



ФЕДЕРАЛЬНЫЙ  
ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ  
ОПЕРАТОР  
РОСАТОМ



Фонд стратегического и  
инновационного развития  
Иркутской области



ФАРМАСИНТЕЗ

ДИСТАНД



МЕЖДУНАРОДНАЯ  
КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ХИМИИ  
«БАЙКАЛЬСКИЕ ЧТЕНИЯ-2023»

СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ

4-8 СЕНТЯБРЯ 2023  
ИРКУТСК

Международная конференция по химии «Байкальские чтения-2023»  
Иркутск, 4-8 сентября 2023 г.



Международная конференция  
по химии  
«Байкальские чтения-2023»,  
посвященная 65-летию  
Иркутского института химии  
имени А.Е. Фаворского СО РАН и  
85-летию академика  
Бориса Александровича Трофимова

International Conference on Chemistry  
"Baikal Readings-2023"  
dedicated to the 65th anniversary of  
A.E. Favorsky Irkutsk Institute of  
Chemistry SB RAS and  
the 85th anniversary of Academician  
Boris A. Trofimov

СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ

Book of abstracts

Иркутск, 4-8 сентября 2023 года  
Irkutsk, September 4-8, 2023



УДК 547

ББК 24

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:  
А.В. Иванов, И.Б. Розенцвейг

Н 34 Международная конференция по химии «Байкальские чтения-2023», посвященная 65-летию Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН и 85-летию академика Бориса Александровича Трофимова: Сборник тезисов докладов / г. Иркутск, (4-8 сентября 2023 г.). – Иркутск: Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, 2023. – 281 с. ISBN 978-5-9909723-4-6

Книга представляет сборник тезисов докладов Международной конференции по химии «Байкальские чтения-2023», посвященной 65-летию Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН и 85-летию академика Б.А. Трофимова. Книга представляет интерес для научных работников, аспирантов, студентов и специалистов в области органической химии.

*Материалы помещены в сборник  
без редакторской правки*

Тезисы докладов доступны на странице конференции  
в сети Интернет по адресу: <https://irkinstchem.ru/conf/baikalreading-23>

ISBN 978-5-9909723-4-6



© Иркутский институт химии  
имени А. Е. Фаворского, 2023

## ОРГАНИЗАТОРЫ КОНФЕРЕНЦИИ:



Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН



Иркутский государственный университет

## СПОНСОРЫ И ПАРТНЕРЫ КОНФЕРЕНЦИИ:



ФЕДЕРАЛЬНЫЙ  
ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ  
ОПЕРАТОР  
РОСАТОМ

Федеральное государственное унитарное предприятие  
«Федеральный экологический оператор»  
Госкорпорация «Росатом»



**BAIKAL**  
Научно-образовательный  
центр



Фонд стратегического и  
инновационного развития  
Иркутской области

Межрегиональный научно-образовательный  
центр мирового уровня «Байкал»



ООО «Современные Лаборатории»



Группа компаний «Фармасинтез»

**Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН** является мировым лидером в области химии ацетилена, фосфора и кремния. Институт принимал и принимает активное участие в выполнении оборонных заказов. Здесь разработан и выпускается пластификатор ядерного горючего (ДИСЭД) в количестве, полностью покрывающем потребности атомной энергетики России. Ядерные топливные элементы, произведённые Росатомом на этом пластификаторе, используются не только в России, но и в Китае, Индии, Иране, Болгарии.

Особой гордостью института являются разработки в области медицинской химии. Институтом разработан и внедрён целый ряд медицинских препаратов: антидотов, антисептиков, стимуляторов кроветворения, антиоксидантов и капилляропротекторов. Препараты «Ацизол» и «Перхлозон» включены в Перечень жизненно необходимых и важнейших лекарственных препаратов.

О новизне и оригинальности исследований Института, их практической нацеленности красноречиво говорят также тысячи научных публикаций, авторских свидетельств и патентов, государственные премии, полученные в разное время директорами института – академиком Воронковым М. Г. и академиком Трофимовым Б. А. За прошедшее время Институт стал мощной кузницей кадров высшей квалификации: на сегодня здесь подготовлено 96 докторов и более 474 кандидатов наук.

В настоящее время ИрИХ СО РАН активно осуществляет деятельность в интересах обеспечения технологического суверенитета и устойчивого развития страны. Институт совместно с Правительством Иркутской области, Госкорпорацией «Росатом» и промышленными предприятиями региона выступает драйвером стратегии создания и развития федерального Центра химии в г. Усолье-Сибирское, ориентированного на расширение специализации регионального химического комплекса.

Данная работа имеет очень важное значение именно в текущем моменте времени, в условиях санкционного давления на экономику РФ, когда становятся остро необходимы собственные комплектующие и технологии их производств для обеспечения импортонезависимости страны.



**Борис Александрович Трофимов** (02.10.1938) – академик, научный руководитель официально признанной Президентом РФ ведущей научной школы по химии ацетилена, лауреат Государственной премии РФ в области науки и технологий (2011), научный руководитель ИрИХ СО РАН

Имеет награды: медаль «За доблестный труд» (1971), золотая, серебряная и две бронзовые медали за изобретения (ВДНХ СССР), премия Сибирского отделения СССР, орден «Знак Почета» (1986), премия им. А.М. Бутлерова Российской академии наук (1997), премия Международной академической издательской компании «Наука» (1997, 1998, 2005, 2007 гг.), орден «Дружбы» (1999), медаль и диплом Менделеевского Чтеца (2003), почетный профессор химического факультета

Санкт-Петербургского государственного университета (2011), Государственная премия РФ в области науки и технологий за крупный вклад в развитие органического синтеза, разработку инновационных технологий производства лекарственных средств и материалов, в том числе специального назначения (2011), премия им А. Н. Несмеянова РАН (2012), почетный гражданин Иркутской области (2012), медаль «100 лет профессору А.Н. Коста» от имени Международного благотворительного фонда «Научное партнерство», Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова и Российского химического общества имени

Д.И. Менделеева за выдающиеся достижения в области химии гетероциклических соединений (2015); почетная грамота Российской академии наук (2015); почетный знак Сибирского отделения наук «Золотая сигма» (2015); премия имени митрополита Московского и Коломенского Макария (Булгакова) за труд «Новые методологии органического синтеза, ориентированные на фармацевтическую промышленность, наукоемкую малотоннажную химию и передовые технологии» (2017); памятная серебряная медаль им. М.А. Лаврентьева, посвященная 60-летию СО РАН (2017); премия Reaxys Award Russia 2019 как автору с максимальным количеством публикаций в топ-10% журналов по SJR (SCImago Journal Rank, 2016-2019 гг.) в области химических наук в Scopus (2019); почетный профессор Иркутского государственного университета (2019); медаль Министерства науки и высшего образования РФ «За вклад в реализацию государственной политики в области научно-технологического развития» (2021); знак общественного поощрения «85 лет Иркутской области» (2022).

Автор 44 монографий и глав в монографиях, 70 крупных обзоров, свыше 1300 основных статей (общее число публикаций, включая 540 российских и зарубежных патентов, превышает 2700). Руководитель и консультант 89 кандидатов и 29 докторов наук.

Общий индекс цитирования составляет 13500, индекс Хирша – 41 (данные базы Web of Science).

Среди главных научных достижений: разработка концепции суперосновности, систематическое использование сверхосновных катализаторов и реагентов в химии ацетиленов, гетероциклических соединений, органических соединений фосфора, серы, селена, теллура, открытие новых общих реакций и разработку методов синтеза органических и элементоорганических соединений (реакция Трофимова; реакция Трофимова-Гусаровой), а также создание технологически ориентированных методов получения прекурсоров фармацевтических препаратов, электропроводящих, окислительно-восстановительных и фоточувствительных полимеров, эпоксидных смол, сшивающих агентов, ионитов, органических электролитов, экстрагентов, сорбентов, поверхностно-активных веществ, присадок к топливам.

Научная и научно-организационная деятельность Бориса Александровича и его школы получили широкую известность в нашей стране и международное признание. Он почетный член Азиатско-тихоокеанской академии Материалов, почетный член Центра гетероциклических соединений штата Флорида (США) и др.; член редколлегий Журнала органической химии (Россия), Journal of Sulfur Chemistry (Канада), «Химия гетероциклических соединений» (Латвия), «Targets in Heterocyclic Chemistry» (Италия), Molecules.

Эксперт Российской государственной корпорации «РОСНАНО», 2009.

Эксперт Российского научного фонда, 2015.

Приглашенный профессор: университет Бригэма-Янга (г. Прово, США), 1991, 2000; университеты и высшие учебных заведений Дели, Мадраса, Джайпура, Хайдерабада (Индия), 1988, 1990; университет Солт-Лейк-Сити 1991; университеты Амстердама, Утрехта, Ниймегена, Девентера (Нидерланды), 1992; университеты Гейдельберга, Тюбнгена, Эрлангена (Германия), 1992; Педагогический университет, Кашан-Париж (Франция), 2003.

---

---

**ТЕЗИСЫ  
ПЛЕНАРНЫХ  
ДОКЛАДОВ**

---

---

**PROGRESS IN CATALYST DEVELOPMENT FOR THE CO<sub>2</sub> UTILIZATION**

Prof. Francis Verpoort

*LOCOM*

*State Key Lab of Advanced Technology for Material Synthesis and Processing  
Wuhan University of Technology  
Wuhan, 430070  
PR China*

Abstract:

With modern industry development, carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) has attracted more and more attention as its unignorable influence on the greenhouse effect. While in the aspect of synthetic chemistry, CO<sub>2</sub> is considered as an ideal C1 source for its merits, such as nontoxicity, economy, renewability, and abundance. Based on this, the transformation of CO<sub>2</sub> into organics using catalysts has become a highly promising area in modern green and sustainable chemistry. Up to now, numerous strategies have been developed to effectively utilize CO<sub>2</sub> for the synthesis of valuable chemicals. A wide variety of terminal and internal substrates are converted efficiently with high selectivity using catalysts based on Ag and Zn. Combined with ionic liquids remarkably stable and recyclable systems are generated for subsequent use with almost the same activity.



## PHYSICAL PROPERTY AND CHEMICAL REACTION OF MATERIALS UNDER EXTREME HIGH PRESSURE WITH s-dDAC

Guoqiang Yang<sup>1,2</sup>

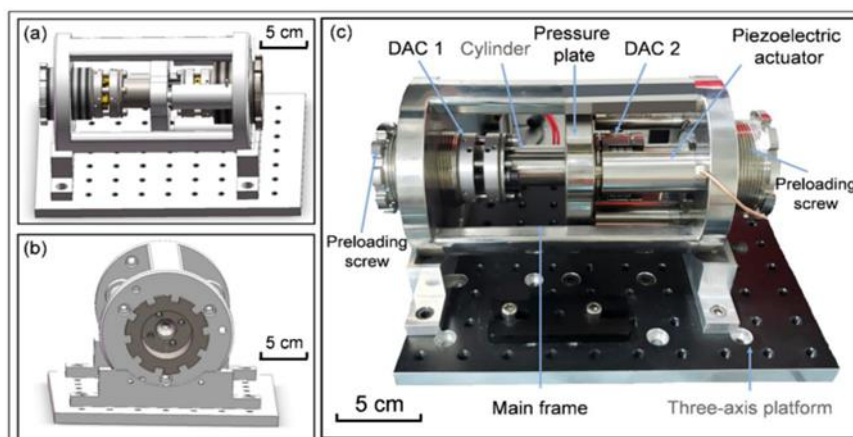
<sup>1</sup> *Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100190, China*

<sup>2</sup> *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 101408, China*

*E-mail: [gqyang@iccas.ac.cn](mailto:gqyang@iccas.ac.cn)*

Static high-pressure experiments are a steady pressure loading process in which the system is assumed to be thermally balanced with its surroundings. In contrast, dynamic high-pressure experiments could be considered to be adiabatic because of the rapid pressurization. In fact, there is another mode of pressure loading/unloading that is exemplified by the static and dynamic diamond anvil cell (s-dDAC) in our work, for which the pressurization rate can be controlled consistently and accurately between that of static high-pressure technique and dynamic high-pressure technique therefore the physical process involved is neither isothermal nor adiabatic, but a special intermediate process.

On behalf of the s-dDAC device, time-dependent high pressure non-equilibrium dynamics processes, including phase transition kinetics, metastable phase formation and interception, crystal growth, chemical reaction, strain and stress processes and so on could be investigated powerfully. Recently in our lab, the abnormal mechanoluminescence behavior of ZnS:Mn,<sup>1</sup> the crystalline phase transition kinetics of pyridine<sup>2</sup> and the pressure induced polymerization of methyl methacrylate<sup>3</sup> were systematically studied and illustrated using this device.



The s-dDAC assembled with two DACs for compression and decompression: (a) schematic front view; (b) schematic side view; (c) photograph and details of the components.

### References

1. Zhang L, Shi K, Wang Y, et al. *Nano Energy*, **2021**, 85, 106005.
2. Zhang L, Shi K, Wang Y, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2021**, 125, 6983-6989.
3. Yang H, Shi K, Dong X, et al. Submitted to *CCS Chemistry*.

## КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОНДЕНСАЦИЯ $\alpha$ -ПИНЕНА И 3-КАРЕНА С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ

А.Ю. Сидоренко<sup>a)</sup>, Ю.М. Курбан<sup>a)</sup>, И.В. Ильина<sup>b)</sup>, Н.С. Ли-Жуланов<sup>b)</sup>, О.С. Патрушева<sup>b)</sup>  
В.В. Гольцова<sup>b)</sup>, М.П. Бей<sup>a)</sup>, К.П. Волчо<sup>b)</sup>, Н.Ф. Салахутдинов<sup>b)</sup>, Д.Ю. Мурзин<sup>c)</sup>,  
В.Е. Агабеков<sup>a)</sup>

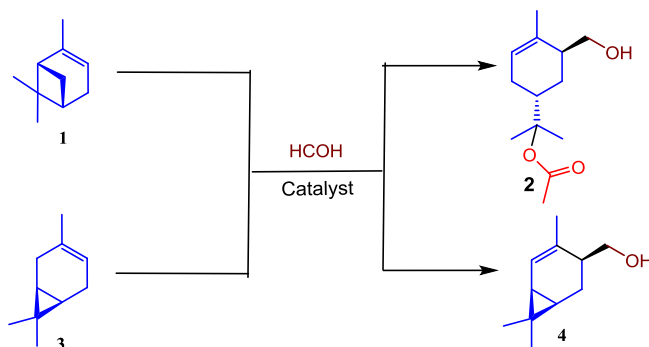
<sup>a)</sup> *Институт химии новых материалов НАН Беларуси, ул. Скорины д.36, г. Минск, 220084,  
Республика Беларусь e-mail: [Sidorenko@ichnm.by](mailto:Sidorenko@ichnm.by)*

<sup>b)</sup> *Новосибирский институт органической химии, пр. Лаврентьева. д.9, г. Новосибирск, 630090,  
Российская Федерация*

<sup>c)</sup> *Åbo Akademi University, Henriksgatan 2, 20500 Turku/Åbo, Finland*

Терпеновые углеводороды и терпеноиды широко используются для синтеза лекарственных средств, биологически активных и душистых соединений [1]. В настоящей работе изучена каталитическая конденсация  $\alpha$ -пинена и 3-карена, основных компонентов скипидара, с формальдегидом (ФА), используя уксусную кислоту в качестве растворителя.

В случае  $\alpha$ -пинена **1** целевым продуктом реакции является 8-ацетокси-4-гидроксиметиллимонен **2**, новый терпеноид, который можно рассматривать как хиральную платформу для синтеза. На галлуазитовых нанотрубках и монтмориллоните К-10 с относительно низкой кислотностью (45,0–104,0 мкмоль/г) преимущественно образуются продукты прямого протонирования **1** (до 52,8%). В присутствии цеолита H-Beta-25 (301,0 мкмоль/г) и H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> значения селективности по продуктам присоединения ФА (32,3–35,3%) и его прямого протонирования **1** (30,0–36,8%) сопоставимы. Однако при использовании H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> количество производных борнеола, образующихся в результате перегруппировки Вагнера-Меервейна, является наименьшим (13,5%), что приводит к наибольшей селективности по соединению **2** (24,0%).



