагностики и терапии. Например, исследован процесс иммобилизации 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина, а также его марганцевого и цинкового комплекса на поверхности полипропилена, модифицированной плазменной обработкой. Показано, что молекулы порфирина и его металлокомплексы проявляют активность в отношении фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода в газовую фазу.

Следует отметить, что применение незамещенных порфиринов зачастую ограничивается их низкой растворимостью, что приводит к образованию неупорядоченных агрегатов в органических или водных растворах, значительно ухудшая оптические свойства данных систем. Функционализация макроцикла высшими алкильными заместителями рассматривается как один из эффективных способов предотвращения агрегации в органических средах. Введение порфиринов с высшими алкильными заместителями в полилактид позволит создать материал с бактерицидным эффектом, в результате чего можно получить эффективные, экологически безопасные и биосовместимые средства дезинфекции и гигиены в отношении микроорганизмов.

В данной работе методом физической абсорбции 5,10,15,20-тетракис(4-*n*-гексилорифенил)порфирин и 5,10,15,20-тетракис(4-*n*-гексадецилорифенил)порфирин были иммобилизованы в матрицу полилактида. Определено, что полученные порфирины находятся в матрице полилактида в виде субмикровключений. На УФ-спектрах поглощения (видимая область) для всех образцов порфиринов наблюдаются полосы 400, 420 и 440 нм, соответствующие *H*-агрегатам порфириновых соединений. Методом электронного парамагнитного резонанса показано увеличение времени корреляции зонда в образцах композиционного материала по сравнению с чистым полилактидом. Исследование теплофизических характеристик показало снижение температуры плавления полилактида на 3-4°C и его степени кристалличности на 4-7 % в зависимости от типа мезо-арилзамещенного порфирина.

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ БЕНЗИЛАМИНАТНЫХ *CN*-ПАЛЛАДАЦИКЛОВ В РЕАКЦИИ СУЗУКИ-МИЯУРА

Тимеркаева М.П.<sup>1,2</sup>, Горунова О.Н.<sup>2</sup>, Кочетков К.А.<sup>1,2</sup>, Дунина В.В.<sup>3</sup>

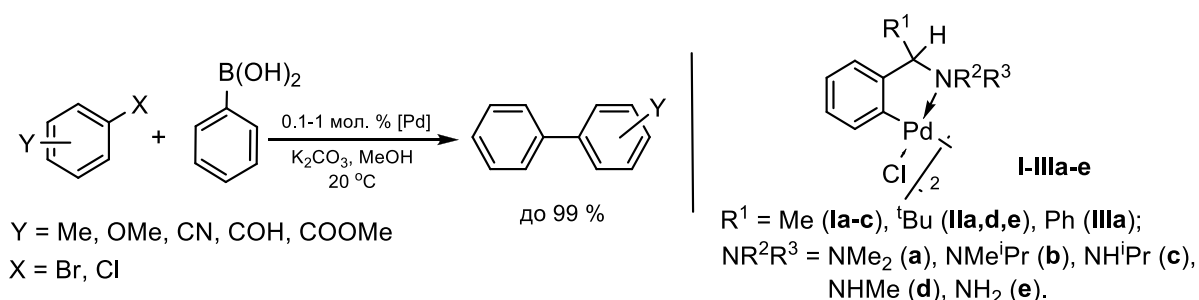
<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
125047 Москва, Миусская площадь 9. E-mail: [rculakowa@yandex.ru](mailto:rculakowa@yandex.ru)

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,  
119334 Москва, ул. Вавилова 28, стр. 1.

<sup>3</sup>Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва,  
Ленинские горы 1, ГСП-2.

Реакции кросс-сочетания в общем, и реакция Сузуки-Мияура, в частности, являются одними из наиболее популярных методов образования С–С связи и играют огромную роль в органическом синтезе. Циклопалладированные комплексы (ЦПК) высокой термической, окислительной и гидролитической стабильности известны как эффективные катализаторы как ахиральных, так и энантиоселективных реакций. При всем структурном разнообразии палладациклов, используемых для катализа реакции Сузуки-Мияура, бензиламинатные *CN*-палладациклы практически не применялись в этом процессе.

Цель работы – исследование каталитической активности серии бензиламинатных *CN*-палладациклов в реакции Сузуки-Мияура, а также оценка влияния структурных особенностей комплексов на их каталитическую активность. В качестве модельных (пре)катализаторов была выбрана серия рацемических димерных ЦПК **I-III**, отличающихся природой аминогруппы, а также объемом заместителя при α-атоме углерода:



В реакции кросс-сочетания арилбромидов с фенолборной кислотой, катализируемой ЦПК **I-III**, целевые биарилы образуются с выходами до 99 % при комнатной температуре. На примере реакции *para*-броманизола с фенолборной кислотой показано, что ЦПК **IIe** и **IIIa**, содержащие объемистый заместитель при α-атоме углерода, наиболее активны. Использование 1 мол. % катализатора **IIIa** позволяет ввести в реакцию кросс-сочетания даже малореакционноспособные арилхлориды с удовлетворительными выходами биариллов.

## СОЛЬВАТОХРОМНЫЙ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЙ КАРКАС НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ МОЛЕКУЛ ДМФА

М. В. Тимофеева, С. А. Шипиловских

*Национальный исследовательский университет ИТМО*

*191002 Санкт-Петербург, ул. Ломоносова 9. E-mail: maria.timofeeva@metalab.ifmo.ru*

Обнаружение токсичных летучих органических соединений с высокой чувствительностью и селективностью является актуальной задачей, поскольку большинство токсичных веществ не имеют запаха и цвета и их высокую концентрацию трудно контролировать без определённых детекторов [1]. Для решения этой проблемы разрабатывают сенсорные материалы, которые при контакте с аналитом демонстрировали бы специфические и обнаруживаемые свойства (изменение показателя преломления, окислительно-восстановительного потенциала, импеданса, спектра люминесценции и другие).

Пористые металлоорганические каркасы (МОК), состоящие из ионов металлов в качестве узлов и органических лигандов в качестве линкеров, привлекли значительное внимание к созданию пространств нанометрового размера и их потенциальному применению в датчиках, разделении, газовой промышленности. В настоящее время на их основе разработаны несколько сенсорных датчиков, детектирующие токсичные вещества посредством сольватохромного отклика, однако баланс между их долговечностью, выносливостью и временем отклика требует дальнейшего улучшения [2].

В данной работе был изготовлен металлоорганический каркас на основе трехъядерных центров кобальта и карбоксильных лигандов  $[\text{Co}_3(1,3,5\text{-BTC})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$  ( $\text{H}_3\text{BTC} = 1,3,5\text{-бензолтрикарбоновая кислота}$ ), поры которого заполнены диметилформамидом и молекулами воды. Выявлено, что удаление/замещение молекул-гостей приводит к мгновенному (до 0,1 с) и хорошо воспроизводимому (более 50 циклов) изменению цвета (от розового до фиолетового) монокристаллов и порошков МОК в условиях окружающей среды и при повышенной температуре. Порошковая рентгеновская дифракция *in situ*, спектроскопия комбинационного рассеяния и оптическая спектроскопия, а также численное моделирование подтверждают высоковоспроизводимый и быстрый цветовой эффект, связанный с конкурентным взаимодействием «хозяин-гость», что прокладывает путь к разработке эффективного химико-оптического датчика на основе MOF.

### Список литературы:

1. Le Bras, J., & Muzart, J. *Molecules*. **2018**, 23(8), 1939.
2. Kreno L. E. et al. *Chemical reviews*. **2012**, 112 (2), 1105-1125

## **АЭРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА**

Э.А. Труфанова, С.Ю. Котцов

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН 119991 Москва,*

*Ленинский просп. 31. E-mail: evelinatrufanova@yandex.ru*

Аэрогели представляют собой класс твердых материалов с отличными текстурными свойствами: высокой удельной поверхностью, пористостью и объемом пор, за что высоко ценятся в качестве сорбционных сред. В настоящее время особый интерес представляет получение композитов хитозана с наночастицами серебра (AgNPs), благодаря высокому химическому сродству аминогрупп биополимера к серебру. Тем не менее, в литературе практически отсутствуют данные о получении эффективных субстратов для спектроскопии ГКР на основе аэрогелей хитозана, модифицированного наночастицами благородных металлов.

В данной работе была разработана методика получения ГКР-активных неорганогорганических композитных материалов на основе аэрогелей хитозана, модифицированного AgNPs. Использование глутарового альдегида в качестве гелирующего агента обеспечило одновременно химическую сшивку полимерных нановолокон хитозана и восстановление серебра в порах композитов.

Морфологию и микроструктуру аэрогелей исследовали методом растровой электронной микроскопии. Дифрактограммы порошков полученных образцов содержали только рефлексы кубической модификации серебра, а размер AgNPs составил ~ 10 нм. Образование AgNPs в порах аэрогелей сопровождалось увеличением скелетной плотности и кратным ростом удельной поверхности образцов. Наличие плазмонного резонанса подтверждено данными УФ-видимой спектроскопии диффузного отражения. Полученные аэрогели на основе хитозана, модифицированного AgNPs, оказались эффективными субстратами для спектроскопии ГКР, позволяя проводить обнаружение аналита родамина 6G при низких концентрациях.

## СИНТЕЗ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ГИДРАЗОНОВ НА ОСНОВЕ АЦЕТИЛПРОИЗВОДНЫХ КУМАРИНА И [1,3,5]-БЕНЗО[g]ОКСАДИАЗОЦИНА

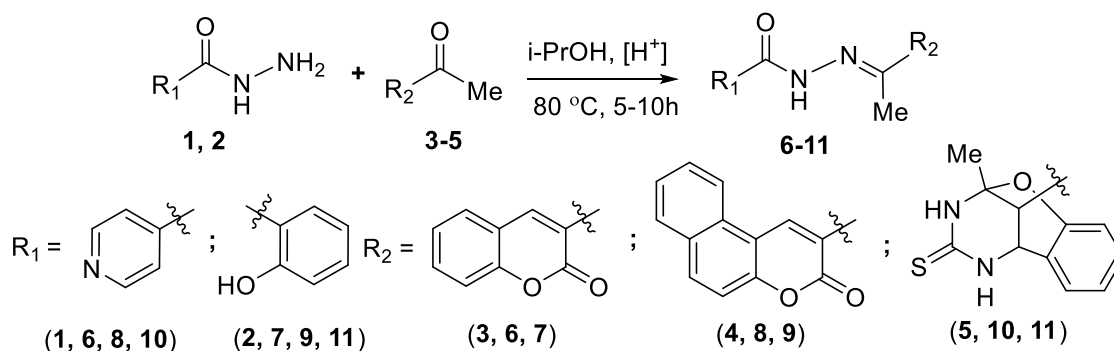
Д. М. Тургуналиева, Д. С. Дилбарян, А. С. Васильченко, И. В. Кулаков

*Тюменский государственный университет*

625003, Россия, Тюмень, ул. Переконская, 15а, E-mail: d.m.turgunaliyeva@utmn.ru

Сочетание в одной молекуле двух и более фармакофорных групп повышает вероятность проявления синтезируемым веществом не только высокой биологической активности, но и появлением нового терапевтического потенциала. Поэтому введение фармакофорных группировок, например, ацетилпроизводных кумарина **3, 4** и бензоксадиазоцина **5** [1] в структуру выбранных нами гидразидов изоникотиновой и салициловой кислот **1, 2** может привести к усилению их биологической активности.

Синтез гидразонов проводили по схеме:



Полученные гидразоны **6-11** представляют собой желтоватые кристаллические вещества, труднорастворимые в обычных органических растворителях.

С учетом известных данных о потенциальной антибактериальной активности производных гидразонов нами были проведены биологические испытания соединений **6-11**. Оценка антимикробной активности синтезированных образцов проводилась методом диффузии в агар с использованием следующих штаммов микроорганизмов: *Staphylococcus aureus*, *Pectobacterium carotovorum* – (антибактериальная активность), *Candida albicans* – (антифунгальная активность). Наибольшую антимикробную активность в отношении *Staphylococcus aureus* проявляет соединение **8** при концентрации 10 мг/мл. Соединения **9** и **11** демонстрировали слабый бактериостатический эффект. Невысокий бактериостатический эффект в отношении *Pectobacterium carotovorum* и *Candida albicans* демонстрирует соединение **8** при концентрации 10 мг/мл.

### Список литературы:

1. Kulakov, I.; Talipov, S.; Shulgau, Z.; Seilkhanov, T. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2014**, *50*, 1477.



## СИНТЕЗ КИСЛОРОДОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ ИССЛЕДОВАНИЕ В КАЧЕСТВЕ ОКТАНОПОВЫШАЮЩИХ ДОБАВОК: МОНО-ТРЕТ-БУТИЛОВЫЙ ЭФИР ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЯ

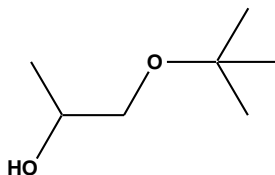
Е. В. Тюрина, С. С. Красноштанова, Т. И. Столоногова, Е. А. Чернышева

*РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина*

*119991 Москва, Ленинский просп. 65. E-mail: lenat1996@mail.ru*

В связи с ужесточением требований к качеству современных автомобильных бензинов в настоящее время наблюдается тенденция расширения базы кислородосодержащих добавок, позволяющих улучшать октановые характеристики топлив и снижать токсичность выбросов при их эксплуатации.

В представленной работе предлагается способ синтеза моно-*трет*-бутилового эфира пропиленгликоля (ТБПГ) и исследование его в качестве октаноповышающей добавки к автомобильным бензинам.



Исходным сырьем для получения данной присадки является *трет*-бутиловый спирт и пропиленгликоль. В присутствии серной кислоты смесь перемешивали при нагревании до 55-60 °С на водяной бане в течение 36 ч. Далее в смесь комнатной температуры вводили 10 %-й водный раствор едкого натра для нейтрализации кислоты. *Трет*-бутанол и образовавшуюся в реакции воду удаляли на ротационном испарителе, остаток разделяли атмосферной ректификацией с использованием лабораторной насадочной колонки и выделением целевой фракции. По данным ГЖХ фракция содержала 94,2 % целевых моно-*трет*-бутиловых эфиров пропиленгликоля.

Исследование влияния ТБПГ на автомобильные бензины проводилось с использованием модельной бензиновой смеси, в состав которой были вовлечены бензины атмосферно-вакуумной перегонки, каталитического риформинга, алкилирования, изомеризации, каталитического крекинга.

Результаты исследования показали, что ТБПГ является эффективной октаноповышающей добавкой, так как повышение концентрации ТБПГ в базовом бензине сопровождалось ростом октановых чисел по исследовательскому (2,8 п) и моторному (2,5 п) методу.

## ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ АМИНИРОВАНИЕ В СИНТЕЗЕ АЗА-МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ BODIPY

Уваров Д.Ю.<sup>1</sup>, Волкова Ю.А.<sup>1</sup>, Гозе К.<sup>2</sup>, Денат Ф.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт Органической Химии им. Н. Д. Зелинского РАН,

119334, Москва, Ленинский проспект, 47

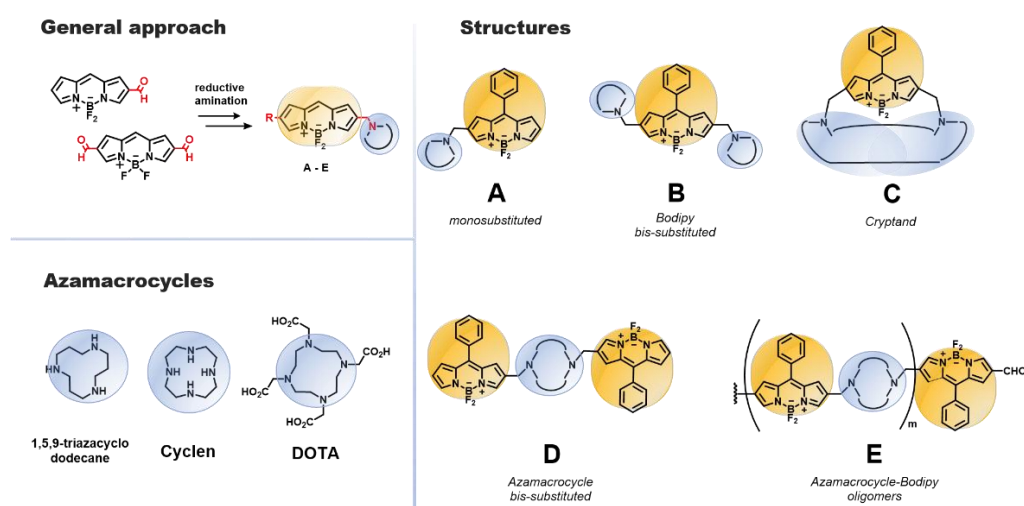
<sup>2</sup>Институт молекулярной химии Университета Бургундии,

9 Avenue Alain Savary 21000 Dijon – France

E-mail: [denis00uvarov@gmail.com](mailto:denis00uvarov@gmail.com)

Актуальным направлением современной органической химии является разработка общих синтетических подходов к красителям 4,4-дифтор-4-бор-3а,4а-диаза-5-индаценового (BODIPY) ряда [1]. Важным фактором, определяющим перспективность использования BODIPY в различных сферах деятельности человека, является возможность контроля над флуоресцентными свойствами красителя за счет модификации рецепторными группами структурно значимых положений флуоресцентного ядра. В частности, BODIPY направленно функционализированные аза-макроциклическими остатками находят широкое применение в материальной химии и медицине [2].

В настоящей работе аза-макроциклические производные BODIPY впервые синтезированы реакцией восстановительного аминирования из 2-моно и 2,6-бисформил-BODIPY. Показано, что данный подход эффективен для получения линейных, димерных и олигомерных структур на основе циклена. Синтезированные соединения были исследованы методами УФ- и флуоресцентной спектроскопии.



### Список литературы:

1. Wu, D., Sedgwick, A.C., Gunnlaugsson, T., Akkaya, E.U., Yoon, J. & James, T.D, *Chem. Soc. Rev.*, **2017**,46(23), 7105-7123.
2. Timmons, J. C. & Hubin T. J., *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, 254(15-16), 1661-1685.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ АРИЛИРОВАНИЕ (БЕНЗО)ПИРИМИДИНОВ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

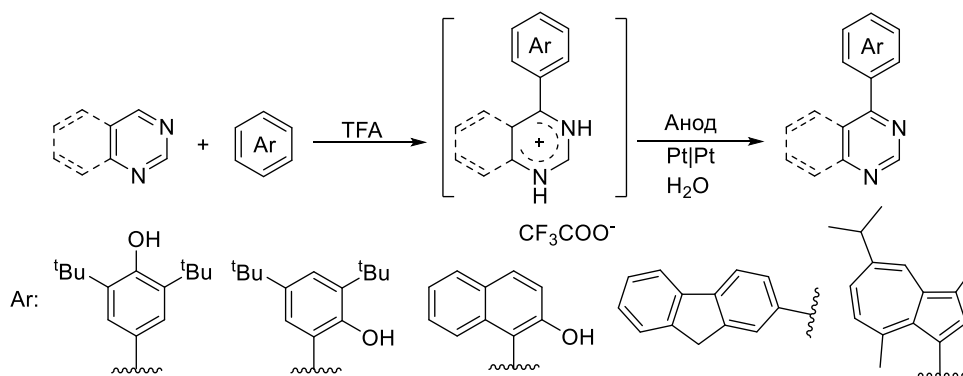
А.Ф. Углова<sup>1,2</sup>, А.В. Щепочкин<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского, УрО РАН, 620990, Россия,  
г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/Академическая 20/22;

<sup>2</sup>Уральский Федеральный Университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,  
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19. E-mail: [uglovaanna1998@yandex.ru](mailto:uglovaanna1998@yandex.ru)

Производные пиримидинов и хиनाзолинов представляют собой обширный класс соединений, которые применяются как в создании устройств органической электроники, так и фармацевтических субстанций [1, 2, 3]. Хорошо известно, что такие диазины способны вступать в реакции С-Н функционализации с образованием интермедиатов, стабилизированных анионами органических и минеральных кислот [4].

Для ароматизации таких интермедиатов нами был разработан способ их электрохимического окисления в воде, что является отличной альтернативой классическим методам окисления, ввиду своей экологичности и доступности расходных материалов. Анодное окисление проводилось в неразделенной ячейке на платиновых электродах в гетерофазной системе вода-диэтиловый эфир. Данный подход позволил получить продукты электрохимической ароматизации с выходами более 90%.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 19-29-08037.

### Список литературы:

1. Alsibae A.M.; Al-Yousef H.M. *Molecules*. **2023**, 28(3), 978.
2. Kumar A.; Singh A. K.; Singh H.; Vijayan V.; Kumar D. et al. *Pharmaceuticals*. **2023**, 16(2), 299.
3. G. N. Lipunova; E. V. Nosova; V. N. Charushin; O. N. Chupakhin. *Curr. Org. Synth.* **2018**, 15, 1-16.
4. Verbitskiy E.V.; Cheprakova E.M.; Slepukhin P.A.; Kodess M.I.; Ezhikova M.A. et al. *Tetrahedron*. **2012**, 68(27-28). 5445.

**ПРИМЕНЕНИЕ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТО-МАСС-  
СПЕКТРОМЕТРИИ В РЕЖИМЕ НЕНАПРАВЛЕННОГО  
СКРИНИНГОВОГО АНАЛИЗА И АЛГОРИТМОВ МНОГОМЕРНОЙ  
ОБРАБОТКОЙ ДАННЫХ ПРИ ОПТИМИЗАЦИИ СТАДИЙ  
ПОЛУЧЕНИЯ О-ПРОПИЛОКСИМ-N-  
ПРОПОКСИСИБАКТЕРИОПУРПУРИНИМИДА**

М.Н. Усачёв, Н.В. Суворов, П.В. Островерхов, Е.С.Нерябова, Ю.А. Ефимова, М.А. Грин

*Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова*

*119571, Москва, проспект Вернадского, д. 86, [usachyov@mirea.ru](mailto:usachyov@mirea.ru)*

Высокоэффективная жидкостная хромато-масс-спектрометрия высокого разрешения (ВЭЖХ-МС ВР) является незаменимым инструментом идентификации продуктов химического синтеза. В работе продемонстрирована возможность применения ненаправленного скринингового анализа методом ВЭЖХ-МС ВР в комбинации с алгоритмами многомерной обработки данных для оптимизации технологии получения О-пропилоксим-N-пропоксисибактериопурпуринимид (дипропокси-БПИ) из бактериохлорофилла пурпурной бактерии *Rhodobacter capsulatus* [1].

Для оптимизации технологии получения дипропокси-БПИ разработана ВЭЖХ-МС ВР методика ненаправленного скринингового анализа компонентов экстрактов биомассы *Rhodobacter capsulatus* и подобраны алгоритмы многомерной обработки масс-хроматограмм полученных экстрактов.

В результате проведённого исследования установлены основные компоненты экстрактов *Rhodobacter capsulatus*, оптимизированы условия извлечения бактериохлорофилла из биомассы, повышена чистота синтезируемого дипропокси-БПИ, а также впервые идентифицирован побочный продукт реакции О-пропилоксим-N-пропоксисипурпуринимид, который отличается от дипропокси-БПИ наличием двойной связи в пиррольном кольце В (положения 7-8).

Работа выполнена при реализации в РТУ МИРЭА программы стратегического академического лидерства «Программы Приоритет 2030» - «Радиофармпрепараты 2023» и при финансовой поддержке гранта РФФИ № 21-13-00078.

**Список литературы:**

1. Патент РФ №2521327. Чиссов В.И., Якубовская Р.И., Миронов А.Ф., Грин М.А., Плотникова Е.А., Морозова Н.Б., Цыганков А.А. от 27.06.2014, бюлл. № 18.

## НОВЫЕ ФОСФОР(V)-ЗАМЕЩЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ СТЕРОИДОВ

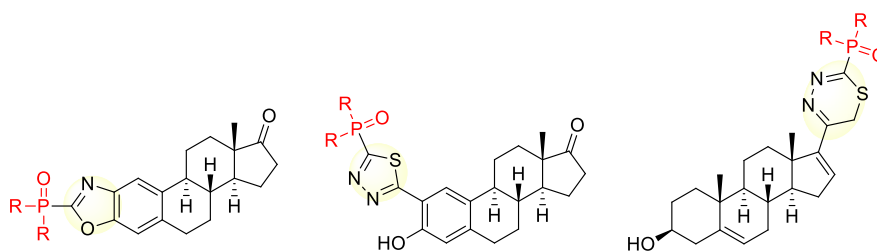
М.Д. Волченко, С.Д. Усова, Ю.А. Сидунец, А.В. Комков, Ю.А. Волкова, И.В. Заварзин

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

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

Актуальным направлением в химии стероидов является получение их гетероциклических производных - перспективных высокоселективных противораковых агентов [1]. Несмотря на широкий спектр известных на настоящий момент гетеростероидов, фактически неизученными являются гетероциклические стероидные производные функционализированные фосфорными остатками.