Продукт конденсации 3-карена **3** с формальдегидом – *транс*-4-гидроксиметил-2-карен **4** – душистое вещество, которое также находит применение для синтеза хиральных гетероциклических соединений [2]. В условиях кислотного катализа продукт **4** подвергается вторичным превращениям в результате присоединения ФА и уксусной кислоты. Селективность по *транс*-4-гидроксиметил-2-карену **4** увеличивается при использовании избытка ФА (3.0 экв) и катализатора (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 2.0 экв), достигая 68,0%.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (грант X23РНФ-028) и РНФ (23-43-10019).

### Литература

1. Patrusheva, O.S. [et al]. *Russ. Chem. Rev.*, 2018, 87, 771-796.
2. Sidorenko, A.Yu. [et al]. *Appl. Catal. A:Gen.*, 2022, 629, 118395.

## ИСКУССТВЕННЫЙ ИНТЕЛЛЕКТ В ИССЛЕДОВАНИИ ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

В.П. Анаников

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

Стремительный рост объёма накапливаемых экспериментальных данных, сложность соотнесения явлений на молекулярном и наноразмерном уровнях и необходимость качественно нового скачка в разработке новых химических технологий обуславливают активное внедрение алгоритмов искусственного интеллекта в химические исследования. На примере конкретных химических задач, в настоящем докладе рассматриваются актуальные тенденции в развитии практических приложений алгоритмов искусственного интеллекта для создания высокоактивных катализаторов [1,2], анализа спектральных данных [3] и понимания механизмов формирования и функционирования микро- и нано-размерных систем [4,5].

*Благодарность. Исследование выполнено при поддержке гранта РФФ 22-13-00247.*

### Литература

- [1] Galushko A.S., Boiko D.A., Pentsak E.O., Eremin D.B., Ananikov V. P. "Time-Resolved Formation and Operation Maps of Pd Catalysts Suggest a Key Role of Single Atom Centers in Cross-Coupling", *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, asap. <https://doi.org/10.1021/jacs.3c00645>
- [2] Eremin D.B., Galushko A.S., Boiko D.A., Pentsak E.O., Chistyakov I.V., Ananikov V. P., "Toward Totally Defined Nanocatalysis: Deep Learning Reveals the Extraordinary Activity of Single Pd/C Particles", *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144, 13, 6071–6079. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c01283>
- [3] Boiko D.A., Kozlov K.S., Burykina Yu.V., Ilyushenkova V.V., Ananikov V.P. "Fully Automated Unconstrained Analysis of High-Resolution Mass Spectrometry Data with Machine Learning", *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144, 32, 14590-14606. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c03631>
- [4] Boiko D.A., Pentsak E.O., Cherepanova V.A., Gordeev E. G., Ananikov V.P. "Deep neural network analysis of nanoparticle ordering to identify defects in layered carbon materials", *Chem. Sci.*, **2021**, 12, 7428-7441. <https://doi.org/10.1039/D0SC05696K>
- [5] Kashin A.S., Boiko D.A., Ananikov V. P. "Neural Network Analysis of Electron Microscopy Video Data Reveals the Temperature-Driven Microphase Dynamics in the Ions/Water System", *Small*, **2021**, 2007726. <https://doi.org/10.1002/sml.202007726>

## ДИНАМИЧЕСКИЕ КОВАЛЕНТНЫЕ СВЯЗИ: СПОСОБЫ АКТИВАЦИИ СВЯЗИ С-ОН В АЛКОКСИАМИНАХ

Е.Г. Багрянская

*Новосибирский институт органической химии им. Н.Н.Ворожцова СО РАН,  
просп. ак. Лаврентьева, 630090, Россия, e-mail: [egbagryanskaya@nioch.nsc.ru](mailto:egbagryanskaya@nioch.nsc.ru)*

В докладе будет представлен обзор методов активации алкоксиаминов, разработанных с целью их применений в самых разных областях [1-4]. В последние годы был изучен широкий спектр физических, химических и биологических способов активации гомолиза алкоксиаминов. Некоторые из этих способов были открыты совсем недавно и в настоящее время недостаточно изучены, что открывает перспективы для дальнейшего применения алкоксиаминов в материаловедении и биологии.

Динамические ковалентные связи - это ковалентные связи, лабильные под действием определенных стимулов, которые являются неотъемлемой частью разработки материалов нового поколения. Алкоксиамины  $R_1R_2NO-R_3$  демонстрируют уникальную связь С-О, которая является несимметричной между соседними атомами О и С. Разрыв этой связи может происходить гомолитически, гетеролитически и мезолитически в ответ на изменение широкого спектра физических, химических и биологических параметров, а кинетика и термодинамика реакции может быть меняться путем изменения структуры  $R_1$ ,  $R_2$  и  $R_3$ . Алкоксиамины используются как инициаторы в процессах радикальной полимеризации, контролируемой нитроксильными радикалами [2-4]. В обзоре будут обсуждены основные способы активации С-ОН с использованием УФ-света, поверхностного плазмонного резонанса, электрохимии, химического окисления, протонирования, нековалентной связи, ферментативной активации и др.

### Литература

1. Audran G., Bagryanskaya E., Bikanga R., Coote K., Guselnikova O., Hammill C., Marque S., Mellet F, Postnikov P., *Progress in Polymer Science*. **2023**, 101726
2. S.A. Cherkasov, A.D. Semikina, P.M. Kaletina, Yu.F. Polienko, D.A. Morozov, A.M. Maksimov, I.A. Kirilyuk, E.G. Bagryanskaya, D. Parkhomenko, *ChemPhysChem*, **2021**, 86, 180-1086.
3. G. Audran, E.G. Bagryanskaya, S.R. A. Marque, P. Postnikov, *Polymers* 2020, 12(7), 1481
4. M. Edeleva, G. Audran, S. Marque, E. Bagryanskaya, *Materials*, **2019**, 12, 688-707.

## ТЕТРАПИРРОЛЬНЫЕ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРЫ: ДОСТИЖЕНИЯ, ДОГМЫ, ПРОТИВОРЕЧИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Ю.Г. Горбунова<sup>a,b</sup>

a) *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4, г. Москва, 119071, Россия, [yulia@igic.ras.ru](mailto:yulia@igic.ras.ru)*

b) *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский проспект, д. 31, г. Москва, 119991, Россия*

Фотодинамическая терапия (ФДТ) - быстро развивающийся метод лечения онкологических и бактериальных заболеваний, основанный на фотосенсибилизации кислорода с образованием активных форм, разрушающих специфические биологические мишени. Среди сенсibilizаторов особое внимание привлекают тетрапиррольные соединения природного и синтетического происхождения [1,2].

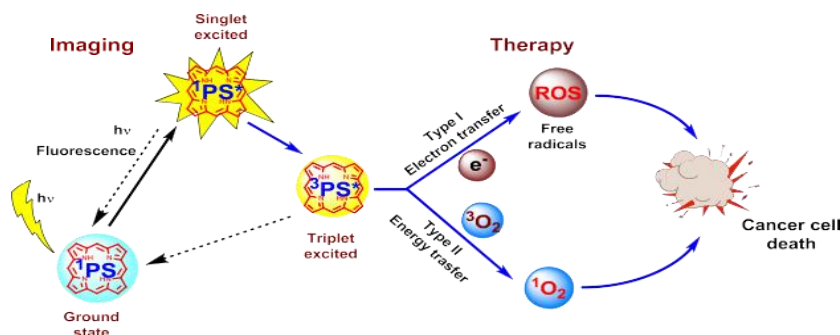


Рисунок 1. Применение фотосенсибилизаторов на основе тетрапиррольных соединений в медицине [1].

В докладе будет обсуждаться современные данные, посвященные дизайну, синтезу и особенностям фотофизических и агрегационных свойств координационных соединений на основе тетрапиррольных лигандов, включая данные научной группы автора доклада [3-13].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 19-13-00410-П.

### Литература

- [1]. Koifman O.I. et al. *Macroheterocycles* **2022**, 15 (4), 207.
- [2] Otvagin V.F. et al. *J. of Medicinal Chemistry*, **2019**, 62, 11182.
- [3] Meshkov I.N. et al. *Chem. Commun.* **2017**, 53 (71), 9918.
- [4] Sokolov V.S. et al. *Scientific Reports*, **2018**, 8, 14000.
- [5] Kolesnikov I. E. et al. *Mater. Des.* **2021**, 203, 109613.
- [6] Kolomeychuk F.M., et al. *J. Am.Chem.Soc.*, **2021**, 143, 14053.
- [7] Bunin D.A. et al. *Dyes and Pigments*, **2022**, 207, 110768.
- [8] Kolesnikov I.E. et al. *Sensors and Actuat. A: Phys.*, **2022**, 347, 113917.
- [9] Polivanovskaia D.A. et al. *Membranes* **2022**, 12, 846.
- [10] Yagodin A.V. et al. *Dyes and Pigments*, **2023**, 208, 111326.
- [11] Safonova E.A. et al. *Molecules*, **2023**, 28, 1094.
- [12] Batishchev O.V. et al. *Front. Molec. Biosci.*, **2023**, 10, 1192794.
- [13] Bunin D.A. et al. *Biophysical Reviews*, **2023**, accepted.

Международная конференция по химии «Байкальские чтения-2023»  
Иркутск, 4-8 сентября 2023 г.

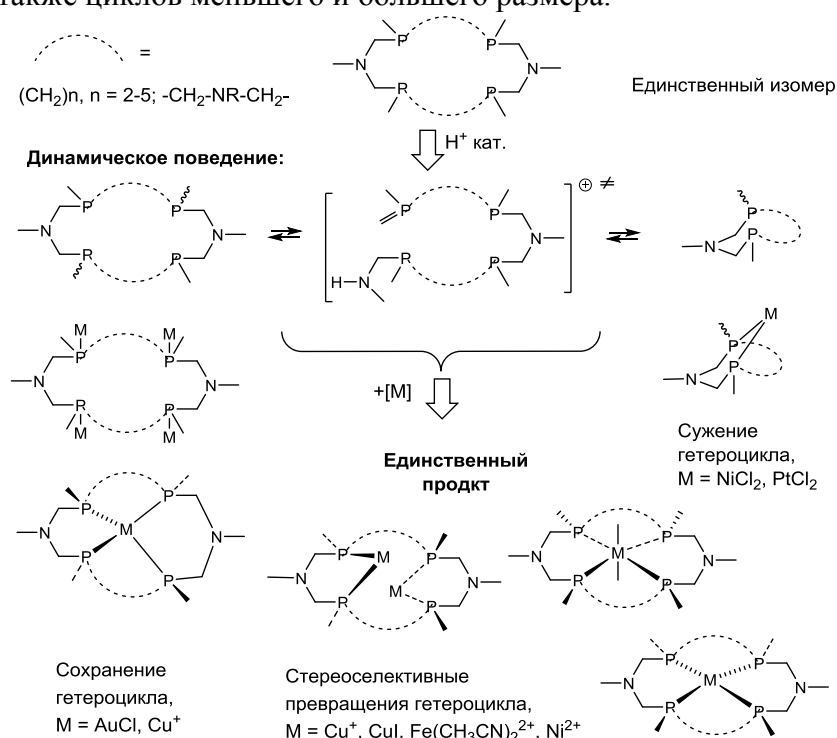
С.Н. Калмыков

## ХИМИЯ P,N-МАКРОЦИКЛОВ. ВЧЕРА, СЕГОДНЯ, ЗАВТРА

А.А. Карасик

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ОСП ФИЦ КазНЦ РАН,  
420088, Казань, Арбузова, 8, e-mail: [karasik@iopc.ru](mailto:karasik@iopc.ru)*

Фосфорсодержащие макроциклы привлекают внимание как перспективные строительные блоки новых координационных соединений, катализаторов и материалов. Нами был разработан стереоселективный метод получения широких рядов P,N-содержащих корандов, криптандов и циклофанов, основанный на ковалентной самосборке в трехкомпонентной смеси соответствующих P-N фосфинов, N-N аминов и формальдегида. Было обнаружено, что в растворах макроциклы существуют в виде динамической системы взаимопревращающихся стереоизомеров, а также циклов меньшего и большего размера.



Продемонстрировано, что в зависимости от условий проведения реакций и конфигурации центрального иона можно селективно получать комплексы переходных металлов с полным сохранением [1], стереоселективной трансформацией [2] или сжатием/расширением [3, 4] гетероциклического лиганда. Разработан протокол позволяющий стабилизировать комплексы с полезными каталитическими или люминесцентными свойствами в виде наночастиц ядро(нанокolloиды комплексов)-оболочка (полиэлектролиты) пригодных для биомедицинского применения [5].

Исследование проведено при поддержке РФФИ (грант № 22-13-00147).

### Литература

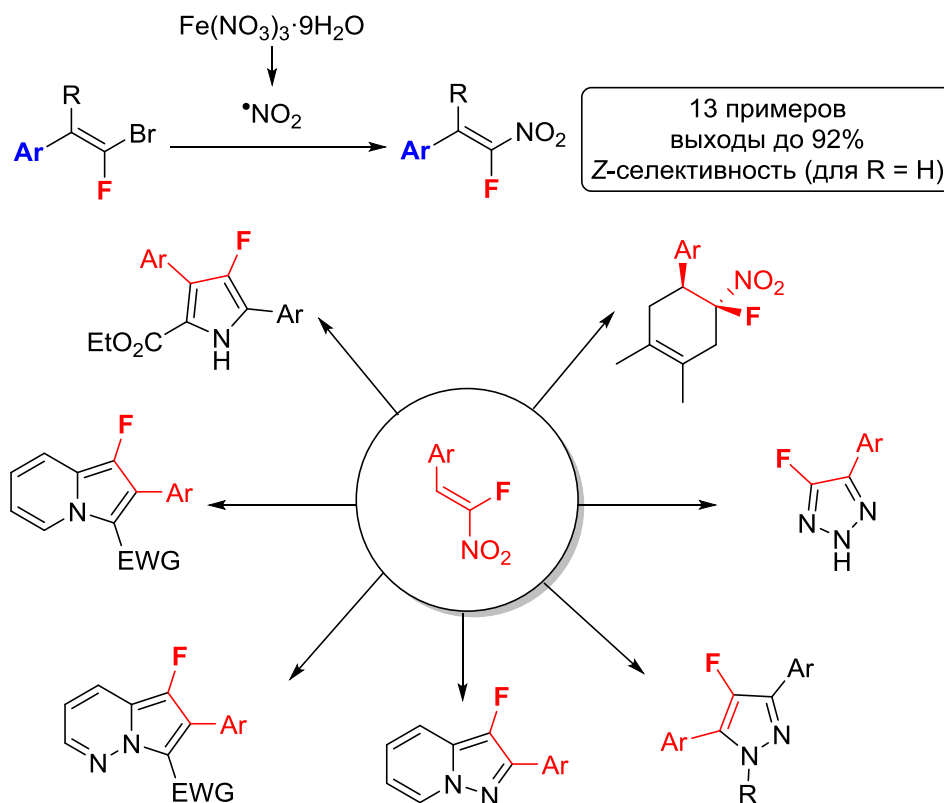
1. Musina, E., Strel'nik, I., Shpagina, A. et al. *Polyhedron* **2022**, 225, 116053.
2. Musina, E., Wittmann, T., Musin, L. et al. *J. Org. Chem.* **2020**, 85, 14610–14618.
3. Musina, E., Wittmann, T., Latypov, S. et al. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 3053–3060
4. Strel'nik, I., Dayanova, I., Poryvaev, T., et al. *Mendeleev Commun.* **2020**, 30, 40–42.
5. Faizullin B., Elistratova J., Strel'nik I. et al. *Inorganics* **2023**, 11, 141.

## ФТОРИРОВАННЫЕ НИТРОСТИРОЛЫ – СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ ФТОРАЦЕТИЛЕНОВ

В.Г. Ненайденко

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия  
119991, Россия, г. Москва ул. Ленинские Горы, д. 1  
[nenajdenko@gmail.com](mailto:nenajdenko@gmail.com)

Использование фторсодержащих строительных блоков для конструирования фторсодержащих гетеро- и карбоциклических систем является очень привлекательным подходом, поскольку введение фтора на поздней стадии часто сопровождается необходимостью использования дорогих фторирующих реагентов и низкими выходами. В настоящем докладе раскрывается синтетический потенциал фторированных нитроолефинов – аналогов нестабильных и взрывоопасных фторацетиленов. Эти соединения были получены радикальным нитрованием 1-бром-1-фторолефинов [1] и были успешно применены в синтезе целого ряда новых фторсодержащих гетеро- и карбоциклических соединений (Схема 1). Отдельное внимание в работе уделяется новым возможностям для эффективного синтеза ранее неизвестных фторированных в остове BODIPY.



Литература

1. V. A. Motornov, V. M. Muzalevskiy, A. A. Tabolin, R. A. Novikov, Y. V. Nelyubina, V. G. Nenajdenko, S. L. Ioffe, *J. Org. Chem.* **2017**, 82, 5274-5284.

Автор выражает благодарность за поддержку гранту РФФ 23-73-00014.



## АЦИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ГЕКСААЗАИЗОВЮРЦИТАНА – НОВЫЙ КЛАСС МУЛЬТИТАРГЕТНЫХ НИЗКОТОКСИЧНЫХ АНАЛЬГЕТИКОВ

С.В. Сысолятин<sup>a)</sup>, Д.А. Кулагина<sup>a)</sup>, В.В.Еремина<sup>a)</sup>, Н.А.Алексеева<sup>a)</sup>,  
С.Г. Крылова<sup>b)</sup>, Е.А. Киселева<sup>b)</sup>

<sup>a)</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), ул. Социалистическая, 1, г. Бийск, 659322, Россия, e-mail: [imbiri@rambler.ru](mailto:imbiri@rambler.ru)

<sup>b)</sup> Научно-исследовательский институт фармакологии и регенеративной медицины имени Е.Д. Гольдберга Томского национального исследовательского медицинского центра, (НИИФирМ им. Е.Д. Гольдберга Томского НИМЦ), пр. Ленина, 3, г. Томск, 634028, Россия.

Различные производные гексаазаизовюрцитана, относящиеся к классу каркасных полициклических аминов способны проявлять различную биологическую активность. Однако исследования производных 2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана (ТА) преимущественно направлены на синтез высокоэнергетических соединений и их прекурсоров.

Нами были разработаны методы функционализации ТА. Так ацилированием ТА селективно получают моно- и диацильных производных, которые в фармакологических исследованиях совместно с НИИФирМ им. Е.Д. Гольдберга проявили себя, как эффективные безопасные ненаркотические анальгетики с широким терапевтическим профилем [1-5].

Анальгетическая активность препаратов сопоставима с активностью широко применяемого наркотического анальгетика Трамадол, при этом они не обладают ulcerогенным действием (характерным для НПВС), не вызывают привыкания и снижения работоспособности, не оказывают влияния на фертильность.

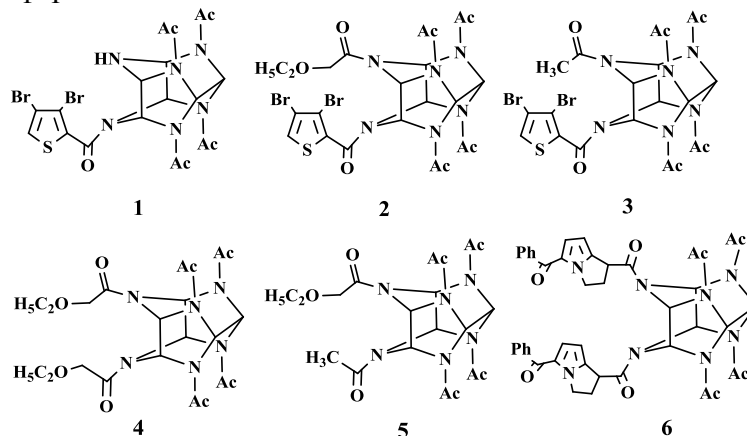


Рисунок 1 – Производные гексаазаизовюрцитана с анальгетической активностью

Помимо анальгетической активности, представленные производные обладают: **1** – противосудорожной [1] и антиметастатической активностью [2], **4** – выраженной противовоспалительной активностью [3]. Широта терапевтического действия производных гексаазаизовюрцитана делает их максимально привлекательными для проведения научных исследований и использования в качестве кандидатов на прохождение полного цикла создания инновационных лекарственных средств.

### Литература

1. Agüero, S. ACS Omega. **2021**, 6, 15400-15411.
2. Lopatina, K.A. Siberian journal of oncology. **2020**, 19, 76-81.
3. Krylova, S.G. Bull Exp Biol Med. **2022**, 2, 230-235.
4. Пат. Российская Федерация 2558148 (**2015**).
5. Пат. Российская Федерация 2769523 (**2022**).

## ЗА ПРЕДЕЛАМИ ХИМИИ АЦЕТИЛЕНА ФАВОРСКОГО

Б.А. Трофимов, Е.Ю. Шмидт

*Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1, Иркутск, 664033, Россия, e-mail: [boris\\_trofimov@irioch.irk.ru](mailto:boris_trofimov@irioch.irk.ru)*

Обсуждается открытие, развитие и применение в органическом синтезе новых основно-каталитических реакций ацетилена (гидрокарбонилирование ацетиленов, этинилирование иминов, самоорганизация сложных структур с участием нескольких молекул ацетилена, реакция кетоксимов с ацетиленом), которые фундаментально раздвигают границы классической химии ацетилена Фаворского. Анализируются следующие циклы исследований:

1. *Гидрокарбонилирование ацетиленов* (присоединение карбанионов кетонов к ацетиленам): стереоселективный синтез (гет)арилаллилкетон, их синтетическое применение [1]. Диастереоселективная самоорганизация из двух молекул кетона и двух молекул ацетилена мостиковых ацеталей с каркасом фронталена, ближайших родственников феромонов насекомых и гормонов млекопитающих, их синтетическое применение [2]. Диастереоселективная самоорганизация циклопентенолов из двух молекул кетона и двух молекул ацетилена [3]. Самоорганизация замещенных фуранов из кетонов и двух молекул ацетилена [4].

2. *Этинилирование иминов* (присоединение ацетиленовых карбанионов к связи C=N) [5], синтез пропаргиламинов. Субстратозависимая дивергентность реакции [6]: синтез 1- и 2-азадиенов, пирролинов, 1*H*- и 2*H*-пирролов, имидазопиридинов. Ведущая роль этой реакции в самоорганизации сложных структур [7], таких как пирролы, ацетилбисамины, пирроло[3,2-*b*]индолы, пирролидины, бензилиденпиперидинолы.

3. *Реакция кетоксимов с ацетиленом*: общий синтез пирролов [8], интермедиаты реакции (гидроксипирролины, 3*H*-пирролы), их синтетическое применение [9].

### Литература

1. (a) Trofimov, B.A., Schmidt, E.Yu., Zorina, N.V., Ivanova, E.V., Ushakov, I.A. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 6880.
2. (a) Schmidt, E.Yu., Semenova, N.V., Ivanova, E.V., Tatarinova, I.V., Ushakov, I.A., Trofimov, B.A. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 2632. (b) Schmidt, E.Yu., Semenova, N.V., Tatarinova, I.V., Ushakov, I.A., Vashchenko, A.V., Trofimov, B.A. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 4275.
3. Schmidt, E.Yu., Trofimov, B.A., Bidusenko, I.A., Ushakov, I.A., Protsuk, N.I., Gatilov, Yu.V. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 4040.
4. Schmidt, E.Yu., Bidusenko, I.A., Cherimichkina, N.A., Ushakov, I.A., Borodina, N.N., Smirnov, V.I., Trofimov, B.A. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 15944.
5. Bidusenko, I.A., Schmidt, E.Yu., Ushakov, I.A., Trofimov, B.A. *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 4845.
6. (a) Bidusenko, I.A., Schmidt, E.Yu., Protsuk, N.I., Ushakov, I.A., Vashchenko, A.V., Trofimov, B.A. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 2611. (b) Bidusenko, I.A., Schmidt, E.Yu., Ushakov, I.A., Vashchenko, A.V., Trofimov, B.A. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 4121.
7. Schmidt, E.Yu., Semenova, N.V., Ushakov, I.A., Vashchenko, A.V., Trofimov, B.A. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 4743.
8. Trofimov, B.A., Mikhaleva, A.I., Schmidt, E.Yu., Sobenina, L.N. *Chemistry of Pyrroles*, CRC Press. **2015**.
9. Ivanova, E.E., Shabalin, D.A., Ushakov, I.A., Vashchenko, A.V., Schmidt, E.Yu., Trofimov, B.A. *Org. Biomol. Chem.* **2023**, *21*, 1725. Shabalin, D.A., Ushakov, I.A., Kuzmin, A.V., Vashchenko A.V., Schmidt, E.Yu., Trofimov, B.A. *Tetrahedron Lett.* **2020**, *61*, 151533.

## НОВЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ АЛЛОКОЛХИЦИНОИДЫ: СИНТЕЗ, СОЗДАНИЕ ЛИПОСОМАЛЬНЫХ НАНОЧАСТИЦ, ПРОТИВООПУХОЛЕВЫЕ И АНТИФИБРОЗНЫЕ СВОЙСТВА

А.Ю. Фёдоров, Е.С. Щегравина, Ю.А. Грачёва, А.Р. Ситдикова

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
кафедра органической химии, 603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23  
E-mail: [afedorovNN@yandex.ru](mailto:afedorovNN@yandex.ru)*

Разработаны методы синтеза ранее не известных гетероциклических аллоколхициноидов в нерацемическом виде, синтезированы их водорастворимые и липидные производные. Полученные соединения проявляют *in vitro* цитотоксичность в пикомолярном диапазоне концентраций и значительную *in vivo* противоопухолевую активность. Созданы энзиматически-расщепляемые и рН-чувствительные липосомальные формы колхициноидных противоопухолевых агентов. Исследована возможность применения колхициноидных агентов для лечения фиброза печени на мышинных моделях.

### Литература

- [1] Iu. A. Gracheva et al., *Org. Biomol. Chem.*, **2023**, <https://doi.org/10.1039/D3OB00827D>
- [2] Iu. A. Gracheva et al., *Pharmaceutics* **2023**, *15* (4), 1034.
- [3] A. Yu. Fedorov, et al., *ACS Omega* **2022**, *7*, 2591.
- [4] E.S. Schegravina, et al., *Eur. J. Med. Chem.*, **2020**, *207*, 112724.
- [5] Iu. A. Gracheva et al., *J. Med. Chem.*, **2020**, *63*, 10618.
- [6] Iu. A. Gracheva et al., *RSC Med. Chem.*, **2020**, *11*, 696.
- [7] E.S. Schegravina, et al., *Bioconjugate Chem.*, **2019**, *30* (4), 1098.
- [8] E.S. Schegravina, et al., *Synthesis*, **2019**, *51* (07), 1611.
- [9] Iu. A. Gracheva et al., *Synthesis*, **2018**, *50* (14), 2753.
- [10] E.S. Schegravina, et al., *Eur. J. Med. Chem.*, **2017**, *141*, 51.
- [11] Iu. A. Gracheva et al., *Eur. J. Med. Chem.*, **2017**, *126*, 432.
- [12] Iu. A. Gracheva et al., *Synthesis*, **2017**, *49*, 4335.
- [13] E.S. Schegravina, et al., *Eur. J. Org. Chem.*, **2016**, *34*, 5620.
- [14] E.S. Schegravina, et al., *J. Med. Chem.* **2015**, *58*, 692

Благодарности: РФФ (19-13-00158)

## ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В УСЛОВИЯХ РЕАЛЬНОГО КАТАЛИЗА: НАДЕЖНОСТЬ VS ТРУДОЕМКОСТЬ

А.Ф. Шмидт, А.А. Курохтина, Е.В. Ларина, Н.А. Лагода

*Иркутский государственный университет, химический факультет, ул. К. Маркса, д.1,  
Иркутск, 664003, Россия, e-mail: [aschmidt@chem.isu.ru](mailto:aschmidt@chem.isu.ru)*

Реализация в ходе подавляющего большинства каталитических реакций процессов взаимопревращения активных и неактивных форм катализатора в настоящее время не вызывает сомнений. В такой ситуации задача установления природы соединений катализатора, являющихся носителями каталитической активности, а также направлений их превращений внутри основного каталитического цикла реакции и за его пределами, является нетривиальной. Одним из наиболее популярных подходов для ее упрощения является переход к так называемым модельным условиям реакций с использованием низких соотношений (близких к стехиометрическим) субстрат/катализатор и/или исключением одного или нескольких компонентов каталитических систем из реакционных смесей. Применение такого подхода, безусловно, способно приводить к получению важных данных о направлениях превращения катализатора, которые могут реализовываться в условиях каталитического процесса. Однако в силу сложного взаимного влияния компонентов и условий каталитических реакций прямой перенос получаемых в модельных экспериментах результатов на реальные каталитические системы с большой вероятностью может оказаться некорректным. В связи с этим для установления направлений превращения катализатора внутри и за пределами основного каталитического цикла образования продукта наиболее корректным является полное воспроизведение условий реальной каталитической реакции. При этом, поскольку катализ представляет собой кинетическое явление, к числу самых эффективных подходов к исследованиям механизмов сложных каталитических процессов относится исследование кинетических закономерностей развития реакций во времени [1]. Для получения наиболее полной картины механизма реакции исследование ее кинетики может проводиться с одновременным использованием физико-химических методов для анализа состояния катализатора (т.н. операндо исследования), математическим моделированием наблюдаемых экспериментально закономерностей с целью дискриминации альтернативных гипотез и т.д. В докладе обсуждаются примеры использования различных вариантов модельных и реальных каталитических экспериментов, иллюстрирующие преимущества и недостатки различных подходов к исследованию механизмов сложных реакций, на примере катализируемых соединениями палладия реакций кросс-сочетания арилгалогенидов (Сузуки-Мияуры, Мицуроки-Хека, Соногаширы и т. д.).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-13-00051-П.

### Литература

1. Widegren, J. A., Finke, R. G. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, 1-2, 317-341.

---

---

**ТЕЗИСЫ  
КЛЮЧЕВЫХ  
ДОКЛАДОВ**

---

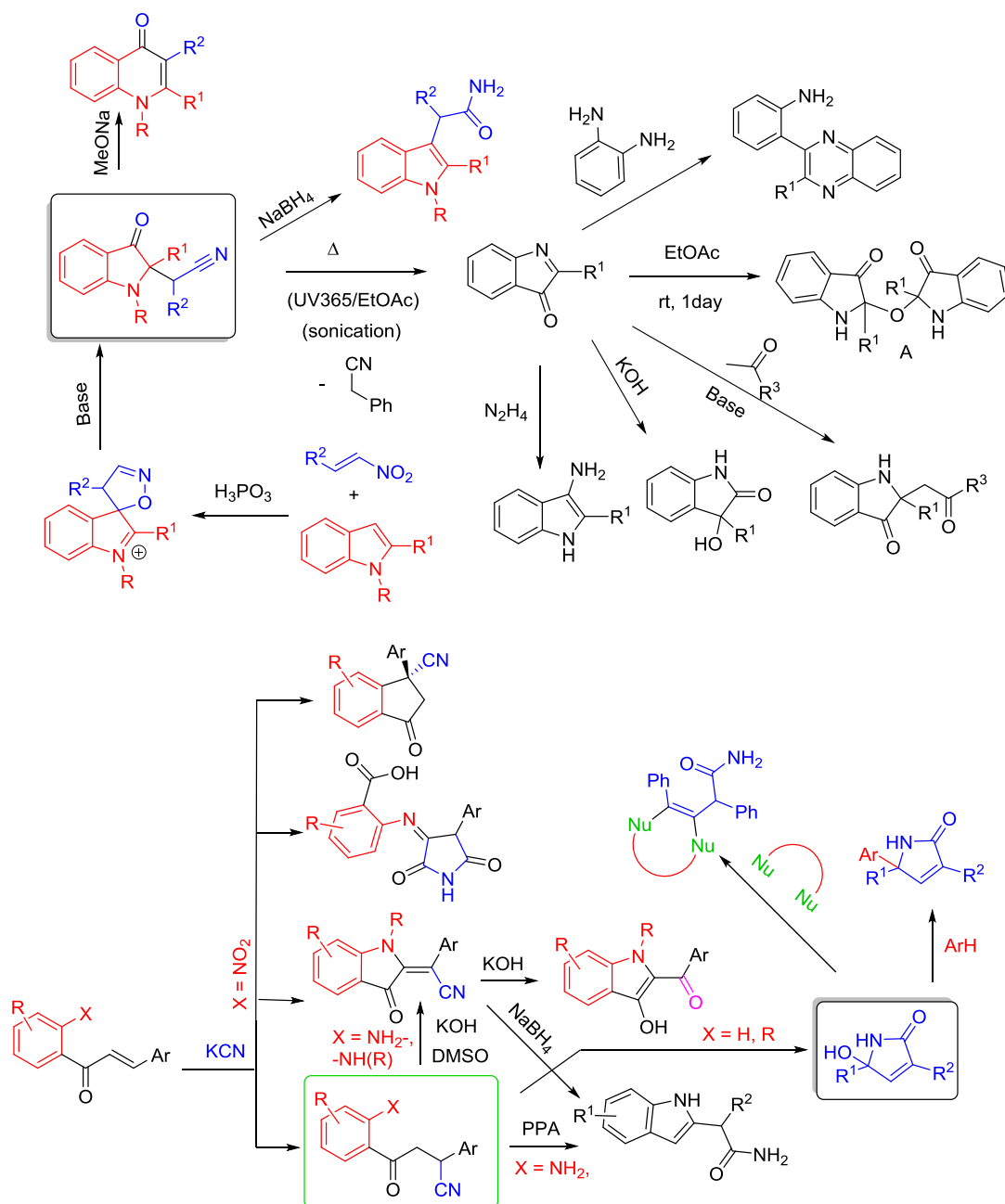
---

## ДИЗАЙН НОВЫХ ХИМИЧЕСКИХ ТРАНСФОРМАЦИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ $\beta$ -ЦИАНОКЕТОНОВ

А.В. Аксенов, Д.А. Аксенов, Н.А. Аксенов, Д.С. Момотова, А.А. Аксенова

Северо-Кавказский федеральный университет, ул. Пушкина, д.1, Ставрополь, 355017, Россия,  
e-mail: [aaksenov@ncfu.ru](mailto:aaksenov@ncfu.ru)