В настоящей работе впервые направленным синтезом с использованием предложенной нами ранее методологий [2] были получены стероидные фосфор(V)-замещенные оксазолы, 1,3,4-тиазолы и 1,3,4-тиадиазины. Аннелированные по кольцу А оксазольные производные эстранового ряда были синтезированы гетероциклизацией 2-аминоэстрона с  $\alpha$ -хлорметилфосфонатами в условиях реакции Вильгеродта-Киндлера. Конденсацией тиогидразидов фосфорилмуравьиной кислоты со стероидами, модифицированными альдегидными остатками, в окислительных условиях были получены 2-фосфор(V)-замещенные 1,3,4-тиазольные производные связанного строения. Кроме того, в ходе изучения реакционной способности 21-бромандрост-5,16-диена в отношении тиогидразидов фосфорилмуравьиной кислоты были синтезированы стероидные 2-фосфор(V)-замещенные 1,3,4-тиадиазины.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ в рамках научного проекта № 22-13-00161.

### Список литературы:

1. K. Sharma, H. Kumar, Priyanka. *Steroids* **2023**, *191*, 109171. (b) M. A. Tantawy, M. S. Nafie, G. A. Elmegeed, I. A. I. Ali. *Bioorg. Chem.* **2017**, *73*, 128.
2. (a) M. Kozlov, A. Kozlov, A. Komkov, K. Lyssenko, I. Zavarzin, Y. Volkova. *Adv. Synth. Catal.* **2019**, *361*, 2904. (b) M. Kozlov, A. Komkov, T. Losev, A. Tyurin, A. Dmitrenok, I. Zavarzin, Y. Volkova. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 11533.

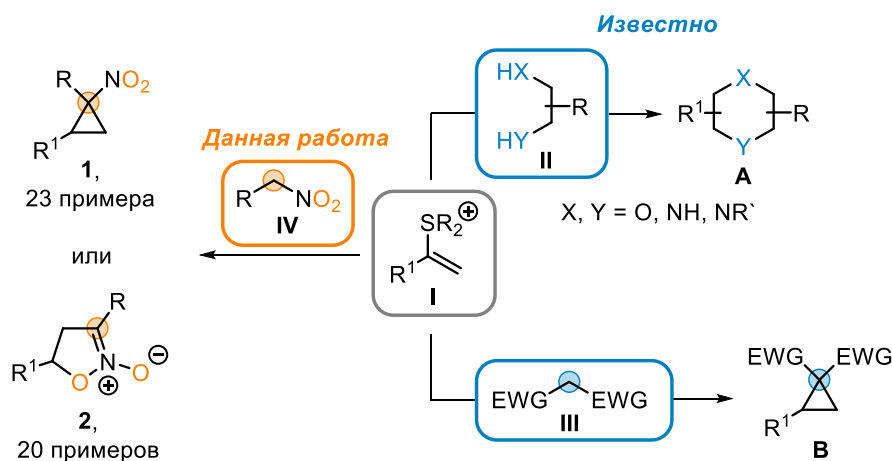
## РАЗЛИЧНАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ В РЕАКЦИЯХ АННЕЛИРОВАНИЯ С ВИНИЛ- СУЛЬФОНИЕВЫМИ СОЛЯМИ

П. Ю. Ушаков, С. Л. Иоффе, А. А. Таболин

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

*119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: iу09@ioc.ac.ru*

Винилсульфониевые соли **I** нашли широкое применение в современной органической химии как удобные строительные блоки в синтезе гетероциклических и карбоциклических соединений.<sup>[1]</sup> Использование бифункциональных нуклеофилов **II**, таких как диолы, диамины или аминокспирты и так далее, позволяет получать различные гетероциклы с двумя гетероатомами **A**. С другой стороны, 1,1-биснуклеофилы **III**, такие как 1,3-дикарбонильные соединения, цианоацетаты и их производные, приводят к полизамещенным циклопропанам **B**. Однако, использование субстратов, имеющих одну акцепторную группу, таких как алифатические нитросоединения **IV**, в данных превращениях практически не изучено.



В данной работе мы впервые предлагаем селективный метод аннелирования с участием алифатических нитросоединений **IV**, основанный на их взаимодействии с предшественниками винил сульфониевых солей и избытком основания. Предложенный нами подход позволяет управлять направлением процесса и селективно получать нитроциклопропаны **1** и изоксазолин *N*-оксиды **2** путем варьирования условий реакции, а именно растворителя и основания.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 22-23-00289.

1. Mondal, M.; Chen, S.; Kerrigan, N.J., *Molecules*, **2018**, 23, 738

## НОВЫЕ ДЕНДРИМЕРЫ ГАЛЛОВОЙ КИСЛОТЫ С МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМ ЯДРОМ (ТИА)КАЛИКС[4]АРЕНА

А. М. Фатыхова<sup>1</sup>, В. А. Бурилов<sup>1</sup>, С. Е. Соловьева<sup>1,2</sup>, И. С. Антипин<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет,

химический институт им. А.М. Бутлерова, 420008 Казань, Лобачевского, 29/1

<sup>2</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский

научный центр РАН, 420088 Казань, Академика Арбузова, 8

E-mail: aigulfatykhova@gmail.com

Разработка дендримеров в 20-м веке внесла огромный вклад в развитие химии. Разветвленная молекула с идеальной структурой и низкой полидисперсностью привлекает внимание исследователей. Такой интерес вызван чрезвычайным разнообразием применений дендримерных молекул. Так благодаря инкапсуляции гидрофобных соединений дендримеры могут выступать в качестве носителей для доставки лекарственных препаратов. Особый же интерес вызывает применение дендримерных каркасов в металлокомплексном катализе.

В данной работе представлена синтетическая стратегия получения нового дендрона I поколения (**4**) с азидной фокальной точкой и его дальнейшее введение в (тия)каликс[4]ареновые ядра (**5-7**) с использованием конвергентного метода. Таким образом, впервые были получены дендример-(тия)каликс[4]арены (**9-11**) с выходами 60-89% (рис. 1). Структуры всех соединений были подтверждены комплексом современных физико-химических методов (ЯМР (<sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C), ИК, масс-спектрометрия высокого разрешения ИЭР).

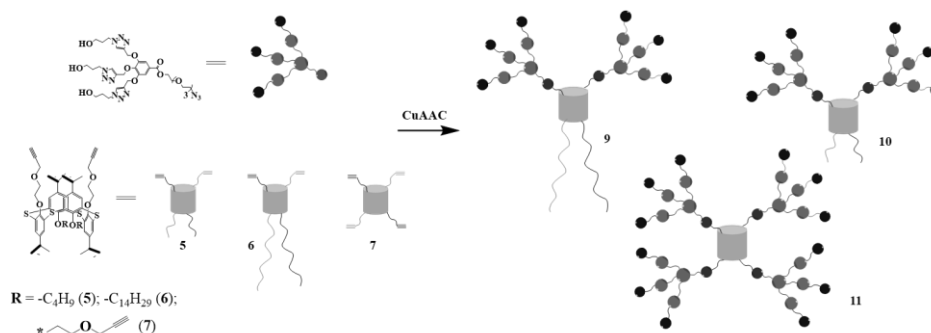


Рис. 4. Схема синтеза

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-13-00304

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ ОКСИМОВ С ОБРАЗОВАНИЕМ ИЗОКСАЗОЛИНОВ

У.В. Федорова<sup>1,2</sup>, С.А. Кобзева<sup>2</sup>, С.А. Павельев<sup>1</sup>, А.О. Терентьев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,

119991, г. Москва, Ленинский проспект д. 47

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,

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

E-mail: uliana.fedorova.2000@mail.ru

Химия гетероциклических соединений является одной из фундаментальных областей современного органического синтеза. Особое место занимают азотсодержащие гетероциклические соединения благодаря их широкому распространению в фармацевтической, сельскохозяйственной и промышленной химии. По этой причине создание новых подходов к синтезу *N*-гетероциклических соединений является актуальной задачей.

Изоксазолины являются привилегированным классом *N*-гетероциклических соединений. Они выступают важными полупродуктами для органического синтеза, а также широко используются в качестве антибактериальных агентов, инсектицидов и акарицидов [1].

В настоящее время препаративная органическая электрохимия является одной из наиболее быстроразвивающейся областей современной органической химии. В последние годы среди всего разнообразия направлений органической электрохимии электросинтез *N*-гетероциклических соединений получает постоянно растущий интерес [2].

В настоящей работе исследована внутримолекулярная электрохимическая циклизация оксимов с образованием изоксазолинов. Реакция проводится в простой неразделенной электрохимической ячейке. Обнаруженный процесс не требует использования сторонних окислителей, которые зачастую необходимы при проведении подобных превращений.

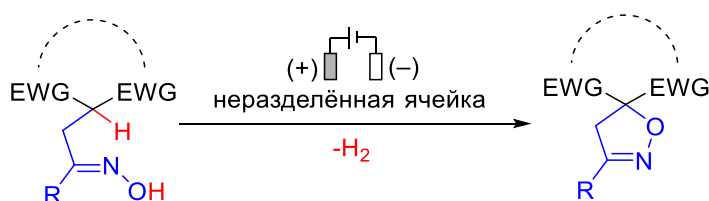


Схема 1. Реакция электрохимической внутримолекулярной циклизации

### Список литературы:

1. Kaur K., Kumar V., Sharma A. K., Gupta G. K., *Eur. J. Med. Chem.* **2014**, 77 (22), 121-133.
2. Listratova A. V., Sbei N., Voskressensky L. G., *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 14, 2012–2027.



# НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА МЕЗОИОННЫХ 1,2,3-ТРИАЗОЛ-1-ИМИНОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ОКИСЛЕНИЕМ БИСГИДРАЗОНОВ

М. А. Феоктистов<sup>а,б</sup>, А. Д. Шуваев<sup>а,б</sup>, Л. Л. Ферштат<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,  
119991, Москва, Ленинский просп. 47.

<sup>б</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, химический факультет.

E-mail: [feok.mat@gmail.com](mailto:feok.mat@gmail.com)

Электрохимическое окисление представляет собой перспективную альтернативу традиционным химическим реагентам за счет высокой селективности, атомной экономичности и минимального количества производимых химических отходов. Внутримолекулярная окислительная циклизация путем прямого окисления связи N-N является распространенным методом синтеза азотсодержащих гетероциклических соединений, однако её проведение часто сопровождается протеканием побочных процессов. Правильный выбор параметров электрохимической ячейки (электроды, растворитель, электролит, сила тока и др) позволяет контролировать ход протекания реакции.

В данной работе показана возможность селективного электрохимического окисления бисгидразонов с выходами до 90% и минимальным воздействием на окружающую среду за счет отказа от использования токсичных окислителей на основе соединений переходных металлов. Был получен ряд новых мезоионных 1,2,3-триазол-1-иминов, являющихся ценными субстратами для получения 1,2,3,5-тетразинов – перспективных материалов для органической электроники и высокоэнергетической химии.



EWG = NO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>Me  
R = COHetAr, COAr, Ts, voc

- Высокие выходы (80-90%)
- Высокая селективность
- Без переходных металлов
- Мягкие условия реакции

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

## СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПЛЕКСОВ Pt(II) И Pd(II) С НУКЛЕИНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

В. А. Феоктистова<sup>1</sup>, М. В. Немеш<sup>1</sup>, П. А. Булатова<sup>1</sup>, А. Ю. Плеханов<sup>2</sup>, М. В. Пузык<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена

191186, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки. 48. E-mail: [vik.feok.108@mail.ru](mailto:vik.feok.108@mail.ru)

<sup>2</sup>Научно-исследовательский институт гриппа им. А.А. Смородинцева,

197022, Санкт-Петербург, улица Проф. Попова, 15/17.

Согласно сведениям ВОЗ рак – это одна из ведущих причин смерти в мире. Однако, при своевременном выявлении многие виды рака излечимы. Поэтому поиск новых препаратов для химиотерапии является актуальной задачей. В химиотерапии по механизму действия на ДНК цитотоксиканты разделяют нескольких типов, в том числе – ковалентносвязывающиеся и интеркалирующие. Для интеркаляции в ДНК комплексы должны обладают рядом свойств: водорастворимые, катионные, плоскоквадратные. В качестве эталона мы выбрали [PtEnVpy]Cl<sub>2</sub> комплекс, интеркаляционная способность которого была доказана множеством различных методов [1]. Для исследования интеркаляции нами разработана методика спектрофотометрического титрования растворов комплексов растворами ДНК и РНК. Объектами исследования были нами синтезированные комплексы [PtEnCou]ClO<sub>4</sub>, [PtEnVpy]Cl<sub>2</sub>, [PdEnNR]OAc, [PdEnMpqс]ClO<sub>4</sub> (где En – этилендиамин, Vpy - 2,2'-бипиридил, Cou – кумарин-6, NR – нильский красный, Mpqс – метиловый эфир цинхофена). Нуклеиновые кислоты: ДНК из тимуса теленка и ДНК плазмиды рJET 1.2, РНК из дрожжей.

Спектрально была установлена интеркаляция всех выбранных комплексов в ДНК по наличию изобестических точек и снижению оптической плотности в области более 300 нм. При избыточной концентрации ДНК в растворе комплекса изобестические точки исчезают [2]. Однако при замене двуцепочечной нуклеиновой кислоты ДНК на одноцепочечную РНК факта интеркаляции не обнаружено. Дополнительно интеркаляция комплексов в ДНК плазмиды была подтверждена методом гель-электрофореза. Более детально результаты исследования будут представлены на конференции.

Работа выполнена в рамках государственного задания при финансовой поддержке Минпросвещения России (проект № VRFY-2023-0005).

### Список литературы:

1. Lee, S.A.; Grimm, H.; Pohle, W.; Scheiding, W.; van Dam, L.; Song, Z.; Levitt, M. H.; Korolev, N.; Szabó, A.; Rupprecht, A. *Physical Review E*. **2000**, *62*, 7044.
2. Феоктистова, В.А.; Байчурин, Р.И.; Новикова, Т.А.; Плеханов, А.Ю.; Пузык, М.В. *Оптика и спектроскопия*, **2023**, *131*, 2, 264.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СЕЛЕКТИВНОГО СНЯТИЯ АЦЕТИЛЬНЫХ ГРУПП В ГЛИКОЗИДАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОТОЧНОГО РЕАКТОРА

А.Г. Фефелова, Е.А. Чичкова, Е.В. Степанова

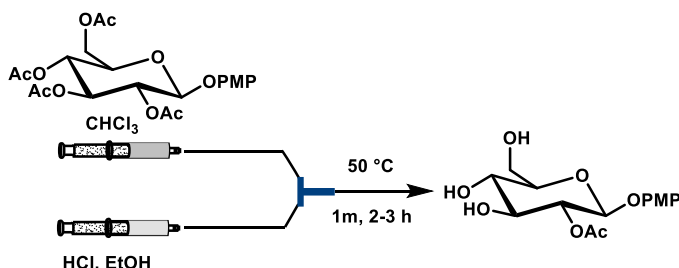
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Исследовательская школа химических и биомедицинских технологий

634050 Томск, проспект Ленина 43а. E-mail: FeAnastasia@tpu.ru

Одним из предметов исследования научной группы Е.В. Степановой является селективное снятие ацетильных групп гликозидов с получением 2'-О-ацетил гликозидов с максимальным выходом, что представляет собой особый интерес в тонком органическом синтезе [1,2]. Исследование возможности применимости проточного реактора для повышения выхода целевого продукта легло в основу данной работы.

В связи с практической ценностью целевого продукта модельным субстратом был выбран 2,3,4,6-тетра-О-ацетил-β-D-глюкопиранозид. Использовался т-образный миксер, два потока реагентов, нагрев реакционной смеси в капилляре осуществлялся с помощью глицериновой бани. Варьируемыми параметрами были растворители для первого потока (растворения исходного субстрата), температура нагрева реакционной смеси, концентрации исходных реагентов.



Контроль за ходом реакций осуществлялся с помощью ТСХ, ВЭЖХ. Метод выделения продукта с помощью метода колоночной хроматографии, доказательство структуры полученного продукта с помощью методов ЯМР.

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

### Список литературы:

1. Stepanova, E. V., et al *Carbohydr. Res.*, **2018**, 458-459, 60–66.
2. Nagornaya, M. O., et al *Carbohydr. Res.* **2018**, 470, 27-35

## ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ПРОИЗВОДНЫХ DBMBF<sub>2</sub>

М. В. Филиппов,<sup>а,б</sup> Ю. Н. Кононевич,<sup>б</sup> Д. С. Ионов,<sup>в</sup> А. М. Музафаров,<sup>б,г</sup> А. А. Сафонов<sup>в</sup>

<sup>а</sup> *Российский Химико-Технологический Университет им. Д. И. Менделеева, 125047 Москва, РФ. E-mail: maksim\_filippov\_000@mail.ru*

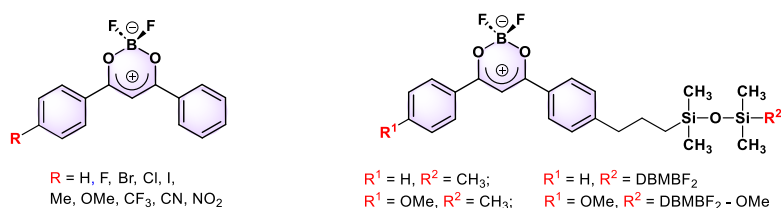
<sup>б</sup> *Институт Элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова Российской Академии Наук, 119991 Москва, РФ*

<sup>в</sup> *Центр фотохимии, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника», Российская академия наук, 119421 Москва, РФ*

<sup>г</sup> *Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова Российской академии наук, 117393 Москва, РФ*

Производные дибензоилметаната дифторида бора (DBMBF<sub>2</sub>), благодаря своим ценным фотофизическим свойствам, вызывают повышенный интерес у исследователей и находят широкое применение в различных областях науки и техники, например, для создания хемосенсоров<sup>[1]</sup> и оптоэлектронных устройств<sup>[2]</sup>. Основным недостатком, ограничивающим широкое использование производных DBMBF<sub>2</sub>, в частности для флуоресцентной визуализации клеток, является их низкая гидролитическая стабильность. Несмотря на большую распространенность флуоресцентных комплексов бора, в литературе практически отсутствуют работы<sup>[3]</sup> по изучению взаимосвязи между структурой и гидролитической стабильностью соединений данного класса, что представляет большой практический интерес.

В настоящей работе изучена кинетика реакции гидролиза ряда производных DBMBF<sub>2</sub> с различной природой заместителей в фенильном кольце молекулы при различной температуре.



По полученным тенденциям роста констант скорости гидролиза было установлено, что акцепторные заместители увеличивают скорость гидролиза, тогда как для донорных заместителей наблюдается обратный эффект. Особенно высокая устойчивость к гидролизу наблюдается у диад, что объясняется внутримолекулярной агрегацией фрагментов DBMBF<sub>2</sub>.

### Список литературы:

1. *New J. Chem.* **2019**, 43 (35), 13725–13734.
2. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, 350, 196–216
3. *High Energy Chemistry*, **2021**, Vol. 55, No. 5, pp. 368–374.

## СИНТЕЗ И НИТРОЛИЗ N-ПРОПАРГИЛАЗАЦИКЛАНОВ

Д.Ф. Франк<sup>1,2</sup>, П. С. Грибов<sup>1</sup>, А. Б. Шереметев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт органической химии им Н.Д. Зелинского РАН,

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

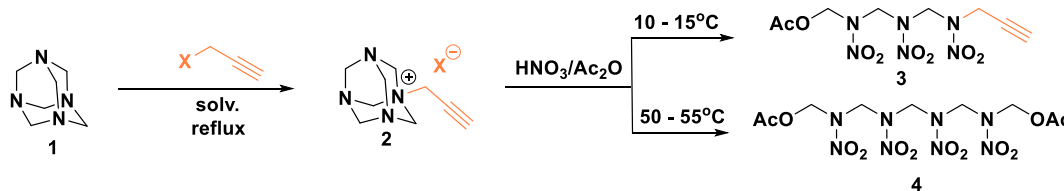
<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,

125480 Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1.

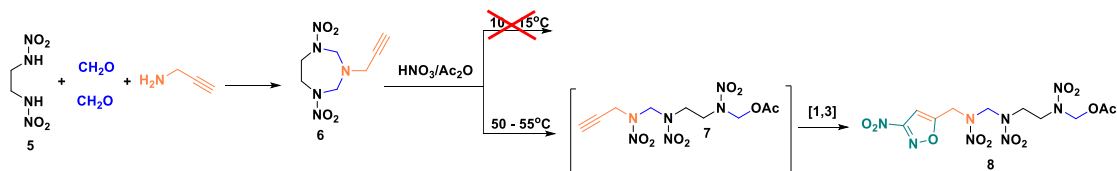
E-mail: dffrank2001@gmail.com

Известно, что нитролиз N-алкилазацикланов сопровождается раскрытием цикла, что ведёт к образованию линейных N-алкилнитраминов; при этом алкильный фрагмент не затрагивается. Целью нашей работы являлось изучение нитролиза N-пропаргилазацикланов, где не только цикл, но и пропаргильный заместитель могут потенциально участвовать в реакции с нитрующими реагентами (HNO<sub>3</sub>/Ac<sub>2</sub>O/растворитель).

Показано, что в зависимости от состава нитрующей смеси и температуры, уротропиниевые соли **2** могут быть превращены в целевой линейный нитрамин **3**, содержащий пропаргильный фрагмент (до 63%), либо в тетранитрамин **4**, т.е. продукт, не содержащий пропаргильный фрагмент.



Обнаружено, что нитролиз триазепана **7** начинается лишь при повышенной температуре. Ацетиленовый фрагмент при этом также подвергается превращениям. Как было однозначно доказано рентгеноструктурным анализом, выделенный продукт **8** включает нитроизоксазольный фрагмент.



Структуры всех продуктов подтверждены методами ИК- и <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>14</sup>N ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии, а для некоторых также проведён рентгеноструктурный анализ.

## **ПРОТОЧНО-ИНЖЕКЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДОФАМИНА НА ЭЛЕКТРОДЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ МОЛЕКУЛЯРНО- ИМПРИНТИРОВАННЫМ ПОЛИМЕРОМ И ЧАСТИЦАМИ ПАЛЛАДИЯ**

Хайруллина Д.Ю., Лексина Ю.А., Челнокова И.А., Шайдарова Л.Г.

*Казанский федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова  
420008 Казань, ул. Кремлевская 18, E-mail: khairullinadarina@gmail.com*

Дофамин (ДА) является нейротрансмиттером, который влияет как на центральную, так и на периферическую нервную систему. Нарушение действия дофаминергических рецепторов связывают с такими патологиями человека, как болезнь Паркинсона, психоз, шизофрения, дефицит внимания и биполярное расстройство.

В настоящей работе изучена возможность использования планарного электрода (ПЭ), модифицированного молекулярно-импринтированным полимером (МИП) на основе никотинамида (МИП-ПЭ) с иммобилизованными частицами палладия (Pd-МИП-ПЭ) для проточно-инжекционного амперометрического определения ДА.

Разработаны рабочие условия получения композитных электродов путем электрохимической полимеризации никотинамида в присутствии молекул-темплата ДА.

На анодной ветви циклической вольтамперограммы окисления ДА на композитном электроде Pd-МИП-ПЭ регистрируется пик при потенциале 0.55 В. Высота пика окисления ДА зависит от концентрации этого органического соединения. Многократный прирост тока на электроде Pd-МИП-ПЭ по сравнению с электродом МИП-ПЭ связан с проявлением каталитических свойств используемого металлического модификатора.

Композитный электрод Pd-МИП-ПЭ был использован в качестве детектора для амперометрического детектирования ДА. Определены рабочие условия регистрации аналитического сигнала на композитном электроде. Линейная бипологическая зависимость тока от концентрации ДА наблюдается в интервалах от  $5.0 \times 10^{-12}$  до  $5.0 \times 10^{-3}$  М.