В докладе рассмотрены подходы к синтезу  $\beta$ -цианокетонов различного строения, альтернативные превращения халконов в ходе реакции с цианистым калием, а также различные превращения с участием  $\beta$ -цианокетонов. Примеры рассматриваемых сообщений приведены на схеме:



Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (Грант № 21-73-20051).  
<https://rscf.ru/en/project/21-73-20051/>

## ФОСФОРЕСЦЕНТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МАРГАНЦА(II) НА ОСНОВЕ ФОСФИНОКСИДОВ

А.В. Артемьев

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, проспект Академика  
Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: [chemisufarm@yandex.ru](mailto:chemisufarm@yandex.ru)*

Последние годы фосфоресцентные комплексы Mn(II) привлекают повышенный интерес благодаря своим привлекательным эмиссионным характеристиками, низкой токсичности, а также дешевизне и природной распространенности марганца (0.1% в земной коре). Сравнительно недавно было продемонстрировано использование комплексов Mn(II) в качестве эффективных триплетных эмиттеров для OLED устройств, а также высокочувствительных скинтилляторов, сенсоров и активных материалов для защиты информации.

В докладе представлены результаты наших исследований по созданию высокоэффективных люминесцентных систем на основе галогенидных комплексов Mn(II) с различными фосфиноксидами. На основе этих лигандов удалось синтезировать гибридные соединения Mn(II), проявляющие яркую фосфоресценцию при комнатной температуре (в том числе двухполосную), циркулярно-поляризованную люминесценцию (ЦПЛ), триблюминесценцию, а также вапо- и сольватохромную эмиссию.

В докладе обсуждаются:

- хиральные комплексы Mn(II), обладающие радиолюминесценцией и эффективной ЦПЛ, чувствительной к магнитному полю [1, 2];
- гибридные комплексы Mn(II)-Cu(I) с двухполосной эмиссией [3, 4];
- фото- и триблюминесценция координационных полимеров Mn(II) на основе *m*-карборансодержащих лигандов [5];
- полиморфная люминесценция бромидных комплексов Mn(II) [6];
- первый пример люминесценции иона Mn<sup>2+</sup> в квадратно-пирамидальном поле лигандов [7].

*Работа выполнена при поддержке РФФ (проект No 19-73-20196).*

### Литература

- [1] Artem'ev A.V., H. Meng et al. *Adv. Mater.* **2023**, 2303611.  
[2] Artem'ev A.V. et al. *Adv. Optical Mater.* **2023**, 2202811.  
[3] Artem'ev A.V., J. Li et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, 14, 31000.  
[4] Artem'ev A.V. et al. *Dalton Trans.* **2018**, 47, 7306.  
[5] Artem'ev A.V. et al. *Inorg. Chem. Front.* **2021**, 8, 2261.  
[6] Artem'ev A.V. et al. *Inorg. Chem. Front.* **2021**, 8, 3767.  
[7] Artem'ev A.V. et al. *Dalton Trans.* **2019**, 48, 16448.

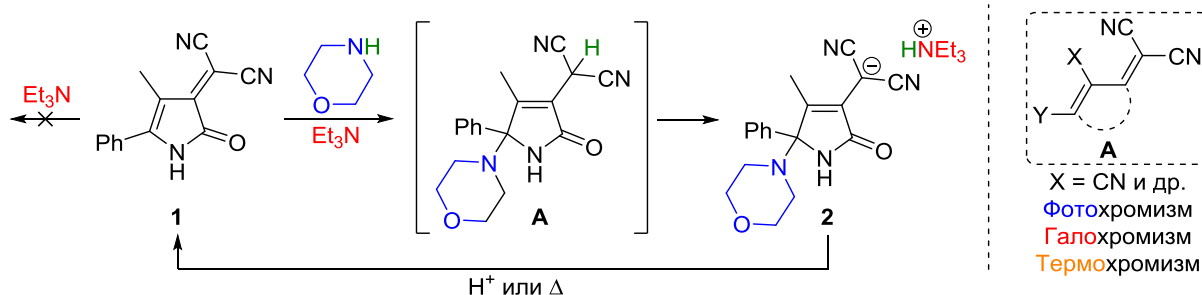
## НОВАЯ ГРУППА МУЛЬТИХРОМНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ОБРАТИМЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ДИ- И ТРИЦИАНОБУТАДИЕНОВЫХ СТРУКТУР

М.Ю. Беликов, А.Г. Миловидова

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, Московский пр., д. 15,  
Чебоксары, 428015, Россия, e-mail: [belikovmil@mail.ru](mailto:belikovmil@mail.ru)

В последние годы интенсивно исследуются полисопряженные соединения, имеющие в структуре несколько цианогрупп. Одним из достаточно новых и несистематизированных направлений их изучения является поиск среди непердельных нитрилов полихромных соединений с обратимо перестраиваемыми под действием различных факторов оптическими свойствами. Как показывают результаты наших исследований в данном направлении, структуры типа **A** являются перспективной многомаршрутной платформой для реализации на их основе обратимых превращений под действием облучения, кислотно-основных реагентов, температуры. Такое сочетание свойств структур **A** связано с активацией в них за счет наличия нескольких цианогрупп различных реакционных центров для взаимодействия с нуклеофилами и основными реагентами. Важно, что обратимые переходы между различными формами полинитрилов **A** часто сопровождаются контрастным изменением цветовых характеристик, что может найти применение в создании систем с настраиваемыми физико-химическими свойствами.

Одной из изучаемых нами в рамках данной тематики групп соединений являются производные пиррол-2-она типа **1**. Ранее было показано, что соединения данного типа обратимо реагируют с морфолином с образованием производных, содержащих в структуре два фрагмента данного амина [1]. Развивая исследования в этом направлении выяснено, что на основе соединения **1** могут быть получены производные с фрагментами уже двух различных аминов. Так, в результате исследования процессов в модельной системе, состоящей из пиррол-2-она **1**, морфолина и избытка триэтиламина, показано образование соединения **2**.



Для исследуемой реакции обнаружена ее обратимость. Пиррол **1** может образоваться при действии кислотных реагентов на соединение **2** либо при его нагревании. Процесс образования соли **2** примечателен еще и тем, что пиррол **1** не взаимодействует отдельно с триэтиламинем, а реакция начинается только при введении в систему морфолина.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-10303, <https://rscf.ru/project/21-73-10303/>.

### Литература

1. Belikov M.Yu., Milovidova A.G., Ievlev M.Yu. *New J. Chem.* **2022**, 46, 7845-7849.



## НЕКОВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ С УЧАСТИЕМ ГИДРИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Н.В. Белкова

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова 28,  
Москва, 119334, Россия, e-mail: [nataliabelk@ineos.ac.ru](mailto:nataliabelk@ineos.ac.ru)*

Бифункциональные комплексы переходных металлов, в которых центральный атом металла и фрагмент лиганда обладают свойствами кислоты и основания Льюиса, в настоящее время активно исследуются в качестве потенциальных катализаторов различных превращений (де)гидрирования, дегидриросочетания, изомеризации алкенов и т. д. Во многих из этих реакций гидридные комплексы являются активными интермедиатами, участвующими в нековалентных взаимодействиях при активации субстрата, активации или образовании молекулярного водорода и др. В этом докладе мы обсудим роль нековалентных взаимодействий в процессах трансферного гидрирования кетонов, катализируемого иминофосфонамидными комплексами рутения и родия [1-2], а также в изомеризации или гидроформилировании алкенов, катализируемом иридиевыми комплексами с пинцерными  $PC(sp^3)P$  лигандами [3-4] (Схема 1). При этом будет не просто проиллюстрировано наличие нековалентных взаимодействий на разных стадиях реакции, но и показано их влияние на характеристики катализаторов и механизмы реакции.

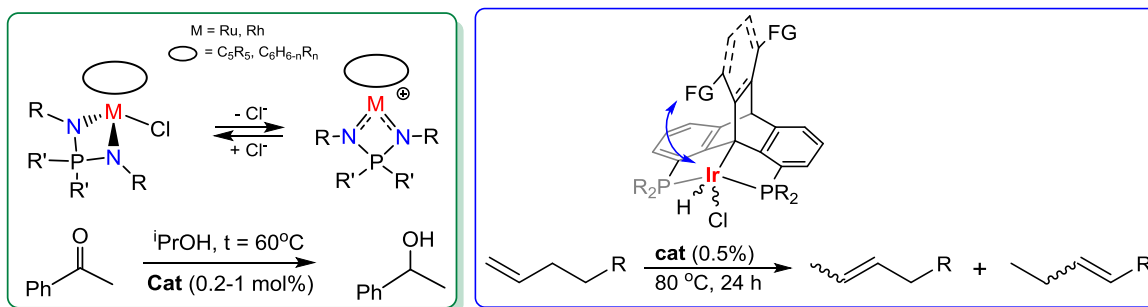


Схема 1.

### Литература

1. Kalsin, A. M.; Peganova, T. A.; Sinopalnikova, I. S.; Fedyanin, I. V.; Belkova, N. V.; Deydier, E.; Poli, R. *Dalton Trans.*, **2020**, *49*, 1473-1484.
2. Nekrasov, R. I.; Peganova, T. y. A.; Fedyanin, I. V.; Gutsul, E. I.; Filippov, O. A.; Belkova, N. V.; Kalsin, A. M. *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 16081-16092.
3. Gelman, D.; De-Botton, S.; Filippov, O. A.; Shubina, E. S.; Belkova, N. V. *ChemCatChem*, **2020**, *12*, 5959-5965.
4. Kirkina, V. A.; Silantsev, G. A.; De-Botton, S.; Filippov, O. A.; Titova, E. M.; Pavlov, A.A.; Belkova, N. V.; Epstein, L. M.; Gelman, D.; Shubina, E. S. *Inorg. Chem.*, **2020**, *59*, 11962-11975.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 19-13-00459-П.

## ДИЗАЙН И НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ НОРБОРНЕНОВ ДЛЯ МЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССОВ

М.В. Бермешев, Д.А. Алентьев, Е.В. Бермешева, А.И. Возняк, М.А. Зоткин,  
И.Л. Борисов

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 ГСП-1, Россия,  
e-mail: [bmv@ips.ac.ru](mailto:bmv@ips.ac.ru)

Мембранные процессы являются экологически безопасной альтернативой многим процессам разделения смесей газов, органических соединений и пр. Быстрое развитие технологий и ужесточение экологических требований к промышленным производствам делают востребованным поиск новых мембранных полимерных материалов для газоразделения, выделения органических соединений из сточных вод и разделения энантиомеров из соответствующих рацемических смесей. Одним из привлекательных классов мономеров для синтеза таких полимеров являются производные норборнена. Интерес к этим соединениям, как к мономерам, обусловлен несколькими причинами: а) возможностью синтеза широкого набора соединений с закономерно изменяемым строением с использованием реакций циклоприсоединения; б) напряженной структурой норборненового фрагмента, обеспечивающего высокую реакционную способность двойной связи; в) возможностью полимеризации по нескольким механизмам с образованием полимеров с различными основными цепями и свойствами. Все это открывает широкие возможности для направленного дизайна полимеров с заданными характеристиками.

В докладе будут рассмотрены последние достижения в направленном синтезе мембранных материалов на основе производных норборнена в сравнении с другими группами полимеров, разрабатываемых для аналогичных целей (рис. 1).

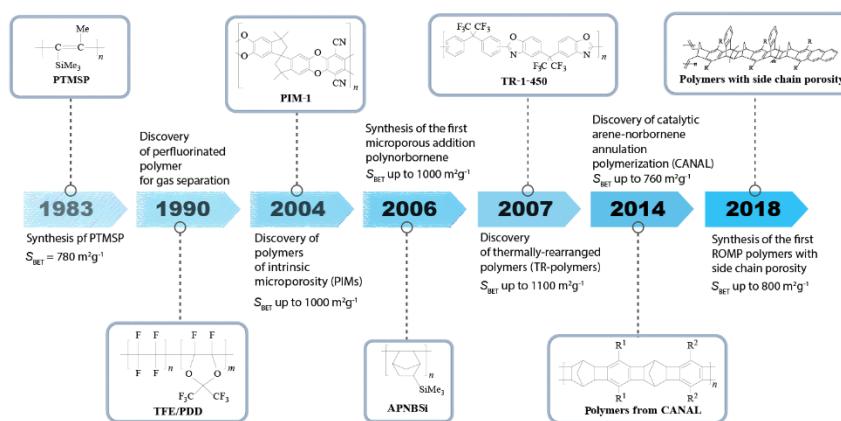


Рис. 1. Основные классы высокопроницаемых стеклообразных полимеров [1].

### Литература

1. Wang, X., Wilson, T.J., Alentiev, D., Gringolts, M., Finkelshtein, E., Bermeshev, M., Long, B.K. *Polym. Chem.* **2021**, *12*, 2947-2977.

Работа выполнена при частичной поддержке: Российского научного фонда (грант РНФ №20-13-00428-П, часть по синтезу и полимеризации замещенных норборнендикарбоксиимидов), гранта РНФ № 23-73-00126 (метатезисная полимеризация 5-н-алкил-2-норборненов), гранта Президента РФ №МД-497.2022.1.3 (полимеризация 5-этилиден-2-норборнена с разрушением бициклического фрагмента).

## ФАРМАКОФОРНЫЙ ПРОФИЛЬ ИНГИБИТОРОВ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВИРУСНЫХ БЕЛКОВ I ТИПА

С.С. Борисевич

Уфимский институт химии УФИЦ РАН, проспект Октября, д.71, Уфа, 450074, Россия,  
e-mail: [monrel@mail.ru](mailto:monrel@mail.ru)

Совокупный анализ биологических экспериментов и результатов молекулярного моделирования [1-3] позволил среди большого количества исследуемых соединений – найти структуры, проявляющие активность против как минимум двух типов вирусов: гриппа и коронавируса, гриппа и вируса Эбола, и гриппа, и респираторно-синцитиального вируса. Перечисленные вирусы относятся к разным семействам. Объединяет их только тип поверхностных белков. НА вируса гриппа, GP вируса Эбола, S-белок коронавирусов и F-белок RSV являются поверхностными вирусными белками I типа, со схожим механизмом слияния. Соединения (рисунок 1) имеют общий гидрофобный скаффолд «клетку», которая хорошо укладывается в гидрофобные полости сайтов связывания. Эти полости во всех случаях устилаются Leu, Val, Met, Phe.