Предложенный композитный электрод, покрытый МИП с электроосажденными частицами палладия отличается стабильностью и воспроизводимостью сигнала, обладает хорошей селективностью и чувствительностью отклика при проточно-инжекционном амперометрическом детектировании ДА.

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета («Приоритет-2030»).

# ОСОБЕННОСТИ ГИДРОЛИЗА МОНОПРОИЗВОДНЫХ β-ЦИКЛОДЕКСТРИНА

Р. Р. Хасанова, Н. В. Кутяшева, Г.И. Курочкина, М.К. Грачев

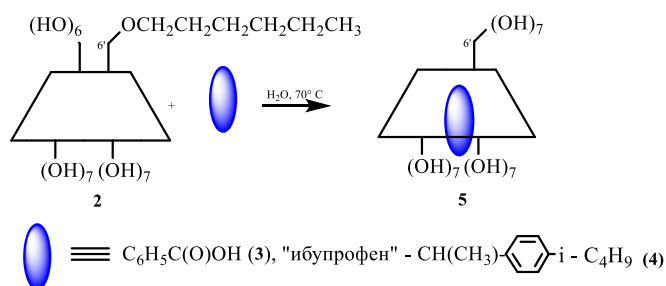
*Институт биологии и химии*

*ФГБОУ ВО «Московский педагогический государственный университет»*

*119435 Москва, ул. Малая Пироговская д.1, стр. 1. E-mail: knatali1706@mail.ru*

Важнейшая особенность циклодекстринов – способность к легкому образованию комплексов включения *гость–хозяин* – нашла самое широкое практическое применение в фармакологии, главным образом для применения циклодекстринов в качестве «контейнеров» лекарственных соединений [1]. Регионаправленная функционализация циклодекстринов представляет собой сложную в экспериментальном отношении задачу из-за присутствия в их молекулах трех типов различных по природе гидроксильных групп – два набора вторичных гидроксильных групп (при атомах С2 и С3) и один набор первичных гидроксильных групп (при атомах С6). Оказалось что, монопроизводные β-циклодекстрина **1** с фрагментами простых эфиров [2] при первичном атоме углерода С6 легко вступают в реакцию гидролиза в присутствии гостей, представляющие собой фармакологические важные кислоты.

Так при попытке введения лекарственного средства в моногексилпроизводное β-циклодекстрина (**2**) происходит полный гидролиз простой эфирной связи с образованием уже соединений включения β-циклодекстрина с бензойной (**3**) и 2-(4-изобутилфенил)-пропионовой (лекарственное средство препарата «Ибупрофен») (**4**) кислотами (в соотношении 1:1, комплекс **5**), что подтверждается данными ЯМР-спектроскопии <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C.



Гидролиз простой эфирной связи у соединения **2** подтверждается исчезновением в спектрах ЯМР <sup>13</sup>C слабopольных сигналов углеродов С6' при 66.5 м. д., связанных с простым эфирным остатком.

## Список литературы:

1. Eds E. Lichtfouse, S. Fourmentin, G. Crini, Springer, **2018**. 262 p.
2. Кутяшева Н.В, Курочкина Г.И., Соломатин Е.А., Грачев М.К. ЖОрХ. **2021**, 57, 1, 121.

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ФТАЛОЦИАНИНА ЦИНКА С ГЕКСАМОЛИБДЕНОХРОМАТОМ АММОНИЯ

В.А. Чернобривец, А.В. Орешкина, А.В. Лобанов

*ФГБОУ ВО «Московский педагогический государственный университет»*

*119991, Москва, улица М. Пироговская, дом 1/1. E-mail:*

*[va\\_chernobrivetc@student.mpgu.edu](mailto:va_chernobrivetc@student.mpgu.edu)*

Фталоцианины и их гибридные соединения, исследуются ещё с 30-х годов 20 века. По своему строению металлофталоцианины являются искусственным аналогом порфиринов. Фталоцианины относятся к группе макроциклических соединений, в состав которых входит четыре изоиндольных фрагмента. В данной работе рассматривается взаимодействие фталоцианинов с гетерополисоединениями (ГПС). ГПС – комплексные соединения, состоящие из металл-кислородных октаэдров  $MO_6$  как основной структурной единицы.

В работе проводилось сравнительно исследование взаимодействия фталоцианина цинка и третбутилфталоцианина цинка с гексамолибденохроматом аммония  $(NH_4)_4[CrMo_6O_{18}(OH)_6]$  в водных средах. Образование гибридных органо-неорганических структур наблюдали методом электронной абсорбционной спектроскопии.

Сравнение спектров независимых друг от друга соединений и их гибридных составляющих с концентрационным рядом растворов, конечной концентрацией которых является  $10^{-5}$  моль/л, показывает, что совместное нахождение в растворе органического и неорганического компонента приводит к образованию координационных соединений [1]. Анализ полученных электронных спектров поглощения фталоцианина цинка и ГПС, а также третбутилфталоцианина цинка и ГПС в воде показывает, что появляется новая полоса, не характерная для чистых веществ. Аналогичный эффект не обнаруживается при переходе фталоцианинов в водную среду из ДМФА. Также при сравнении спектров фталоцианина цинка и третбутилфталоцианина цинка наблюдалось изменение интенсивности полос. Исследование позволяет значительно расширить область применения ГПС и их производных.

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

### Список литературы:

1. Е. А. Lukyanets, V. N. Nemykin. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2010**, 14, 1-40.



## ПРИМЕНЕНИЕ ПЛЕНОК ХИТОЗАНА ДЛЯ КУЛЬТИВИРОВАНИЯ МИКРОМИЦЕТОВ *FUSARIUM OXYSPORUM* И *TRICHODERMA HARZIANUM*

Д. С. Чернова<sup>1</sup>, Т. С. Бабичева<sup>1</sup>, Н. Н. Позднякова<sup>2</sup>, А. Б. Шиповская<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Саратовский национальный исследовательский государственный  
университет имени Н.Г. Чернышевского

<sup>2</sup>Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН  
410012 Саратов, Астраханская, 83. E-mail: darianna1703@yandex.ru

В настоящее время активно разрабатываются биотехнологические методы утилизации отходов синтетических полимеров, снижающие как энергетические затраты на их переработку, так и загрязнение окружающей среды токсичными продуктами деструкции. При этом, одним из важнейших направлений рассматривается деградация материалов микроорганизмами. Перспективными для решения данной задачи являются почвообитающие микромицеты, способные утилизировать полимеры путем ферментативной деградации макроцепи. Например, применение микромицетов *Fusarium oxysporum* и *Trichoderma harzianum* позволит приблизиться к пониманию процессов разрушения хитозана в природных экосистемах.

В данной работе для культивирования *Fusarium oxysporum* и *Trichoderma harzianum* использовали пленки хитозана с молекулярной массой 200, 460 и 530 кДа. Пленочные образцы хитозана являлись единственным источником С и N.

Установлено, что после роста микромицетов значительно снижается растворимость хитозана в классических растворяющих средах (ацетатный буфер, уксусная и соляная кислоты). Методом СЭМ зафиксированы множественные дефекты в морфоструктуре образцов, показывающие рост грибного мицелия не только на поверхности, но и в толще пленок. Элементным анализом выявлено уменьшение количества N, что может свидетельствовать о включении хитозана в метаболизм грибов. Увеличивается степень кристалличности хитозана, а на рентгеновских дифрактограммах появляются новые рефлексы, свидетельствующие о специфичном механизме биodeградации аминополисахарида в культуре микромицетов.

Обнаружено также, что в результате жизнедеятельности *Fusarium oxysporum* и *Trichoderma harzianum* образуются ферменты гидролаза и пероксидаза, выполняющие ключевую роль в деструкции синтетических полимеров. При этом, на количественные показатели роста микромицетов и активность продуцируемых ферментов влияет молекулярная масса полимерного образца. Наиболее благоприятной средой для продуцирования мицелия явился хитозан с молекулярной массой 200 кДа.

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПРОИЗВОДНЫХ 1,5-ДИНИТРО-3-ГИДРОКСИ-1,3,5-ТРИАЗЕПАНА

Д. А. Чернышов<sup>1,2</sup>, П. С. Грибов<sup>1</sup>, А. Б. Шереметев<sup>1</sup>

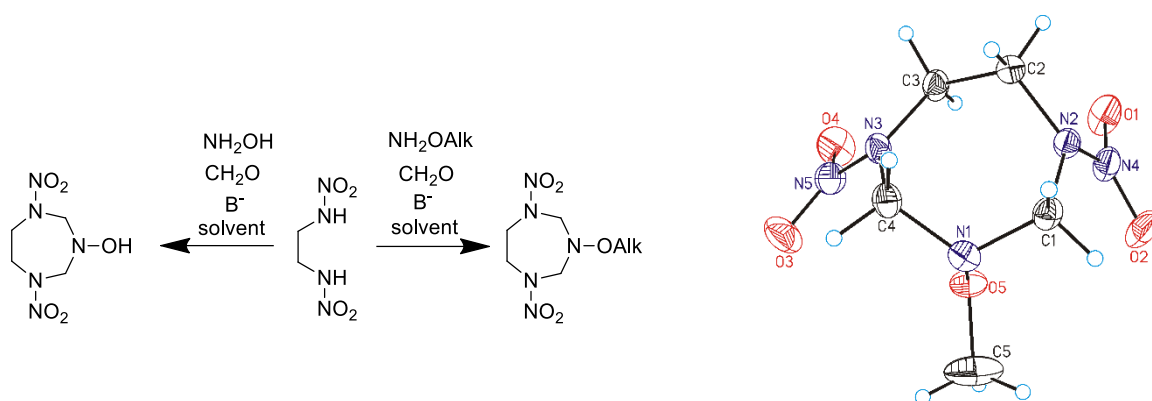
<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,

119991, Москва, Ленинский просп. 47.

E-mail: daniil.chernyshov@chemistry.msu.ru

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, 1.

Известно, что мультикомпонентная реакция Манниха между этилен-N,N'-динитрамино, формальдегидом и алкиламинами приводит к образованию 3-алкил-1,5-динитро-1,3,5-триазепанов [1]. Нами впервые показано, что, при замене алкиламинов на гидроксиламин или его O-замещенные производные, эта реакция может быть использована для получения 1,5-динитро-3-гидрокси-1,3,5-триазепана и его O-производных. В качестве источника производных гидроксилamina могут использоваться их соли, кислотную компоненту которых можно нейтрализовать щелочью в процессе реакции. Изучено влияние среды, температуры и соотношения реагентов на результат реакции. Выход целевых 1,3,5-триазепанов составляет в среднем 65-75%. Продукты охарактеризованы мультитядерным ЯМР и ИК спектроскопией. Для 1,5-динитро-3-метокси-1,3,5-триазепана (Alk = Me) выполнен рентгеноструктурный анализ.



Исследованы некоторые реакции полученных соединений.

### Список литературы:

1. П. С. Грибов; Д. Ф. Франк; А. Д. Гетманова; К. Ю. Супонитский; А. Б. Шереметев *Химия гетероциклических соединений* **2022**, 58(10), 500–505.

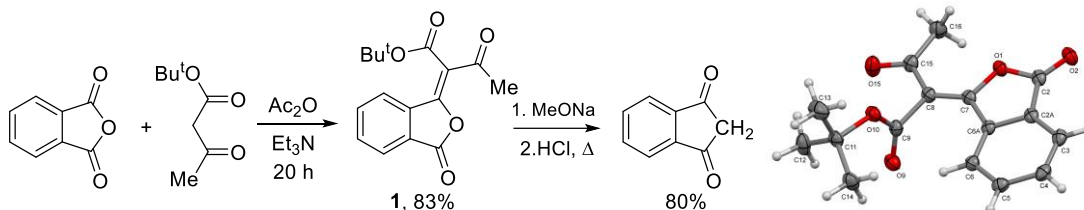
## **ТРЕТ-БУТИЛ (Е)-3-ОКСО -2-(3-ОКСОИЗОБЕНЗОФУРАН-1(3Н)-ИЛИДЕН)БУТАНОАТ**

А. С. Чечулина, Е. А. Князева, О. А. Ракитин

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

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: [alexandrachechulina@gmail.com](mailto:alexandrachechulina@gmail.com)

Органические солнечные элементы (OSC) в последние десятилетия привлекают все возрастающее внимание исследователей в связи с острой необходимостью замены невозобновляемых источников энергии на неисчерпаемую и чистую солнечную энергию. Среди них особый интерес представляют солнечные ячейки с объемным гетеропереходом благодаря их физико-химическим свойствам и большому потенциалу крупносерийного производства. Одной из ключевых частей таких ячеек являются нефуллереновые акцепторы (НФА), молекулы которых содержат структурные фрагменты производных 1Н-инден-1,3(2Н)-диона. Однако, несмотря на свою простоту, синтез 1Н-инден-1,3(2Н)-диона часто протекает с низкими выходами (20-30%) [1], что сильно ограничивает его практическое применение.