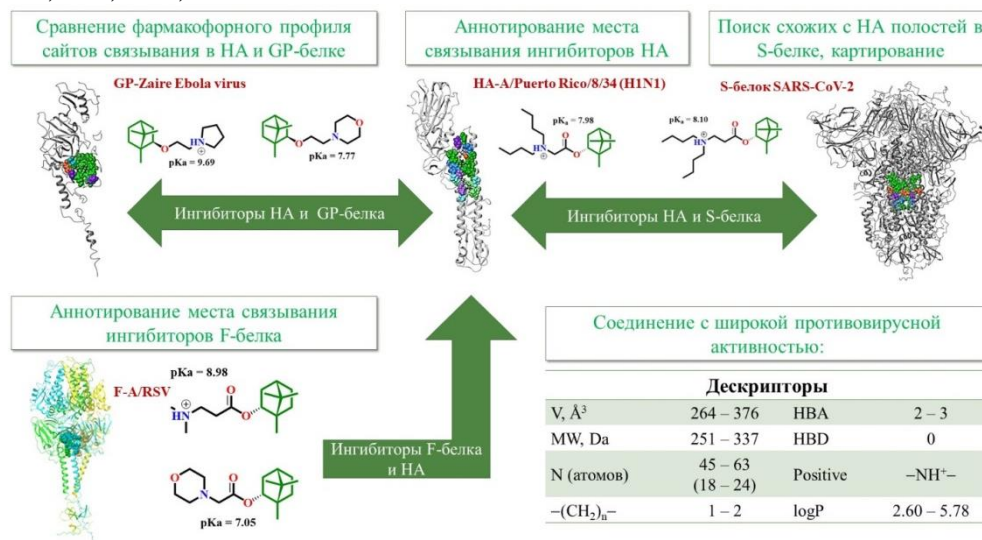


Рисунок 1. Поиск соединения, обладающего активностью против ряда вирусов.

Имеется акцепторная группа, содержащая кислород, линкер  $-(CH_2)_2-$  и азот содержащую группу. В большинстве случаев азот протонирован, особенно если функционирование белка начинается с понижения pH среды, как это происходит в случае НА и S-белка. Наличие позитивно заряженной группы предполагает образование солевого мостика с отрицательно заряженными а.о. Анализ сайтов связывания в поверхностных белках предполагает наличие хотя бы одной ароматической группы. В каждом белке присутствуют ароматические а.о. Предполагается, что наличие подобного фрагмента должно привести к увеличению аффинности к сайту связывания и, как следствие, снижению значения IC<sub>50</sub>.

Исследования выполнены в рамках государственного задания (тема № 122031400255–3).

### Литература

1. Borisevich, S. S. et al *Viruses*. **2023**, *15*, 902.
2. Sokolova, A. S. et al *Molecules*. **2021**, *26*, 2235.
3. Sokolova, A. S. et al *Pharmaceuticals*. **2022**, *25*, 1390.

## ПРИМЕНЕНИЕ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫХ МЕТОДОВ 3D-ПЕЧАТИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРМОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ИЗДЕЛИЙ

В.Ф. Бурдуковский<sup>a)</sup>, Б.Ч. Холхоев<sup>a)</sup>, К.Н. Бардакова<sup>b)</sup>, З.А. Матвеев<sup>a)</sup>, О.С. Коркунова<sup>a)</sup>,  
А.Н. Никишина<sup>a)</sup>, П.С. Тимашев<sup>b)</sup>

<sup>a)</sup> Байкальский институт природопользования СО РАН, ул. Сахьяновой, д.6, Улан-Удэ, 670047,  
Россия, e-mail: [burdvit@mail.ru](mailto:burdvit@mail.ru)

<sup>b)</sup> Первый московский государственный медицинский университет им. И.М.Сеченова,  
ул. Трубецкая д.8, стр.2, г. Москва, 119991, Россия

Одними из наиболее доступных методов 3D-печати являются методы фотополимеризации в ванне, основанные на направленном, послойном отверждении жидкой фотополимерной композиции (ФПК) в соответствии с компьютерной моделью. В результате могут формироваться трехмерные изделия сложной геометрической формы с заданной архитектурой и разрешением от десятков микрон. Для этого метода разработано большое количество коммерческих ФПК, в основном использующих (мет)акрилатные алифатические производные. Изделия, сформированные на основе таких композиций, не могут применяться в экстремальных условиях эксплуатации (например, при действии агрессивных сред, при повышенных температурах и т.п.), что существенно ограничивает применение этих методов.

В докладе представлены результаты работ по созданию ФПК, которые в процессе отверждения под действием УФ-излучения коммерческих 3D-принтеров (SLA, DLP) образуют трехмерные сетчатые структуры с повышенной термо-, тепло-, износо-, химической, радиационной стойкостью, а некоторые из них способные обладать эффектом памяти формы. Для таких ФПК разработаны кросс-линкеры - ароматические полиамиды и полибензимидазолы с привитыми аллильными группами, а также ароматические олигомерные амиды и имиды различного строения с концевыми реакционноспособными (мет)акриламидными группами. Впервые для получения ФПК использовалась тиол-еновая клик-реакция аллилированных полиарилатов, полиамидов, полибензимидазолов с различными ди- и тетрадиолами, что позволило при использовании малых мощностей излучения быстро получать изделия с низкой степенью усадки.

Изделия, полученные на основе разработанных ФПК, по комплексу эксплуатационных свойств практически не отличаются от изделий изготовленных традиционными методами (литьем, прессованием и др.). Показано, что добавление в разработанные ФПК небольшого количества термостойкого полимера (полиамида, полибензимидазола) приводит к существенному улучшению эксплуатационных характеристик. Очевидно, это связано с образованием полу-ВПС в процессе отверждения реакционноспособных компонентов ФПК.

Таким образом, разработанные ФПК представляли собой четырехкомпонентную систему, состоящую из матричного термостойкого полимера, кросс-линкера, активного растворителя – N,N-диметилакриламида и фотоинициатора (Irgacure 369 или 819).

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (№ проекта 22-23-00918).

## “STEREOELECTRONIC DEPROTECTION OF NITROGEN”: RECOVERING NUCLEOPHILICITY WITH A CONFORMATIONAL CHANGE

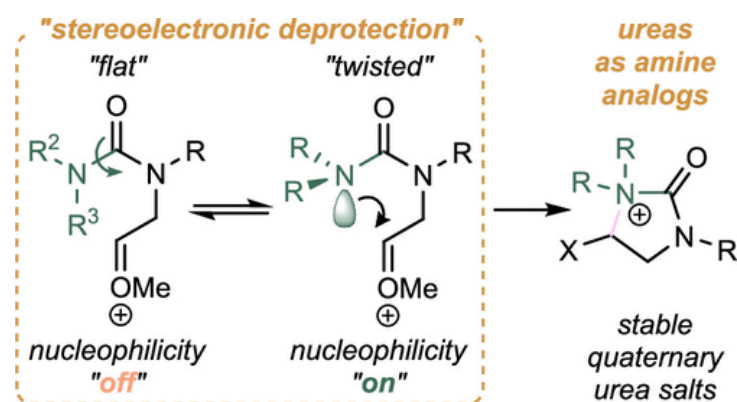
A.S. Gazizov<sup>a)</sup>, A.V. Smolobochkin<sup>a)</sup>, T.S. Rizbayeva<sup>a)</sup>, S.Z. Vatsadze<sup>b)</sup>, A.R. Burilov<sup>a)</sup>,  
O.G. Sinyashin<sup>a)</sup>, I.V. Alabugin<sup>a), c)</sup>

<sup>a)</sup> Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center,  
Russian Academy of Science, Kazan 420088, Russian Federation

<sup>b)</sup> N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow 119991,  
Russian Federation

<sup>c)</sup> Department of Chemistry and Biochemistry, Florida State University, Tallahassee Fl 32306,  
United States

Ureas are often thought of as “double amides” due to the obvious structural similarity of these functional groups. Herein, we demonstrate that ureas can be distinctly different from amides. These differences can be amplified by rotation around one of the ureas’ C–N bonds, which *switches off* the amide resonance and recovers the nucleophilicity of one of the nitrogen atoms. This conformational change can be further facilitated by the judicious introduction of steric bulk to disfavor the planar conformation. This change in reactivity is an example of “stereoelectronic deprotection,” a concept when the desired reactivity of a functional group is produced by a conformational change rather than a chemical modification. This concept may be used complementarily to the traditional protecting groups. We also demonstrate both the viability and the utility of this concept by the synthesis of unusual 2-oxoimidazolium salts possessing quaternary nitrogen atoms at the urea moiety.



We have studied the changes in stereoelectronic characteristics and conjugation of nitrogen atoms in mono-, di-, tri-, and tetrasubstituted ureas upon rotation around the C–N bond. Theoretical results suggest that in contrast to “archetypical” amides, the amine group in ureas may be “twisted” significantly even at room temperature – a process that is difficult in amides due to the higher thermodynamic penalty. This rotation leads to the enhanced nucleophilicity of the nitrogen atom, making it to be less of an “amide” and more of an “amine” type. The substitution pattern of ureas plays an important role in this process, with the most substituted ureas being the most flexible, as loss of resonance in such systems is accompanied by steric decompression.

### References

1. Gazizov, A. S., Smolobochkin, A. V., Rizbayeva, T. S., Vatsadze, S. Z., Burilov, A. R., Sinyashin, O. G., and Alabugin, I. V. *J. Org. Chem.* **2023**, 88(11), 6868-6877. DOI: 10.1021/acs.joc.3c00161.

## **РАЗРАБОТКА НОВЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ МОНОТЕРПЕНОВ**

К.П. Волчо, И.В. Ильина, Н.С. Ли-Жуланов, А.В. Подтуркина, О.В. Ардашов,  
Д.О. Цыпышев, Т.М. Хоменко, Н.Ф. Салахутдинов

*Новосибирский институт органической химии СО РАН, Новосибирск, пр. Лаврентьева, д. 9,  
Новосибирск, Россия, e-mail: [volcho@nioch.nsc.ru](mailto:volcho@nioch.nsc.ru)*

Монотерпены присутствуют в больших количествах в скипидарах и эфирных маслах. Их кислородсодержащие производные называются монотерпеноидами. Монотерпены и монотерпеноиды часто обладают выраженной биологической активностью, но роль этих соединений в разработке новых лекарственных средств в настоящее время невелика.

В результате нашей работы были разработаны многочисленные синтетические подходы, позволяющие получать новые соединения различных структурных типов из монотерпенов и монотерпеноидов. Показано, что использование различных типов гетерогенных катализаторов нередко позволяет значительно повысить селективность по целевым продуктам.

Среди синтезированных соединений были обнаружены агенты, демонстрирующие многообещающую противоопухолевую, противопаркинсоническую, противовирусную, противогрибковую или анальгетическую активность. В частности, найдены новые ингибиторы TDP1, важного фермента системы репарации ДНК, усиливающие противораковую активность клинически важного лекарства топотекана в *in vitro* и *in vivo* экспериментах. Найденный нами противопаркинсонический препарат успешно прошел фазу I клинических исследований.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ №19-13-00040.

## НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ ЭТИНИЛ-1,2,3-ТРИАЗОЛОВ НА ОСНОВЕ АЦЕТИЛЕНОВ И БУТА-1,3-ДИИНОВ

А.И. Говди, И.А. Балова

Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., д. 7-9,  
Санкт-Петербург, 199034, Россия, e-mail: [n\\_govdi@mail.ru](mailto:n_govdi@mail.ru)

1,2,3-Триазолы занимают лидирующие позиции в различных областях фундаментальных и прикладных исследований и по некоторым данным входят в топ-100 наиболее часто используемых гетероциклических систем в низкомолекулярных фармацевтических препаратах [1]. Производные 1,2,3-триазола также востребованы для создания новых материалов, флуоресцентных меток для биоконъюгации. Наиболее распространенным методом синтеза 1,2,3-триазолов является медь- (CuAAC) [2] или рутений (RuAAC) катализируемое азид-алкиновое циклоприсоединение [3]. Кроме того, в настоящее время пристальное внимание ученых приковано к разработке «безметалловых» методов синтеза 1,2,3-триазолов, например, с использованием диазосоединений [4].

В нашей научной группе были проведены исследования по изучению азид-алкинового циклоприсоединения органических азидов к 1-иодбута-1,3-диинам [5]. Полученные 5-йод-4-этинилтриазолы являются удобными строительными блоками для синтеза флуоресцентных красителей [6,7]. Также исследован трёхкомпонентный подход, основанный на взаимодействии 3-замещенных пропарглиловых альдегидов, аминов и диазосульфонамидов, для синтеза 5-этинилзамещенных 1,2,3-триазолов.

В результате проведенных исследований нами было показано, что оба подхода позволяют синтезировать широкий круг этинилзамещенных 1,2,3-триазолов с высокими выходами.

Обе реакции протекают региоселективно с образованием либо только 5-этинил-, либо только 4-этинил-1,2,3-триазолов. Новые подходы к синтезу функционализированных триазолов будут обсуждаться в докладе, также, как и обнаруженное исключение из правила высокой региоселективности медь-катализируемого азид-алкинового циклоприсоединения.

### Литература

1. Adarsh, S. *Current Organocatalysis* **2021**, 8 (3), 271–288.
2. Rostovtsev, V.V., Green, L.G., Fokin, V.V., Sharpless, K. B. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2002**, 41, 2596–2599.
3. Boren, B.C., Narayan, S., Rasmussen, L.K., Zhang, L., Zhao, H., Lin, Z., Jia, G., Fokin, V.V. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 8923–8930.
4. González-Calderón, D., Fuentes-Benites, A., Díaz-Torres, E., González-González, C.A., González-Romero, C. *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 4, 668–672.
5. Govdi, A.I., Danilkina, N.A., Ponomarev, A.V., Balova, I.A. *J. Org. Chem.* **2019**, 84 (4), 1925–1940.
6. Efremova, M.M., Govdi, A.I., Frolova, V.V., Rumyantsev, A.M., Balova, I.A. *Molecules* **2021**, 26, 2801.
7. Govdi, A.I.; Tokareva, P.V.; Rumyantsev, A.M.; Panov, M.S.; Stellmacher, J.; Alexiev, U.; Danilkina, N.A.; Balova, I.A. *Molecules* **2022**, 27, 3191.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проекты 19-73-10077-П (АИГ) и 21-13-00218 (ИАБ). Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ: «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества» и «Рентгенодифракционные методы исследования».

## КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С РЕДОКС-АКТИВНЫМИ БИС(ИМИНО)АЦЕНАФТЕНАМИ: ОТ ПОЛУЧЕНИЯ ДО КАТАЛИТИЧЕСКИХ И БИМЕДИЦИНСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ

Н.Ф. Ромашев<sup>а)</sup>, Я.С. Фоменко<sup>а)</sup>, В.И. Комлягина<sup>а),б)</sup>, И.В. Бакаев<sup>а)</sup>, Е.Э. Бардина<sup>а)</sup>,  
А.Л. Гушчин<sup>а)</sup>

<sup>а)</sup> *Институт неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН, пр. Лаврентьева, д.3,  
Новосибирск, 660090, Россия, e-mail: [gushchin@niic.nsc.ru](mailto:gushchin@niic.nsc.ru)*

<sup>б)</sup> *Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова д.1, Новосибирск, 660090, Россия*

Бис(имино)аценафтены (BIAN) относятся к классу  $\alpha$ -дииминов, сочетающих 1,4-диазабутадиеновый и нафталиновый фрагменты. Благодаря такому сочетанию они обладают сильными  $\sigma$ -донорными и  $\pi$ -акцепторными свойствами, обеспечивая стабилизацию как высоких, так и низких степеней окисления металла при координации к нему. BIAN образуют комплексы практически со всеми элементами основных групп и переходными металлами. Их ключевой особенностью является ярко выраженная окислительно-восстановительная активность; в составе металлокомплексов они могут находиться в нейтральном, анион-радикальном и дианионном редокс-состояниях. Это свойство широко используется учеными для осуществления различных каталитических превращений. С другой стороны, редокс-активная природа BIAN и их металлокомплексов может играть важную роль в обеспечении биологической активности таких соединений за счет реализации механизма генерации активных форм кислорода.

В данной работе суммированы результаты, полученные в нашей научной группе за последние годы, по разработке методов синтеза комплексов переходных металлов (V, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Au) с лигандами класса BIAN и другими ароматическими акцепторными дииминами, а также изучению их каталитических, магнитных, электрохимических свойств и противоопухолевой активности [1-4].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 21-13-00092).

### Литература

1. Fomenko, I. S.; Koshcheeva, O. S.; Kuznetsova, N. I.; Larina, T. V.; Gongola, M. I.; Afewerki, M.; Abramov, P. A.; Novikov, A. S.; Gushchin, A. L. *Catalysts* **2023**, *13*, 849.
2. Romashev, N. F.; Abramov, P. A.; Bakaev, I. V.; Fomenko, I. S.; Samsonenko, D. G.; Novikov, A. S.; Tong, K. K. H.; Ahn, D.; Dorovatovskii, P. V.; Zubavichus, Y. V.; Ryadun, A. A.; Patutina, O. A.; Sokolov, M. N.; Babak, M. V.; Gushchin, A. L. *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 2105–2118.
3. Romashev, N. F.; Bakaev, I. V.; Komlyagina, V. I.; Abramov, P. A.; Mirzaeva, I. V.; Nadolnny, V. A.; Lavrov, A. N.; Kompan'kov, N. B.; Mikhailov, A. A.; Fomenko, I. S.; Novikov, A. S.; Sokolov, M. N.; Gushchin, A. L. *Int. J. Mol. Sci.* **2023**, *24*, 10457.
4. Komlyagina, V. I.; Romashev, N. F.; Besprozvannykh, V. K.; Arakelyan, J.; Wu, C.; Chubarov, A. S.; Bakaev, I. V.; Soh, Y. K.; Abramov, P. A.; Cheung, K. L.; Kompankov, N. B.; Ryadun, A. A.; Babak, M. V.; Gushchin, A. L. *Inorg. Chem.* **2023**, doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c01172.



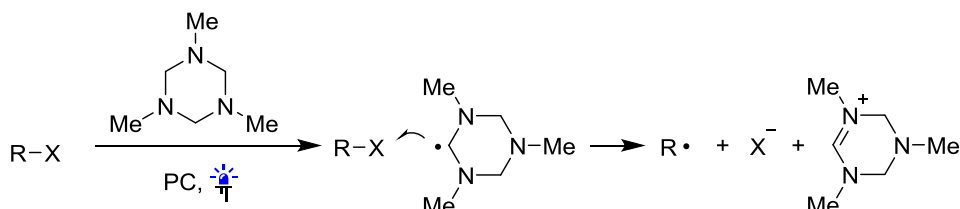
## ФОТОКАТАЛИЗ КАК МЕТОД ПРОВЕДЕНИЯ РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

А.Д. Дильман

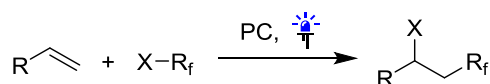
*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук,  
119991 Москва, Ленинский просп., 47., Российская Федерация, e-mail: [dilman@ioc.ac.ru](mailto:dilman@ioc.ac.ru)*

Фотокатализ при воздействии видимого света является одним из наиболее динамично развивающихся направлений органической химии. Фотовозбужденный катализатор может инициировать радикальные процессы за счет одноэлектронного окисления или восстановления. В докладе обсуждаются новые направления в области фотокатализа, а также результаты, полученные в нашей научной группе [1-5].

Мы показали, что радикалы могут эффективно генерироваться из алкилгалогенидов при воздействии 1,3,5-триметил-1,3,5-триазиана в фотокаталитических условиях. Ключевым интермедиатом является триазинильный радикал, возникающий из исходного реагента при окислении и последующим отщеплении протона.



Также разработана серия методов для осуществления реакции переноса атомов/радикального присоединения (ATRA). В этом процессе в продукте оказываются все атомы из исходных соединений. Применение этой реакции к фторированным галогенидам позволяет получать широкий спектр фторорганических соединений.



### Литература

1. Zubkov, M. O.; Kosobokov, M. D.; Levin, V. V.; Kokorekin, V. A.; Korlyukov, A. A.; Hu, J.; Dilman, A. D., *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 737–741.
2. Panferova, L. I.; Zubkov, M. O.; Kokorekin, V. A.; Levin, V. V.; Dilman, A. D., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 2849–2854.
3. Kostromitin, V. S.; Sorokin, A. O.; Levin, V. V.; Dilman, A. D., *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 3229–3234.
4. Kostromitin, V. S.; Zemtsov, A. A.; Kokorekin, V. A.; Levin, V. V.; Dilman, A. D., *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 5219–5222.
5. Kostromitin, V. S.; Levin, V. V.; Dilman, A. D., *J. Org. Chem.* **2023**, *88*, 6252–6262.

## КОНТРОЛИРУЕМЫЙ СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ОБРАТИМОГО ИНГИБИРОВАНИЯ

М.Ю. Заремский, Э.Э. Алиев

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Ленинские горы, д.1.  
Москва 119992, Россия, e-mail: [zaremski@mail.ru](mailto:zaremski@mail.ru)*

Радикальная полимеризация в условиях обратимого ингибирования протекает по псевдоживому механизму, основанному на замене необратимого квадратичного обрыва радикалов роста на их обратимый обрыв на нитроксильных радикалах. В настоящее время этот процесс является одним из трёх главных методов контролируемого синтеза полимеров в рамках радикальной полимеризации. Открытый на рубеже 80/90-х годов прошлого века независимо в Австралии (CSIRO), СССР (ИХФ АН СССР) и Канаде (Херох) метод обратимого ингибирования до сих пор интенсивно и успешно применяется для получения полимеров с заданными молекулярно-массовыми характеристиками и сополимеров различного строения [1-3].

В настоящем докладе мы планируем обобщить основные достижения и проблемы в указанной области по материалам наших многолетних исследований и литературных данных.

Особо будет уделено внимание необычным кинетическим эффектам при полимеризации с участием нитроксидов, поиску новых контролирующих агентов, макромолекулярному дизайну. Будут обсуждены проблемы неспособности некоторых мономеров к псевдоживой полимеризации с участием нитроксидов, проблемы "зеленой" химии и получения полимеров медицинского назначения.

### Литература

1. Audran G., Bagryanskaya E.G., Marque S.R., Postnikov P. *Polymers* **2020**, *12*, 1481.
2. Заремский М. Ю., Мелик-Нубаров Н. С. *Высокомолекулярные соединения. Серия С*, **2021**, *63*, 111-129.
3. Grishin D. F. *Russ. Cheml Bull.*, **2023** *72*, 1285-1298.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 23-23-00147)*

## СТАБИЛЬНЫЕ ТЕТРИЛЕНЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИДЕНТАТНЫХ ЛИГАНДОВ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

С.С. Карлов<sup>a),b)</sup>

*a) Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Ленинские Горы, д.1, стр.3, г. Москва, 119991, Россия, e-mail: [s.s.karlov@chemistry.msu.ru](mailto:s.s.karlov@chemistry.msu.ru)*

*b) Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский просп., 47, г. Москва, 119991, Россия*

Тетрилени, тяжелые аналоги карбенов, соединения кремния, германия, олова и свинца в степени окисления 2+, привлекают внимание исследователей в течение последних нескольких десятилетий. Несоответствие электронной оболочки атома элемента 14-й группы правилу октетов Льюиса с одной стороны приводит к нестабильности этих соединений, однако с другой, позволяет рассчитывать на проявление этими производными необычных свойств. Эти соединения являются как кислотами Льюиса благодаря наличию вакантной *p*-орбитали, так основаниями - благодаря наличию неподеленной электронной пары. Благодаря пионерским работам Майкла Лапперта в конце 70-х годов 20-го века эти вещества прочно вошли в обиход металлоорганической химии. К настоящему времени синтезировано значительное число подобных производных, установлены наиболее эффективные способы стабилизации этих веществ. Доступность достаточно стабильных тетриленов позволила резко расширить возможность их использования. В настоящее время эти соединения находят применение в качестве лигандов в химии комплексов переходных металлов, в качестве исходных соединений для синтеза производных элементов 14-й группы, в катализе, как прекурсоры для синтеза нанообъектов. Крайне интересным является сходство этих соединений с производными переходных металлов благодаря наличию вакантных валентных орбиталей на центральном атоме, что потенциально может дать возможность использования этих соединений в каталитических процессах, сходных с аналогичными для переходных металлов.

В докладе в основном на примере совместных с коллегами исследований автора будет представлен краткий обзор последних достижений в синтезе тетриленов различной структуры, обсуждены соотношения «структура лиганда : электронное строение тетрилена», проанализировано каталитическое применение этих соединений. Особое внимание будет уделено исследованию путей протекания реакций [2+1]-окислительного присоединения тетриленов в зависимости от их молекулярной и электронной структуры. В фокусе окажутся производные германия, олова и свинца на основе ди-, три- и тетраденатных про-лигандов разной структуры:  $\text{N}_2\text{O}_2^-$  (здесь и далее подчеркнуты атомы, связанные ковалентной связью с атомом элемента 14 группы),  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NN}_2^-$ ,  $\text{NON}^-$ ,  $\text{NOS}^-$ ,  $\text{NS}_2^-$ ,  $\text{NC}^-$ ,  $\text{N}_2^-$ .

Исследование частично выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 20-13-00391.

## **COCRYSTAL ENGINEERING IN DESIGN OF ORGANIC SEMICONDUCTING MATERIALS**

O.N. Kataeva

*A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center,  
Russian Academy of Sciences, Arbuzov str. 8, 420088 Kazan, Russian Federation  
e-mail: [olga-kataeva@yandex.ru](mailto:olga-kataeva@yandex.ru)*

Cocrystal engineering plays the crucial role in two major applications – in drug design and organic electronics. In the presentation the major results achieved in the design of organic cocrystals for molecular electronics will be overviewed. The main attention will be paid to charge transfer systems with polycyclic aromatic hydrocarbons as donors and various quinone-like compounds as acceptors. The combination of donor and acceptor molecules in cocrystals allows to acquire new properties not inherent to individual molecules which primarily depend on the supramolecular organization of co-formers. The layered crystal structure which facilitates the charge carriers mobility was found to depend strongly on side-on interactions between the donor and acceptor components, and thus, is affected by the type of substituents in the molecules constituting cocrystals. Small changes in the components, hardly altering their donor or acceptor properties, may result in significant changes of the crystal structure and physical properties. Cocrystal engineering, therefore, requires the consideration of multiple factors, such as donor and acceptor strength of components, their size and topology, possible intermolecular interactions, *etc.*

The work was supported by the Russian Science Foundation, project №21-13-00220.

## СИНТЕЗ, КОНФОРМАЦИОННЫЕ И ИММУНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОЛИГОГЛЮКОЗИДОВ, РОДСТВЕННЫХ ПОЛИСАХАРИДАМ КЛЕТОЧНОЙ СТЕНКИ ГРИБКОВЫХ ПАТОГЕНОВ

В.Б. Крылов, Д.В. Яшунский, Ю.Е. Цветков, Н.С. Новикова, Б.С. Комарова, А.Г. Гербст,  
А.В. Полянская, А.Н. Кузнецов, Н.Э. Нифантьев

*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук,  
Ленинский просп., д. 47, Москва, 11999, Россия, e-mail: [v.krylov@ioc.ac.ru](mailto:v.krylov@ioc.ac.ru)*

Клеточная стенка патогенных грибов играет важнейшую роль в патогенезе грибковых инфекций, так как первой вступает во взаимодействие с клетками организма-хозяина, отвечает за адгезию патогена, внутри- и межклеточные коммуникации и несет важные антигенные детерминанты и патоген ассоциированные паттерны, запускающие иммунный ответ.  $\beta$ -D-Глюкан является общим антигенным полисахаридом клеточной стенки всех патогенных грибов и тем самым представляет собой удобную основу для создания универсальной вакцины, защищающей от всех типов грибкового поражения. Для детального исследования биологических функций данного полисахарида клеточной стенки необходимо располагать образцами с охарактеризованной структурой и достаточной степенью гомогенности и чистоты. Однако выделение таких образцов из культур грибов часто представляет собой трудно решаемую задачу. Поэтому синтетические олигосахариды строго определенного строения, отвечающие фрагментам полисахаридов клеточной стенки патогенных грибов, являются незаменимыми инструментами для изучения биологических функций.

В данном сообщении рассмотрен синтез олигосахаридов, родственных  $\beta$ -D-(1 $\rightarrow$ 3)-глюкану [1], а также другим типам грибковых глюканов ( $\beta$ -D-(1 $\rightarrow$ 6)-глюкан [2],  $\alpha$ -D-(1 $\rightarrow$ 3)-глюкан [3,4]). Особое внимание будет уделено химическим методам стерео- и региоконтроля реакции гликозилирования. Будут рассмотрены конформационные свойства этих соединений и проведена иммунохимическая характеристика различных олигосахаридных эпитопов входящих в состав глюкановых полисахаридов. Результаты описанных исследований необходимы для выбора структуры оптимального вакцинного лиганда, обеспечивающего надежную защиту от разнообразных грибковых инфекций.

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

### Литература

1. Yashunsky, D. V., Tsvetkov, Y. E., Grachev, A. A., Chizhov, A. O., Nifantiev, N. E. *Carbohydr. Res.* **2016**, 419, 8-17.
2. Yashunsky, D. V., Karelin, A. A., Tsvetkov, Y. E., Nifantiev, N. E. *Carbohydr. Res.* **2018**, 455, 18-22.
3. Komarova, B. S., Orekhova, M. V., Tsvetkov, Y. E., Beau, R., Amanianda, V., Latgé, J. P., Nifantiev, N. E. *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 1029-1035.
4. Komarova, B. S., Wong, S. S., Orekhova, M. V., Tsvetkov, Y. E., Krylov, V. B., Beauvais, A., Latgé, J. P., Nifantiev, N. E. *J. Org. Chem.* **2018**, 83, 12965-12976.
5. Gerbst, A. G., Grachev, A. A., Yashunsky, D. V., Tsvetkov, Y. E., Shashkov, A. S., Nifantiev, N. E. *J. Carbohydr. Chem.*, **2013**, 32, 205-221.
6. Цветков, Ю. Е., Хатунцева, Е. А., Яшунский, Д. В., Нифантьев, Н. Э. *Изв. АН. Сер. Хим.* **2015**, 5, 990-1013.

## НИТРОКСИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ ПИРРОЛИНОВОГО И ПИРРОЛИДИНОВОГО РЯДА КАК ОСНОВА СПИНОВЫХ МЕТОК С УНИКАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

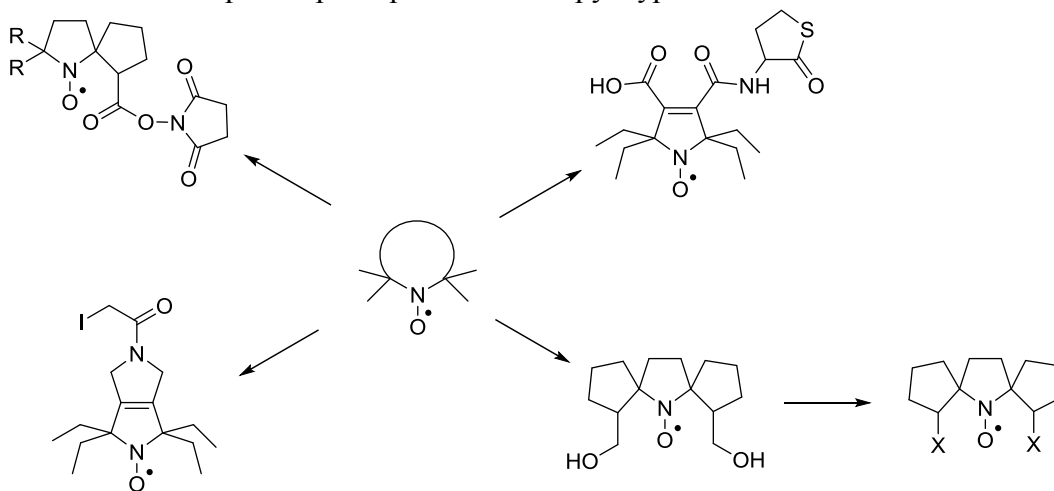
Д.А. Морозов<sup>a)</sup>, Ю.В. Хорошунова<sup>a,b)</sup>, С.А. Добрынин<sup>a)</sup>, Ю.И. Глазачев<sup>c)</sup>,  
Д.А. Кузнецов<sup>a,b)</sup>, Т.В. Рыбалова<sup>a)</sup>, Е.Г. Багрянская<sup>a)</sup>, И.А. Кириллюк<sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, 630090, Россия,  
Новосибирск, пр. Лаврентьева, 9, e-mail: [dmorozov@nioch.nsc.ru](mailto:dmorozov@nioch.nsc.ru)

<sup>b)</sup> Новосибирский государственный университет, 630090, Россия,  
Новосибирск, ул. Пирогова, 1

<sup>c)</sup> Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, 630090, Россия,  
Новосибирск, ул. Институтская, 3

Нитроксильные радикалы ряда 3-пирролина и пирролидина нашли широкое применение в качестве спиновых меток и зондов в материаловедении, биофизике, структурной биологии и медицинской химии. Замена метильных групп в окружении нитроксильного фрагмента на более объёмные алкильные резко повышает устойчивость таких радикалов к восстановлению компонентами живых систем и открывает новые возможности для исследований биохимических процессов в тканях живых организмов и внутри клеток. Введение в пирролидиновые нитроксильные радикалы двух спиро-(2-гидроксиметил)циклопентановых фрагментов вблизи радикального центра приводит к значительному увеличению времени спиновой релаксации, что открывает двери к новым агентам для ДПЯ. Именно такие структуры могут сочетать высокую устойчивость с превосходными релаксационными параметрами, т.е., обладать уникальным набором характеристик для структурной биологии.