Строение соединения **1** по данным РСА

CCDC 2116243

Нами был синтезирован *трет*-бутил-(Е)-3-оксо-2-(3-оксоизобензофуран-1(3Н)-илиден)бутаноат **1** из фталевого ангидрида и *трет*-бутилацетоацетата. Дальнейшая обработка метоксидом натрия в метаноле приводила к 1Н-инден-1,3(2Н)-диону с высоким выходом. Структура промежуточного соединения **1** установлена с помощью элементного анализа, масс-спектрометрии высокого разрешения, спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа. Таким образом, нами разработан двухстадийный метод синтеза 1Н-инден-1,3(2Н)-диона – ключевого фрагмента НФА [2].

### Список литературы

1. Planells, M.; Robertson N.; *European J. Org. Chem.* **2012**, 4947–4953.
2. Chechulina A.S.; Knyazeva E.A.; Kan B.; Duan T.; Rakitin, O.A.; *Molbank* **2023**, M1614.

## СИНТЕЗ ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ В ПРИСУТСТВИИ ГОМОГЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА В ВОДНОЙ СРЕДЕ

М.Е. Швец, А.А. Дегтярев, Е.И. Кровякова, Д.П. Ростова, А.В. Здерва

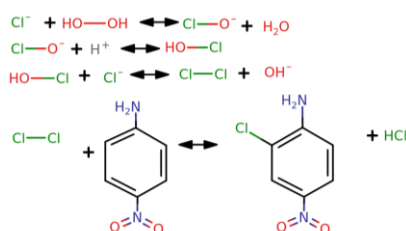
*Тамбовский государственный технический университет*

392000, г. Тамбов, ул. Советская, 106. E-mail: [shvetsmary03@gmail.com](mailto:shvetsmary03@gmail.com)

Галогенопроизводные ароматических аминов являются важным сырьем в тонком органическом синтезе, а также лакокрасочной и фармацевтической промышленности.

Нами был осуществлен синтез важного органического полупродукта – 2-хлор-4-нитроанилина путем окислительного хлорирования 4-нитроанилина в водной среде. Особенность данного способа получения заключается в ограниченной возможности выброса газообразного хлора в окружающую среду ввиду протекания реакции в растворе.

Предполагаемый механизм реакции описан в работе [1]. В результате окисления соляной кислоты пероксидом водорода образуется галогенирующий агент, который атакует органический субстрат (схема 1).



**Схема 1.** Механизм окислительного хлорирования 4-нитроанилина

Выбор катализатора (диметилсульфоксид) основан на использовании его в работе [2]. Температура протекания процесса составляла  $55^\circ\text{C}$ . Время протекания процесса 6 часов (3 часа растворение, 3 часа химическая реакция). Реакцию проводили в колбе объемом 200 мл. Частота вращения мешалки – 60 об/мин. Выход продукта составил 75%.

Чистоту полученного продукта проверяли путем определения температуры плавления, которая составила  $110^\circ\text{C}$ , что совпадает со справочными данными.

### Список литературы:

1. Revital Ben-Daniel, Samuël P. de Visser, Sason Shaik, Ronny Neumann *J. Am. Chem. Soc.* – **2003**, *125*, *40*, 12116–12117.
2. Пат. SU 1817772 АЗ СССР. Способ получения 2-хлор-4-нитроанилина / Красюк И. И.; заявитель и патентообразователь Ивано-Франковский завод тонкого органического синтеза. – № 4882091/04; заявл. 12.11.1990; опубл 23.05.1993.

**БЕЗМЕТАЛЬНОЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ С–О СОЧЕТАНИЕ  
N-ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ  $\alpha$ -АМИНОКИСЛОТ С  
N-ГИДРОКСИИМИДАМИ**

Шевченко М.И.,<sup>1,2</sup> Будников А.С.,<sup>1,2</sup> Крылов И.Б.,<sup>1,2</sup> Терентьев А.О.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

E-mail: mishashev4enko@yandex.ru

Неприродные аминокислоты представляют собой важный класс органических веществ, нашедших широкое применение в синтезе пептидных лекарств, биотехнологиях, а также в асимметричном синтезе [1]. Прямая С–Н функционализация природных аминокислот стала эффективным и удобным подходом для доступа к их новым неприродным аналогам.

За последние десятилетия в этой области был достигнут значительный прогресс, особенно в  $\alpha$ -C(sp<sup>3</sup>)–H функционализации производных глицина, катализируемой солями переходных металлов. Как правило, в ходе этих реакций происходит окисление производных глицина с образованием иминиевого катиона с последующей атакой нуклеофила [2].

В настоящей работе нами впервые представлена функционализация N-замещенных производных  $\alpha$ -аминокислот путем их реакции радикального окислительного С–О сочетания с N-гидроксиимидами. N-окисильные радикалы, в качестве предшественников которых выступают N-гидрокси соединения, выступают одновременно в качестве окислителя и партнера по С–О сочетанию [3, 4]. Отличительными особенностями разработанного нами подхода являются его простота и мягкие условия проведения реакции, а также отсутствие соединений переходных металлов в качестве окислителей и катализаторов.

**Список литературы:**

1. Lang, K., Chin, J. W., *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 9, 4764
2. San Segundo, M., Correa A., *Synthesis*, **2018**, *50*, 2853
3. Tretyakov, E. V., Ovcharenko, V. I.; Terent'ev, A. O., Krylov, I. B., Magdesieva, T. V., Mazhukin, D. G., Gritsan, N. P. *Russ. Chem. Rev.* **2022**, *91* (2), RCR5025
4. Krylov, I. B., Vil', V. A., Terent'ev, A. O. *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, *11*, 92

## НЕОЖИДАННОЕ НАПРАВЛЕНИЕ НИТРОВАНИЯ N-ФЕНИЛПИРАЗОЛ[3,4-*d*][1,2,3]-ТРИАЗОЛОВ

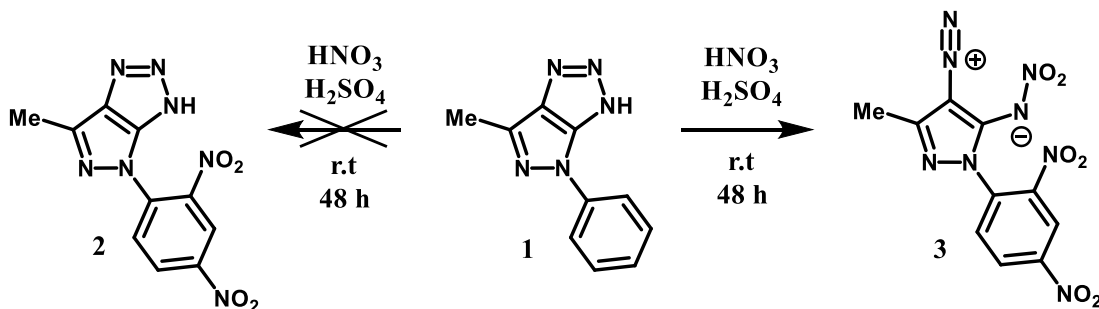
Д. С. Штивель, Т. Э. Хоранян, А. В. Корманов, И. Л. Далингер

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

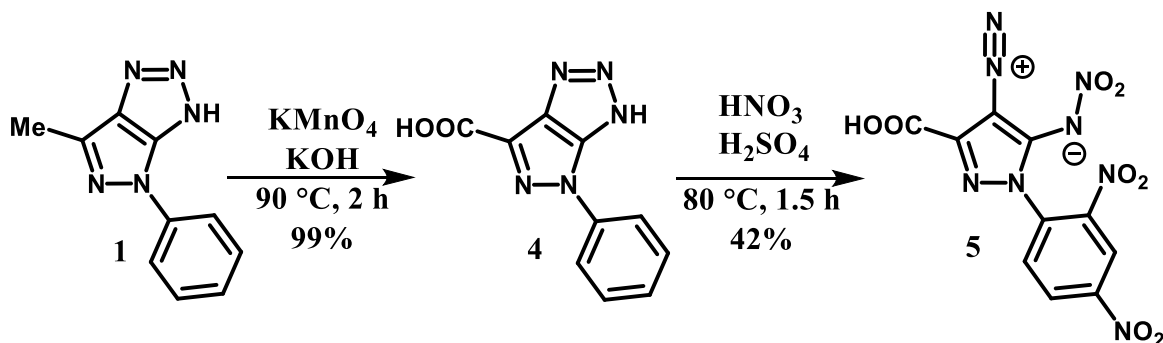
119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: dia.danilova2016@yandex.ru

Использование аннелированных гетероциклических систем в качестве каркаса является перспективным подходом в синтезе энергоемких соединений благодаря более высокой энтальпии образования, плотности и термической стабильности. Одной из таких перспективных аннелированных систем является пиразол[3,4-*d*][1,2,3]триазол.

С целью разработки методов инсталляции эксплозифорных групп в систему пиразол[3,4-*d*][1,2,3]триазола нами изучено нитрование наиболее синтетически доступного 6-метил-N-фенил-пиразол[3,4-*d*][1,2,3]триазола (**1**). Нами показано, что в результате реакции вместо ожидаемого динитрофенильного производного **2** образуется продукт раскрытия триазольного цикла - диазонитрамин **3**.



Оказалось, что данное направление реакции является общим и нитрование кислоты так же приводит к продукту **5** с диазонитраминной структурой.



Структура соединений **3** и **5** была однозначно установлена методом РСА.

## ЦИКЛИЧЕСКИЕ ДИАЦИЛ ПЕРОКСИДЫ – О-ЭЛЕКТРОФИЛЫ В РЕАКЦИИ С ЕНОЛАЦЕТАТАМИ

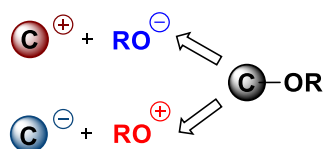
Д. В. Шуингалиева<sup>1,2</sup>, Е. С. Горлов<sup>1</sup>, В. А. Виль<sup>1</sup>, А. О. Терентьев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

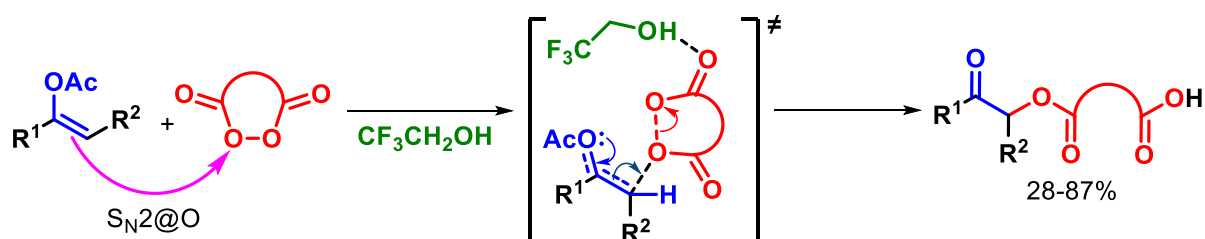
119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: diana-shuingalieva@mail.ru

<sup>2</sup>РХТУ им. Д. И. Менделеева, 125047, Россия, Москва, Миусская пл., 9

Нуклеофильное замещение – это фундаментальное превращение, которое используется в том числе для создания С-О связей. В большинстве случаев оно происходит между частицей с отрицательным зарядом на кислороде, выступающей в роли нуклеофила, и частицей, имеющей электрофильный центр на атоме углерода. Процессы, в которых полярность взаимодействующих частиц обращена, редки и мало изучены.