Нами разработаны способы синтеза различных пространственно затруднённых нитроксильных радикалов, на основе которых получены функциональные спиновые метки, способные присоединяться к биомолекулам, и сочетающие высокую устойчивость к восстановлению с повышенными временами спиновой релаксации  $T_1$ ,  $T_2$  и  $T_m$  при температурах 80-150 К.

Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду за финансовую поддержку (грант № 23-23-00617).

Международная конференция по химии «Байкальские чтения-2023»  
Иркутск, 4-8 сентября 2023 г.

П.С. Постников

## КАРБИД КАЛЬЦИЯ: АТОМ-ЭКОНОМИЧНЫЙ ПОСТАВЩИК C<sub>2</sub>-ФРАГМЕНТА В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

К.С. Родыгин<sup>a)</sup>, Д.С. Самойленко<sup>a)</sup>, К.А. Лоцман<sup>a)</sup>, Ю.В. Гырдымова<sup>a)</sup>, В.П. Анаников<sup>a,b)</sup>

<sup>a)</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7-9, Санкт-Петербург, Россия, [k.rodygin@spbu.ru](mailto:k.rodygin@spbu.ru)

<sup>b)</sup> Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Ленинский пр-т, 47, Москва, Россия.

Карбид кальция представляет собой удобный твердый реагент для введения C<sub>2</sub>-фрагмента в молекулы органических соединений. Поскольку карбид кальция является твердым, открывается ряд новых возможностей (Схема 1).



Схема 1. Дополнительные возможности карбида кальция в органическом синтезе.

Карбид кальция может быть легко взвешен, чтобы вести реакцию с заданным количеством, в том числе, в недостатке.<sup>1</sup> Замена воды для гидролиза карбида кальция на тяжелую воду (оксид дейтерия) позволяет легко и эффективно вводить дейтериевые метки в молекулы органических соединений.<sup>2</sup> А использование коммерчески доступного <sup>13</sup>C углерода при синтезе карбида кальция позволяет вводить и <sup>13</sup>C метки.<sup>3</sup> С твердым карбидом кальция становятся возможными каталитические реакции<sup>4</sup> или электрохимические процессы,<sup>5</sup> в которых необходимо нагревать реагенты с пропуском над ними определенных газообразных продуктов. При гидролизе карбида кальция выделяется большое количество тепла, которое может быть использовано для нагрева сторонней реакции.<sup>6</sup> Для синтеза карбида кальция необходимы неорганические агенты: уголь и известняк.<sup>7</sup>

Таким образом, карбид кальция можно рассматривать в качестве дополняющего агента в химии ацетилена и алкинов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 21-73-20003.

### Литература

1. G. Werner, K. S. Rodygin, A. A. Kostin, E. G. Gordeev, A. S. Kashin and V. P. Ananikov, *Green Chem.*, **2017**, *19*, 3032-3041.
2. Y. Gyrdaymova, D. Samoylenko and K. Rodygin, *Chem. Asian J.*, **2023**, *18*, e202201063.
3. M. S. Ledovskaya, V. V. Voronin, K. S. Rodygin and V. P. Ananikov, *Org. Chem. Front.*, **2020**, *7*, 638-647.
4. A. N. Lebedev, K. S. Rodygin, R. M. Mironenko, E. R. Saybulina and V. P. Ananikov, *J. Catal.*, **2022**, *407*, 281-289.
5. K. S. Rodygin, D. E. Samoylenko, M. M. Seitkalieva, K. A. Lotsman, S. A. Metlyayeva and V. P. Ananikov, *Green Chem.*, **2022**, *24*, 1132-1140.
6. K. S. Rodygin, K. A. Lotsman, K. S. Erokhin, V. A. Korabelnikova and V. P. Ananikov, *Int. J. Mol. Sci.*, **2022**, *23*, 2763.
7. K. S. Rodygin, K. A. Lotsman, D. E. Samoylenko, V. M. Kuznetsov and V. P. Ananikov, *Int. J. Mol. Sci.*, **2022**, *23*, 11828.

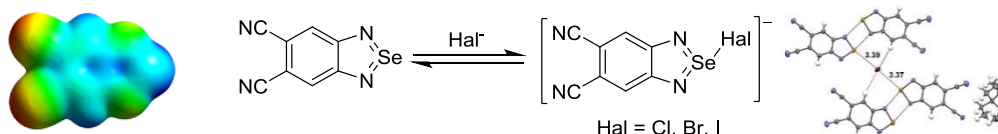


## 1,2,5-ХАЛЬКОГЕНАДИАЗОЛЫ – ДОНОРЫ ХАЛЬКОГЕНОВЫХ СВЯЗЕЙ И ХРОМОФОРЫ В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСАХ С ОСНОВАНИЯМИ ЛЬЮИСА

Н.А. Семенов<sup>a)</sup>, Е.А. Радюш<sup>a)</sup>, Я.А. Пономарева<sup>a,b)</sup>, Е.А. Чуланова<sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,  
пр. акад. Лаврентьева, д.9, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: [klaus@nioch.nsc.ru](mailto:klaus@nioch.nsc.ru)

<sup>b)</sup> Новосибирский Государственный Университет, ул. Пирогова, д. 1, Новосибирск, 630090,  
Россия



1,2,5-Халькогенадiazолы широко применяются в качестве  $\pi$ -акцепторов для получения анион-радикальных солей, комплексов с переносом заряда и в полисопряженных полупроводниковых материалах в органической электронике [1]. Недавно открыта способность халькогенадiazолов образовывать комплексы с основаниями Льюиса посредством т.н. «халькогенной связи» - вторичного связывающего (нековалентного) взаимодействия между основанием Льюиса (LB) и электрофильным атомом халькогена. С точки зрения электростатики происходит взаимодействие локального отрицательного заряда на поверхности молекулы нуклеофила с областями положительного электростатического потенциала на поверхности молекулы рецептора, которые называют  $\sigma$ - и  $\pi$ -дырками. На рисунке показана карта поверхностного молекулярного электростатического потенциала 5,6-дициано-2,1,3-бензоселенадiazола,  $\sigma$ - и  $\pi$ -дырки обозначены голубым и синим цветом.

Образование таких комплексов сопровождается появлением полос переноса заряда в видимой области спектров поглощения. Константы устойчивости комплексов варьируются в широких пределах в зависимости от природы гетероцикла и нуклеофила, что создает предпосылки к созданию селективных рецепторов различных нуклеофилов. Вместе с аналитическим сигналом в виде изменения электронного спектра это может быть использовано для дизайна оптических сенсоров на анионы. Сокристаллизация производных 1,2,5-халькогенадiazолов с основаниями Льюиса позволяет получать кристаллические комплексы различного состава и строения. Как правило основным нековалентным взаимодействием в структуре является  $\sigma$ -дырочная халькогеновая связь Se...X, хотя в некоторых случаях также проявляются и  $\pi$ -дырочные взаимодействия [2]. В докладе обсуждаются синтез, особенности строения, термодинамические и оптические свойства таких супрамолекулярных комплексов в растворе и в кристаллическом состоянии, в том числе релевантные возможным применениям в сенсорике и кристаллохимическом дизайне.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ (№ 21-73-10291).

### Литература

1. Chulanova, E.A., Semenov, N.A., Pushkarevsky, N.A., Gritsan, N.P., Zibarev, A.V. *Mendeleev Commun.*, **2018**, 28, 5, 453-460.
2. Radiush, E.A., Pritchina, E.A., Chulanova, E.A., Dmitriev, A.A., Bagryanskaya, I.Y., Slawin, A.M.Z., Woollins, J.D., Gritsan, N.P., Zibarev, A.V., Semenov, N.A. *New J. Chem.* **2022**, 46, 14490-14501.

## ПОЛУЧЕНИЕ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ НАНОТРУБОК ИЗ КАОЛИНА

А.Ю. Сидоренко, В.Е. Агабеков

*Институт химии новых материалов НАН Беларуси, ул. Скорины д.36, г. Минск, 220084,  
Республика Беларусь e-mail: [Sidorenko@ichnm.by](mailto:Sidorenko@ichnm.by)*

Природные алюмосиликатные нанотрубки (АНТ), в частности галлузитовые, могут использоваться в качестве эффективных катализаторов, адсорбентов, носителей для биологически активных соединений и др. [1]. Перспективным направлением является получение синтетических АНТ путем направленной деформации (скручивания) алюмосиликатных слоев каолина в результате его химической, термической и ультразвуковой обработки.

Разработана методика получения АНТ из природного каолина (месторождение «Дедовка», Беларусь) предполагающая его последовательную обработки диметилсульфоксидом (ДМСО), метанолом (MeOH) и хлоридом цетилтриметиламмония (СТАС1) [2, 3]. Интеркаляция ДМСО-формы каолина MeOH проводилась в аппарате Сокслета при низком (7,0 мл/г) количестве этого реагента.

Дальнейшая обработка полученного материала раствором СТАС1 при относительно низкой температуре (60–66°C) и атмосферном давлении в течение 24 ч приводила к образованию алюмосиликатных нанотрубок длиной 800–1100 нм и диаметром 50 – 60 нм (рис. 1). Дополнительная воздействие ультразвуком на реакцию смесь не приводило к изменению размеров и формы нанотрубчатого каолина.

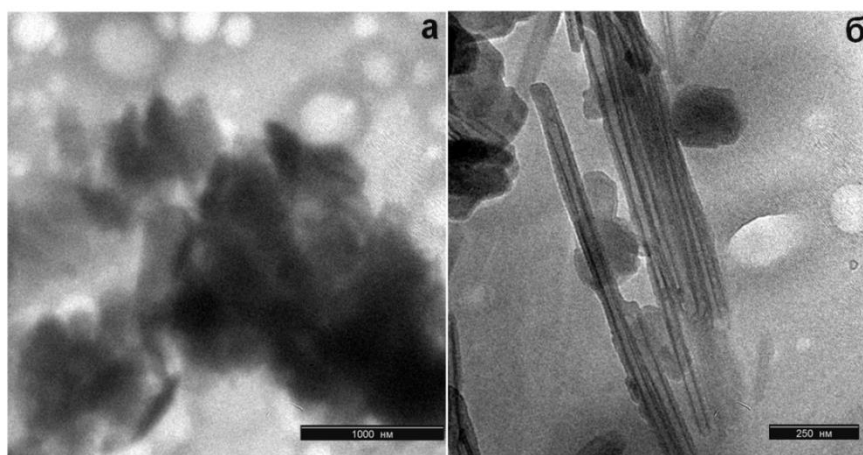


Рис. 1. Изображения просвечивающей электронной микроскопии каолина месторождения «Дедовка» (а) и полученных из него нанотрубок (б)

Полученные наноматериалы являются перспективными для создания материалов различного функционального назначения.

### Литература

1. Massaro, M., [et al]. *Molecules*, 2020, vol. 25, 4863.
2. Агабеков, В.Е. [и др.]. *Доклады Национальной академии наук Беларуси*, 2021. Т. 65, № 4. С. 576-581.
3. Патент Респ. Беларусь. ВУ23961. В.Е. Агабеков [и др.], опубли. 28.02.2023.

## ПОДХОДЫ В ИНФОХИМИИ ПРИ СОСТАВЛЕНИИ БАЗ ДАННЫХ И ИХ АНАЛИЗА ДЛЯ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Е.В. Скорб

Университет ИТМО, ул. Ломоносова, д.9, Санкт-Петербург, 196002, Россия,  
e-mail: [skorb@itmo.ru](mailto:skorb@itmo.ru)

Целью исследования является создание платформ сбора, агрегации, интеллектуального анализа и предсказательного моделирования поведения сложных химических систем на основе систематизации большого количества данных. Применение машинного обучения позволяет найти альтернативу классическим подходам [1]. Инфохимия сегодня собирает “под своим зонтиком” области на стыки химии и информационных технологий: хемоинфоматики, хемотроники, хеометрики, трибоинфоматики, использования искусственного интеллекта (ИИ) в химии и др.

Можно отметить и ряд работ по использованию гидрогелевых структур на основе полиэлектролитов для сбора баз данных вольтамперных характеристик для тренировок нейросетей, где используют возможность буферирования и различной сорбции на поверхности молекулярных структур в системе с жидкими галлий-индиевыми электродами [2-4]. Перспективным является и передача информации от протекания химической реакции для создания механоактивируемых устройств [5].

Еще один из примеров недавних работ показывает, как используя методы с обучением на собранных при помощи высокоскоростной камеры данных сонохимической платформы [6, 7] возможен анализ состава жидкостей, в том числе и в потоке. Развитие данной тематики показало, что этот метод можно переносить на различные прозрачные жидкости сложного состава от водно-спиртовой [6] до нефтепродуктов [7]. Интересным являются и подходы по применению топологического анализа сонохимически наноструктурированных поверхностей [8, 9] и функциональных микрочастиц [10-12], и создания баз данных по скринингу молекул и веществ для биомедицинских применений [13, 14]. В развитии темы подходы и методы инфохимии будут расширены далее с фокусом на проекты сбора данных в роботизированных лабораториях и используя гражданскую науку.

### Литература

1. Orlova, T. et al. *Digital Discovery* **2023**, 2, 298-315.
2. Ivanov, A. S. et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, 12, 2017-2022.
3. Ivanov, A. S. et al. *ACS Appl. Bio Mater.* **2020**, 3, 7352-7356.
4. Lavrentev, F. V. et al. *ACS Appl. Mater. Interf.* 2022, 14, 7321-7328.
5. Paikar, A. et al. *Adv. Mater.* **2022**, 34, 2106816.
6. Korolev, I. et al. *J. Phys. Chem. B.* **2022**, 126, 3161-3169.
7. Скорб, Е. В. и др. Патент, СПК G01N 29/02 (2022.08), регистрация от 14.02.2023.
8. Zhukov, et. al. *ACS Appl. Mater. Interf.* **2022**, 14, 2351-2359.
9. Zhukov, et. al. *ACS Appl. Eng. Mater.* **2023**, Manuscript ID: em-2023-00233c.R2.
10. Sabbaukh, M. et al. *Ultrasonics Sonochem.* **2021**, 80, 105817.
11. Sabbaukh, M. et al. *Ultrasonics Sonochem.* **2023**, 92, 106247.
12. Aliev, T. A. et al. *Nano Select* **2022**, 3, 1526-156.
13. Shityakov, S. et al. *R. Soc. Open Sci.* **2022**, 9, 220160.
14. Shityakov, S. et al. *R. Soc. Open Sci.* **2023**, 10, 221594.

Международная конференция по химии «Байкальские чтения-2023»  
Иркутск, 4-8 сентября 2023 г.