Был обнаружен процесс образования С-О связей, в котором полярность взаимодействующих частиц обращена – взаимодействие циклических диацил пероксидов, формально являющихся частицей «RO<sup>+</sup>», с енолацетатми, несущими отрицательный заряд на атоме углерода. Ключевая стадия механизма реакции – нуклеофильное замещение на атоме кислорода (S<sub>N</sub>2@O). Важную роль в данном превращении играет трифторэтанол, который катализирует реакцию за счёт образования водородных связей с молекулой пероксида. В результате реакции были получены α-ацилоксилированные кетоны.



Обнаруженное превращение является редким примером реакции окислительного С-О сочетания, протекающей как нуклеофильное замещение на атоме кислорода (S<sub>N</sub>2@O) [1].

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

### Список литературы:

1. Vil', V. A.; Gorlov, E. S.; Shuingalieva, D. V.; Kunitsyn, A. Y.; Krivoshchapov, N. V.; Medvedev, M. G.; Igor V. Alabugin; Terent'ev, A. O. *J. Org. Chem.* **2022**, 87, 21, 13980-13989.

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА КОНКУРЕНЦИЮ ПРОЦЕССОВ ПРОТОНИРОВАНИЯ АЦЕТИЛ- И ДИАЦЕТИЛФЕРРОЦЕНА И ИХ ОКИСЛЕНИЯ ЙОДОМ

Н. Н. Шуклина, В. М. Фомин

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

*Нижний Новгород, E-mail: niii325@bk.ru*

Известно, что окисление функциональных производных ферроцена может происходить по двум механизмам: 1) в результате прямого взаимодействия металлокомплексов (МК) с окислителем; 2) в результате протонирования МК и редокс-изомерии образовавшихся карбокатионов [1,2]. В настоящем сообщении излагаются результаты исследования природы растворителя на конкуренцию этих процессов в системе  $\text{МК} + \text{I}_2 + \text{HX}$ , где МК = ацетилферроцен, 1,1' – диацетилферроцен.

Показано, что в диоксане йод не окисляет указанные металлокомплексы и образование катиона ферроцена происходит в результате их протонирования. Добавки йода в систему  $\text{МК} + \text{HClO}_4$  приводят к снижению скорости процесса, вплоть до его полной остановки (в случае диацетилферроцена), что может быть результатом дезактивации карбокатионов за счет образования комплекса [карбокатион ·  $\text{I}_2$ ].

В ацетонитриле йод способен окислять только ацетилферроцен. Добавки кислоты в реакционную смесь, содержащую МК и йод, не ускоряют, а тормозят реакцию, что связано с уменьшением текущей концентрации МК за счет его протонирования, при этом образующийся карбокатион не склонен к редокс-изомерии вследствие его стабилизации в результате неспецифической сольватации.

Разбавление ацетонитрила водой или этанолом приводит к достаточно сложной зависимости скорости реакции от концентрации введенных добавок, обусловленной наложением различных эффектов на скорость процесса: реакции карбокатионов с водой или этанолом, специфической и неспецифической сольватацией.

Влияние растворителя отражено в схемах процессов, кинетический анализ которых приводит уравнениям, которые полностью соответствует полученным экспериментальным данным.

### Список литературы:

1. Фомин В., Широков А., Кочеткова К. Oxidation of derivants of ferrocene by molecular oxygen and peroxides. Kinetic and mechanism of reactions. *LAP Lambert Academic Publishing*. 2017. 361.
2. В. М. Фомин, Н. Н. Шуклина. *Журнал физической химии*. 2021. 91(7), 1078-1091.



## ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ $\alpha$ -ХЛОРМЕТИЛФОСФОНАТОВ С МОРФОЛИНОМ В ПРИСУТСТВИИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СЕРЫ

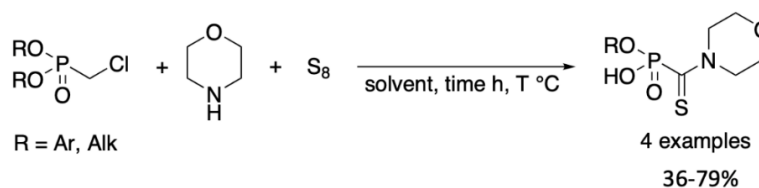
Шумакова В. С., Волкова Ю.А., Заварзин И.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия

E-mail: [valentina.shumakova@mail.ru](mailto:valentina.shumakova@mail.ru)

Тиоамиды – важный класс органических соединений, обладающий широким спектром биологической активности и находящий применение в материальной, супромолекулярной и органической химии [1]. Относительно мало изученными в силу своей труднодоступности являются фосфорилзамещенные тиоамиды, представляющие интерес как потенциальные пестициды и гербициды, а также как синтетические предшественники фосфорилзамещенных гетероциклических и линейных структур. Один из методов синтеза тиоамидов, получивший широкое распространение благодаря своей эффективности в получении труднодоступных и высоко функционализированных продуктов, — трехкомпонентное сочетание активированных метиленовых соединений с аминами и элементарной серой, известное как реакция Вильгеродта-Киндлера [2,3].

В настоящей работе нами впервые систематически было изучено взаимодействие  $\alpha$ -хлорметилфосфонатов с морфолином в присутствии молекулярной серы (Схема 1). Было показано, что в мягких условиях, при использовании морфолина в качестве растворителя, образуются соответствующие морфолиды фосфорилтиоуравьиной кислоты. Реакции сопровождались гидролизом одной из эфирных групп; продукты были выделены колоночной хроматографией с выходами 36-79%



### Схема 3. Синтез тиоморфолидов, модифицированных фосфонатными остатками

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 22-13-00161.

### Список литературы:

- Biosynthesis and Chemical Applications of Thioamides // Nilkamal Mahanta, D. Miklos Szantai-Kis, E. James Petersson, and Douglas A. Mitchell **2019**, *14* (2), 142-163
- Priebbenow D. L., Bolm C., *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 19.
- M. Kozlov, A. Kozlov, A. Komkov, K. Lyssenko, I. Zavarzin, Y. Volkova. *Adv. Synth. Catal.* **2019**, *361*, 2904.

## ДИИМИННЫЕ ПРОИЗВОДНЫХ (ТИА)КАЛИКС[4]АРЕНОВ С *o*-ВАНИЛИНОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ В КАЧЕСТВЕ ЛИГАНДОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МАГНИТОАКТИВНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Шутилов И.Д.<sup>2</sup>, Стрельникова Ю.В.<sup>1,2</sup>, Овсянников А.С.<sup>1</sup>, Исламов Д.Р.<sup>1</sup>, Пятаев А.В.<sup>2</sup>, Дороватовский П.В.<sup>3</sup>, Лазаренко В.А.<sup>3</sup> Литвинов И.А.<sup>1</sup>, Губайдуллин А.Т.<sup>1</sup>, Соловьева С.Е.<sup>1</sup>, Антипин И.С.<sup>1,2</sup>

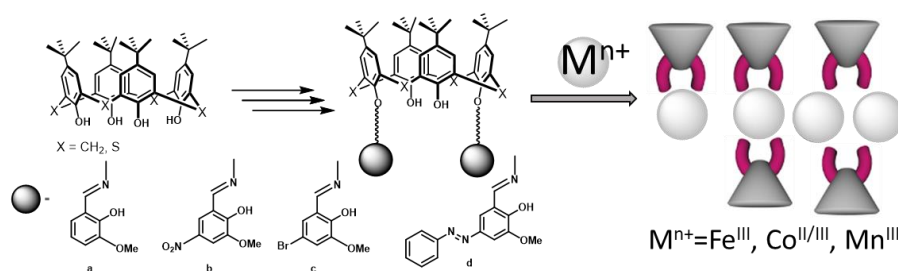
<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский научный центр РАН, 420088, Казань, ул. Академика Арбузова, 8.

<sup>2</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008, Казань, ул. Кремлевская, 18,

<sup>3</sup>Национальный Исследовательский центр «Курчатовский институт», 123182, Москва, Площадь Академика Курчатова, 1.

(Тиа)каликс[4]арены являются привлекательными лигандами для молекулярного дизайна металл-органических структур с настраиваемыми функциональными свойствами (магнетизм, люминесценция и т.д.), благодаря неограниченным возможностям введения различных по природе координационных центров на нижний и/или верхний ободы [1].

В настоящей работе представлен синтез новых оснований Шиффа на основе дизамещённых иминопроизводных *трет*-бутилкаликс[4]арена, содержащих *o*-ванилиновый фрагмент. Макроциклические основания Шиффа способны хелатировать ионы как *d*-, так и *f*-металлов, образуя новые магнитоактивные комплексы, обладающие широким потенциалом применения в квантовых технологиях для хранения и обработки информации [2]. В связи с этим на основе новых синтезированных диминных производных (тия)каликс[4]аренов были получены комплексы с катионами Fe<sup>III</sup>, Co<sup>II/III</sup>, Mn<sup>III</sup>, структура которых была установлена методом монокристалльного РСА.



**Рис. 1.** а) Стратегия синтеза новых макроциклических лигандов на основе (тия)каликс[4]аренов и б) и комплексов с катионами *d*-металлов.

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

### Список литературы:

1. Ovsyannikov A., Solovieva S., Antipin I., Ferlay S.. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, 352, 151–186.
2. Chaabane L., Chahdoura H., Moslah W., Snoussi M., Beyou E., Lahcini M., Srairi-Abid N., Baouab M. H. V. *Appl. Organomet. Chem.* **2019**. 33(5), 4860.

## СИНТЕЗ МАРГАНЦЕВЫХ КЛАСТЕРОВ НА ОСНОВЕ КАЛИКС[4]АРЕНОВ С КОНТРОЛИРУЕМЫМИ МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЕ

Шутилов И.Д.<sup>1</sup>, Стрельникова Ю.В.<sup>1,2</sup>, Овсянников А.С.<sup>2</sup>, Исламов Д.Р.<sup>2</sup>, Дороватовский П.В.<sup>3</sup>, Лазаренко В.А.<sup>3</sup> Литвинов И.А.<sup>2</sup>, Губайдуллин А.Т.<sup>2</sup>, Соловьева С.Е.<sup>2</sup>, Антипин И.С.<sup>1,2</sup>

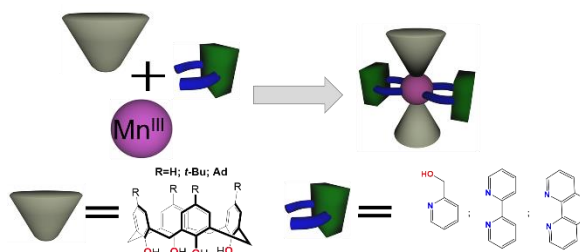
<sup>1</sup> Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
420008, Казань, ул. Кремлевская, 18, Россия

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

<sup>3</sup> Национальный Исследовательский центр «Курчатовский институт»,  
123182, Москва, Площадь Академика Курчатова, 1, Россия

Каликс[4]арены в конфигурации конус являются привлекательными полидентатными лигандами для создания ряда дискретных супрамолекулярных структур – кластеров с *d*-/*f*-элементами, обладающих различными функциональными свойствами, в том числе, мономолекулярного магнетизма (SMM) [1-2]. Благодаря возможности функционализации каликсареновой платформы за счёт введения различных заместителей на верхний обод макроцикла, а также вовлечения в координационную сферу низкомолекулярных хелатных солигандов появляется возможность контроля над магнитными свойствами металлокластеров.

В данном исследовании представлен синтез марганцевых кластеров на основе производных каликс[4]арена, а также обсуждается влияние хелатного со-лиганда (пиридинметанол, бипиридин, фенантролин) на наблюдаемые структурный мотив и магнитные свойства полученных металлокластеров.



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

### Список литературы:

1. Aldoshin S. M.; Sanina N. A.; Solovieva S. E.; Antipin I. S.; Dmitriev A. I.; Morgunov R. B. *Russ.Chem.Bull., Int.Ed.*, **2013**, 62, 536542
2. Aldoshin S.M., Antipin I.S., Kniazeva M.V., Korchagin D.V., Morgunov R.B., Ovsyannikov A.S., Palii A.V., Sanina N.A., Shilov G.V., Solovieva S.E. *Israel J. of Chem.*, **2020**, 60, 600.

## ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ ТРИСАХАРИДА, РОДСТВЕННОГО ХОНДРОИТИНСУЛЬФАТАМ

Е. Р. Щербакова, Е. В. Сухова, Н. Е. Устюжанина, Н. Э. Нифантьев

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

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: liza447447@gmail.com

Хондроитинсульфаты представляют собой гликозаминогликаны. Они обнаружены в организме человека и млекопитающих. Благодаря обилию сульфатных, а также карбоксильных групп уруновой кислоты, ГАГ являются полианионами и имеют отрицательный заряд, что позволяет им связываться с белками и липидами. Данные полисахариды играют важную роль в процессе межклеточного распознавания, формирования нервной ткани, адгезии, а также оказывают влияние на пролиферацию клеток и онкогенез. В связи с этим синтетические олигосахаридные фрагменты хондроитинсульфатов крайне востребованы в качестве моделей для проведения гликобиологических исследований, направленных на разработку лекарственных средств.

Целью данной работы является разработка подходов к синтезу сульфатированных и не сульфатированных по О-4 и О-6 GalNAc фрагментов хондроитинсульфата. Целевые ди-, трисахаридные фрагменты планируется получить в виде  $\beta$ -(3-аминопропилглюкозидов), что позволит конъюгировать их с метками, белками и полимерными носителями с получением препаратов для проведения гликобиологических исследований.

Для введения в целевую структуру N-ацетил-галактозамина в качестве предшественника галактозамина был использован 2-азидофенилселенид (Схема 1). В ходе работы были также исследованы активности гликозил-доноров в реакциях гликозирования.

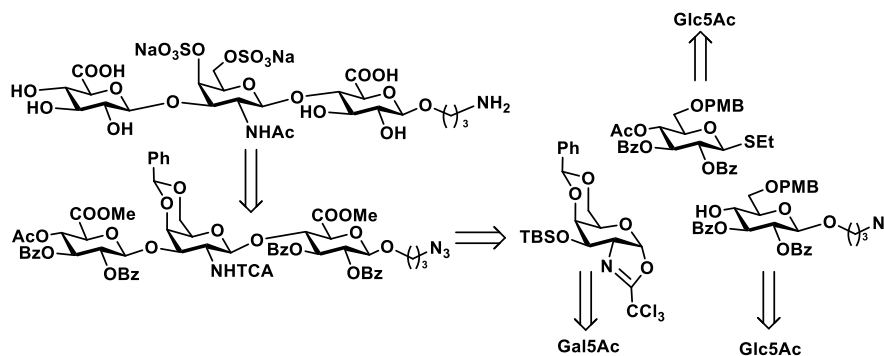


Схема 1. Синтез трисахарида

В результате работы были получены и охарактеризованы комплексом физико-химических методов (ЯМР, масс-спектрометрия) универсальные блоки-предшественники, использование которых позволит получить весь необходимый спектр соединений для биологических испытаний.

## СИНТЕЗ И ОЦЕНКА АНТИПРОЛИФЕРАТИВНОЙ АКТИВНОСТИ КОНЬЮГАТОВ БИС(ДИКАРБОЛЛИДА) КОБАЛЬТА И ЖЕЛЕЗА С ХОЛЕСТЕРИНОМ

К.Э. Эрдели<sup>1,2</sup>, С. В. Тимофеев<sup>1,3</sup>, А. А. Друзина<sup>1</sup>, А. А. Антонец<sup>3</sup>, А. А. Назаров<sup>3</sup>,

<sup>1</sup>Национальный исследовательский университет «Высшая Школа Экономики», Москва.

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им.

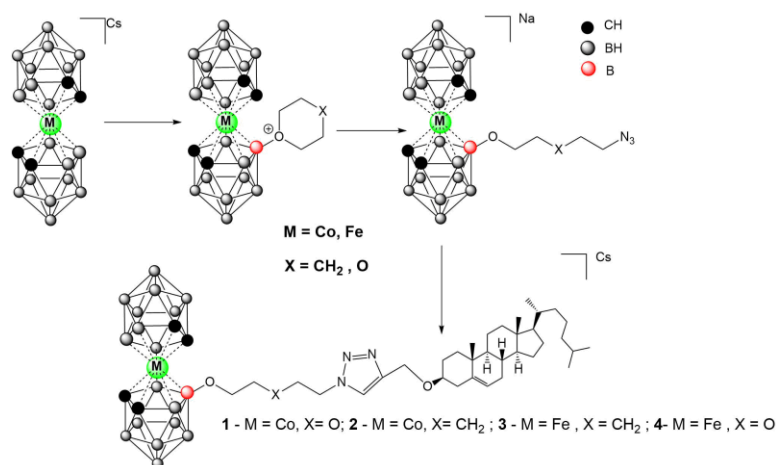
А.Н. Несмеянова Российской Академии наук, Москва.

<sup>3</sup>Московский Государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва.

E-mail: [erd.cyrill@gmail.com](mailto:erd.cyrill@gmail.com)

Бор-нейтронозахватная терапия (БНЗТ) — это бинарная противораковая технология, основанная на ядерной реакции двух нетоксичных компонентов - нерадиоактивного <sup>10</sup>B и низкоэнергетических тепловых нейтронов, которая приводит к образованию продуктов, поражающих раковую клетку.

Целью данной работы стал синтез ряда новых биоконъюгатов на основе бис(дикарболлида) кобальта и железа с холестерином.



Были синтезированы новые биоконъюгаты на основе бис(дикарболлида) железа и кобальта. Полученные соединения выделены и охарактеризованы методами ЯМР <sup>1</sup>H, ЯМР <sup>11</sup>B, ЯМР <sup>13</sup>C -спектроскопии и ИК-спектроскопии, а также масс-спектрометрией высокого разрешения.

Одним из необходимых требований БНЗТ является отсутствие токсичности используемых борсодержащих производных. Так, исследования цитотоксичности показали, что полученные соединения малотоксичны (IC<sub>50</sub> > 200 мкмоль·л<sup>-1</sup>) и их антипролиферативная активность не зависит от строения спейсера и варьирования металлов (Co, Fe) в дикарболлидном лиганде.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант: 20-73-00228).

## КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ДИАМИНОКАРБЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ(II) В ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ПО СУЗУКИ

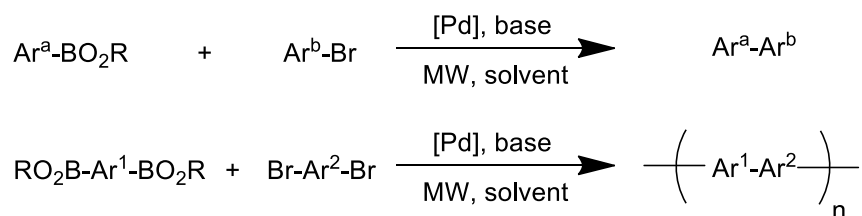
А. А. Якиманский, Т. Г. Чулкова, А. В. Якиманский

*Институт высокомолекулярных соединений РАН,*

*199004, Санкт-Петербург, Большой пр. В.О. 31. E-mail: yakimanskii@gmail.com*

Ациклические диаминокарбеновые комплексы палладия(II) несколько десятилетий успешно применяются в качестве катализаторов различных реакций кросс-сочетания и в особенности в сочетании по Сузуки [1]. Вместе с тем, реакция поликонденсации по Сузуки с участием комплексов палладия(0) и (II) активно используется в химии полимеров, в том числе в получении сополифлуоренов [2,3]. Однако, поведение систем, содержащих диаминокарбеновые комплексы палладия(II), в условиях поликонденсации по Сузуки остается малоизученным.

В работе проведен сравнительный анализ каталитической активности серии диаминокарбеновых комплексов, содержащих гидразонкарбеновый лиганд. Комплексы ввели в модельную реакцию кросс-сочетания и в реакцию поликонденсации по Сузуки, в различных условиях. Изучено влияние стерических и электронных эффектов заместителей в катализаторе на выход реакции и подобраны оптимальные условия ее проведения.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 23-43-00060).

### Список литературы:

1. Boyarskiy V. P., Luzyanin K. V., Kukushkin V. Yu. *Adv. Organomet. Chem. and Cat.*, Ed. by Pombeiro A. J. L. **2014**, Ch. 11, 145.
2. Krishna A., Lunchev A. V., Grimsdale A. C., *Synth. Methods for Conjugated Polymers and Carbon Mat.* Ed. by Leclerc M. and Morin. J.-F. **2017**, Ch. 2, 59.
3. Simonova M., Yakimansky A. V., et al. *Materials Today Chem.* **2021**, 22, 100553.

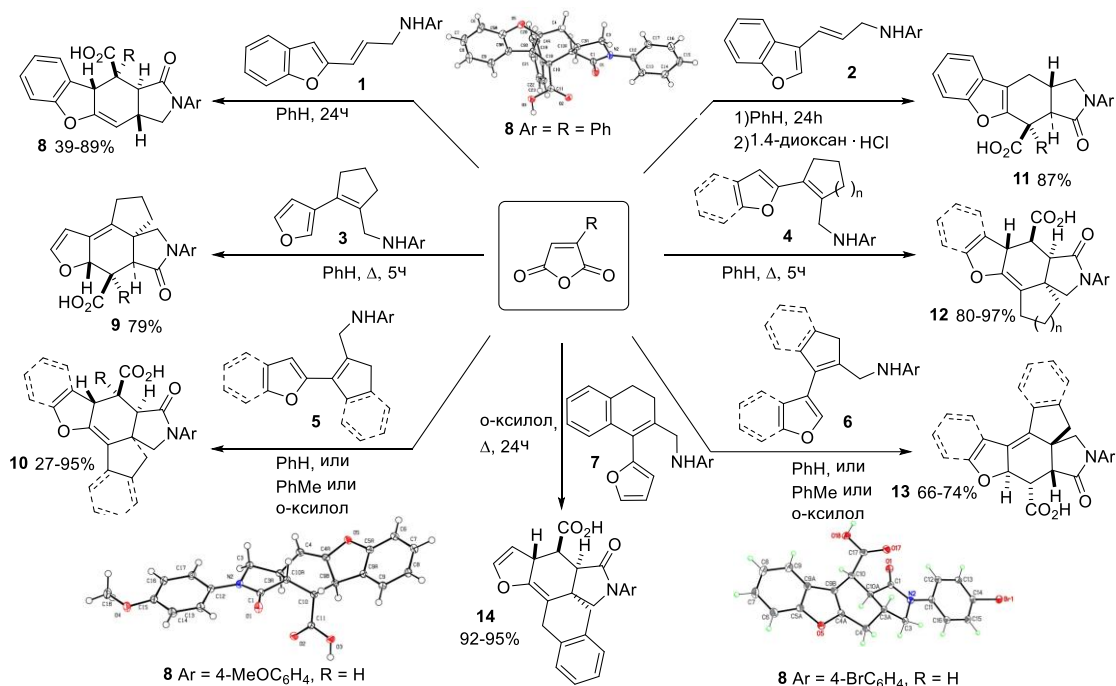
# СИНТЕЗ ФУРОИЗОИНДОЛКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ IMDAV РЕАКЦИЕЙ

Е. Д. Яковлева, П. П. Ерохин, Е. Р. Шелухо, В. П. Зайцев

Российский Университет Дружбы Народов,

117198 Москва, ул. Миклухо-Маклая 6. E-mail: zavtsev-vp@rudn.ru

Известно, что производные фурана с различными карбоциклическими и ароматическими фрагментами обладают разнообразной биологической активностью [1]. Поэтому нами систематически изучается взаимодействие малеинового ангидрида и его производных с фурилаллиламинами, приводящими к фуро[2,3-*f*]изоиндолам с высоким потенциалом биоактивности [2-3]. Данная реакция включает в себя две стадии: ацилирование атома азота в 2- и 3-фурилаллиламинах **1-7** и последующее внутримолекулярное [4+2]циклоприсоединение, что ведет к образованию кристаллических фуроизоиндолокарбонных кислот типа **8-14**. В некоторых случаях наблюдается прототропный сдвиг, ведущий к восстановлению ароматичности фуранового фрагмента.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-23-00179).

## Список литературы:

1. Nevagi, R. J., Dighe, S. N., & Dighe, S. N. *Eur. J. Med. Chem.*, **2015**, 97, 561-581.
2. Horak, U.I.; Lytvyn, R.Z.; Homza, Y.V.; Zaytsev, V.P. *et al. Tetrahedron Lett.*, **2015**, 56, 4499-4501.
3. Zubkov, F.I., Zaytsev, V.P. *et al. Tetrahedron*, **2016**, 72, 2239-2253.

*X Молодежная конференция ИОХ РАН  
29-31 мая 2023г.*