Е.В. Степанова

## ТРОЙНАЯ РОЛЬ ПРОТОННЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ ТИОЦИАНАТ-ИОН: РАСТВОРИТЕЛИ, КАТАЛИЗАТОРЫ, РЕАГЕНТЫ

И.А. Андреев<sup>а)</sup>, Н.К. Ратманова<sup>а)</sup>, И.В. Трушков<sup>а),б)</sup>

<sup>а)</sup> Национальный медицинский исследовательский центр детской гематологии, онкологии и иммунологии им. Д.Рогачева, 117997, ул. Саморы Машела, 1, Москва, Россия

<sup>б)</sup> Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН, 119991, Ленинский пр., 47, Москва, Россия,  
e-mail: [trush@ioc.ac.ru](mailto:trush@ioc.ac.ru)

Соли, образованные кислотами (как органическими, так и неорганическими) и органическими основаниями и существующие в жидком состоянии при температуре ниже 100° С принято называть протонными ионными жидкостями (ПИЖ). Наиболее часто их используют в качестве растворителей, способных растворять и неорганические соли, и типичные органические соединения. Кроме того, они могут выступать в качестве катализаторов различных процессов.

Недавно мы предложили новую концепцию применения ПИЖ в качестве реагентов тройного назначения: растворителей, кислотных катализаторов и реагентов, для чего синтезировали серию ПИЖ с нуклеофильным противоионом, в качестве которого выбрали тиоцианат-ион [1, 2]. Эффективность этого подхода была продемонстрирована на ряде модельных процессов (Схема 1). Важным достоинством предложенного метода является возможность регенерации ПИЖ после использования.

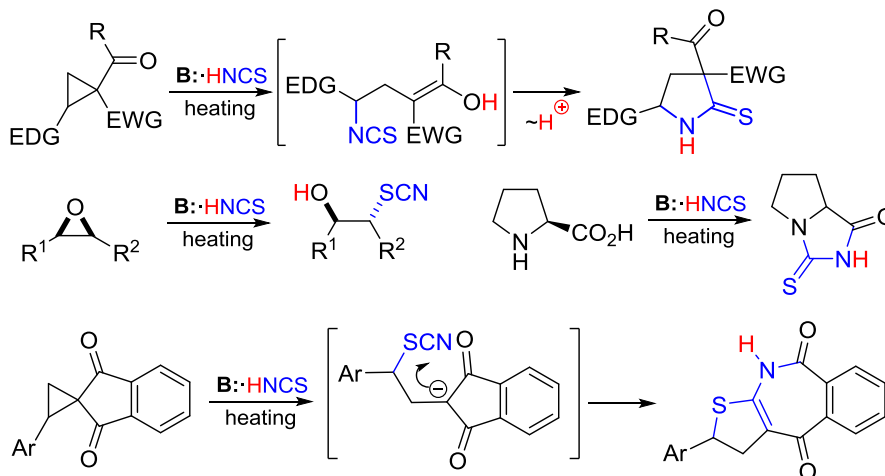


Схема 1. Примеры использования ПИЖ как растворителей, катализаторов и реагентов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 21-73-10212).

### Литература

1. Andreev, I. A.; Ratmanova, N. K.; Augustin, A. U.; Ivanova, O. A.; Levina, I. I.; Khrustalev, V. N.; Werz, D. B.; Trushkov, I. V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 7927–7934.
2. Ratmanova, N. K.; Andreev, I. A.; Shcherbinin, V.A.; Ivanova, O. A.; Levina, I. I.; Khrustalev, V. N.; Trushkov, I. V. *J. Mol. Liq.* **2023**, *385*, 122401.

## СОПОЛИМЕРЫ АКРИЛОНИТРИЛА – ПРЕКУРСОРЫ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН: КЛАССИЧЕСКАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ VERSUS КОНТРОЛИРУЕМАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Е.В. Черникова<sup>a)</sup>, Р.В. Томс<sup>b)</sup>, Н.И. Прокопов<sup>b)</sup>, И.Ю. Скворцов<sup>c)</sup>, В.Г. Куличихин<sup>c)</sup>

<sup>a)</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Россия, Москва, Ленинские горы, 1с3, e-mail: [chernikova\\_elen@mail.ru](mailto:chernikova_elen@mail.ru)

<sup>b)</sup> МИРЭА - Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, 119571 Москва, пр. Вернадского, 86

<sup>c)</sup> ИИХС РАН им. А.Д. Топчиева, г. Москва, 119991, Ленинский пр., д. 29

В последние десятилетия значительно возрос интерес к армированным композиционным материалам разного назначения на основе углеродных волокон (УВ). Требования к механическим характеристикам УВ определяются областью их использования, однако даже наибольшие значения прочностных характеристик УВ из достигнутых в настоящее время оказываются заметно ниже предсказанных теоретических значений. Это мотивирует многие научные группы к разработке новых способов получения как прекурсоров, так и конечных углеродных волокон. Среди известных прекурсоров наибольшее практическое значение имеют полимеры на основе акрилонитрила (АН).

В докладе на примере бинарных и тройных сополимеров акрилонитрила с итаконовой и акриловой кислотой, акриламидом, алкилакрилатами с разной длиной алкильного заместителя, 1-винилимидазолом обсуждаются возможности управления свойствами ПАН-прекурсора путем регулирования молекулярной структуры цепи и молекулярной массы сополимеров. Управление молекулярной структурой достигается использованием радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи и регулированием скорости введения мономеров в сополимеризацию. Разработаны методы синтеза, позволяющие получать сополимеры АН с  $M_n$  в интервале  $(5-100) \times 10^3$  и  $M_w/M_n < 1.5$  в диапазоне температур 20 – 80°C. Показано, что их поведение в растворе и блоке, а также параметры термоокислительной стабилизации зависят не только от среднего состава сополимеров, но и от распределения сомономера(-ов) в макромолекулах. Полученные бинарные и тройные сополимеры использованы для получения белого ПАН волокна путем механотропного формования и формования из расплава.

## ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ МЕТАЛЛОКЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ И ИХ ПОТЕНЦИАЛ В МЕДИЦИНЕ

М.В. Марчук, Т.Н. Позмогова, Ю.А. Воротников, М.А. Шестопапов

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
просп. акад. Лаврентьева, д.3, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: [shtopy@niic.nsc.ru](mailto:shtopy@niic.nsc.ru)*

Октаэдрические металлокластерные комплексы с общей формулой  $[\{M_6Q_8\}L_6]^n$  ( $M = Mo, W, Re$ ;  $Q =$  халькоген или галоген;  $L$  – терминальный лиганд органической или неорганической природы) привлекают исследователей благодаря набору свойств, привлекательных с точки зрения различных биомедицинских применений. Так, например, наличие высокой локальной концентрации тяжелых элементов в кластерном ядре  $\{M_6Q_8\}$  придает таким соединениям высокую рентгеновскую контрастность, т.е. потенциально позволяет рассматривать их как объекты для создания рентгеноконтрастных препаратов для ангиографии и компьютерной томографии. С другой стороны, большинство таких кластерных комплексов способны проявлять ярко выраженную фосфоресценцию под действием УФ, видимого или рентгеновского излучения. При этом в присутствии молекулярного кислорода происходит перенос энергии с кластерного комплекса на молекулу кислорода с переводом её в активную синглетную форму  $^1O_2$ . Данное свойство также обладает большими прикладными перспективами в таких областях, как фотодинамическая терапия (ФДТ) или фотодинамическая инактивация бактерий (обеззараживание). Данная работа посвящена поиску путей возможного применения описанных кластерных комплексов в биологии и медицине.

Так, например, нами было показано, что кластерные комплексы рения и вольфрама с функционализированными фосфиновыми лигандами обладают высокой рентгеновской контрастностью, низкой цито- и острой токсичностью. Такие соединения были апробированы в качестве рентгеноконтрастных препаратов на лабораторных животных.

С другой стороны, фотоактивные кластерные комплексы молибдена показали себя достаточно сильными фотосенсибилизаторами и обладают выраженным фотоиндуцированным цитотоксическим действием.

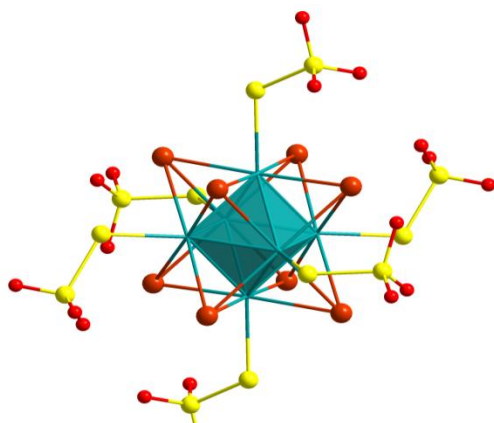


Рис. 1. Структура  $[\{Mo_6I_8\}(S_2O_3)_6]^{8-}$

Недавние наши исследования показали, что кластерный комплекс  $[\{Mo_6I_8\}(S_2O_3)_6]^{8-}$  (Рис. 1) кроме обоих вышеперечисленных свойств также обладает выраженным цитостатическим действием, что связано с высвобождением  $SO_2$ , при проникновении комплекса в лизосомы.

Таким образом, на основе кластерного комплекса был получен мультимодальный агент обладающий рентгеноконтрастностью, выраженным фототоксическим и селективным цитостатическим действием. Первичный биологический скрининг полученного комплекса показал его низкую темновую цитотоксичность и острую токсичность на лабораторных животных, что позволяет рассматривать его как потенциальный противораковый препарат комбинированного действия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-20109).

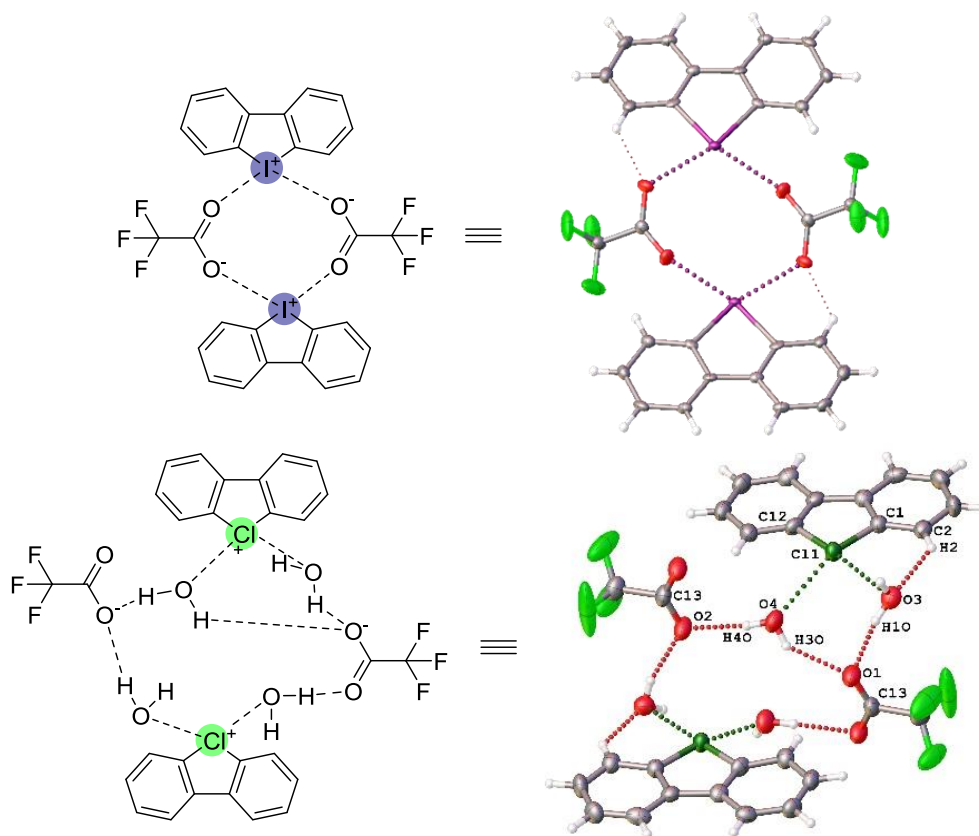
## ОРГАНИЧЕСКИЕ ГИПЕРВАЛЕНТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГАЛОГЕНОВ: СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ

М.С. Юсубов<sup>a)</sup>, И.А. Миронова<sup>a)</sup>, П.С. Постников<sup>a)</sup>, Н.С. Солдатова<sup>a)</sup>,  
В.В. Жданкин<sup>a)</sup>, А. Йошимура<sup>b)</sup>

<sup>a)</sup> Томского политехнического университета, 634050, Россия, Томск, пр. Ленина, 30,  
e-mail: [yusubov@tpu.ru](mailto:yusubov@tpu.ru)

<sup>b)</sup> Faculty of Pharmaceutical Sciences, Aomori University, 030-0943, Japan, Aomori, 2-3-1 Kobata

Химия органических соединений иода по данным Web of Science является фронтальными исследованиями в органическом синтезе из-за широкого применения в области химии и биологии [1,2]. Тем не менее, органические гипервалентные соединения других галогенов, таких как бром, хлор и, в особенности, фтор, остаются малоизвестными, и только в последние годы начали активно исследоваться [3-6].



Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (21-73-20031).

### Литература

- [1] B. Olofsson, M. Ilan, Z. Rappoport, Patai's The Chemistry of Hypervalent Halogen Compounds, John Wiley & Sons: Chichester, **2019**.
- [2] V. V. Zhdankin, Hypervalent Iodine Chemistry: Preparation, Structure and Synthetic Application of Polyvalent Iodine Compounds, John Wiley & Sons Ltd, **2014**.
- [3] B. Winterson T. Patra, T. Wirth. *Synthesis*, 2021. 1261-1271.
- [4] Miyamoto, K.; Saito, M.; Tsuji, S.; Takagi, T.; Shiro, M.; Uchiyama, M.; Ochiai, M. *JACS*. 2021, 9327.
- [5] Lanzi, M.; Dherbassy, Q.; Wencel-Delord, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 14852.
- [6] B. Winterson, T. Patra, T. Wirth. *Synthesis* 2022; 54(05): 1261-1271.



## ОТ БЕЛОГО К ЧЕРНОМУ - НОВЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЭЛЕМЕНТНОГО ФОСФОРА

Д.Г. Яхваров, Айдар М. Кучкаев, Айрат М. Кучкаев, Е.В. Горбачук, Е.М. Зуева, А.В. Сухов,  
О.Г. Синяшин

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное  
подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, ул. Арбузова, д.8, г. Казань, 420088, Россия,  
e-mail: [yakhvar@iopc.ru](mailto:yakhvar@iopc.ru)*

Разработка новых методов получения практически востребованных фосфорсодержащих соединений и материалов является важной научно-прикладной задачей и представляет собой одно из приоритетных направлений развития современной химии [1,2]. К основным методам получения фосфорсодержащих органических и неорганических соединений относятся процессы превращения элементного фосфора в Р-Сl или Р-Н производные и их последующее взаимодействие с органическими или неорганическими субстратами [3]. Кроме этого, в последнее время достаточно широкое применение получили электрохимические методы [4].

Учитывая важность поиска альтернативных путей прямого получения практически значимых фосфорсодержащих соединений и материалов непосредственно из элементного фосфора, нами были разработаны подходы металлокомплексной активации и трансформации молекулы белого фосфора P<sub>4</sub> в координационной сфере комплексов переходных металлов [5], а также методы функционализации черного фосфора высокореакционноспособными органическими интермедиатами (радикалы, карбены) с образованием каталитически активных наноразмерных материалов, проявляющих высокую активность в процессах выделения водорода в реакции электрокаталитического расщепления молекул воды [6,7].

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект РНФ № 23-13-00427).*

### Литература

1. Gafurov, Z. N., Kagilev, A. A., Kantyukov, A. O., Sinyashin, O. G., Yakhvarov, D. G. *Coord. Chem. Rev.* **2021**, 438, 213889.
2. Kuchkaev, A. M., Lavate, S., Kuchkaev, A. M., Sukhov, A. V., Srivastava, R., Yakhvarov, D. G. *Energy Technology* **2021**, 2100581.
3. Гусарова, Н. К., Трофимов, Б. А. *Успехи химии* **2020**, 89, 225-249.
4. Budnikova, Y. N., Dolengovsky, E. L., Tarasov, M. V., Gryaznova, T. V. *Front. Chem.* **2022**, 10, 1054116.
5. Kuchkaev, A. M., Kuchkaev, A. M., Khayarov, Kh. R., Zueva, E. M., Dobrynin, A. B., Islamov, D. R., Yakhvarov, D. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, e202210973.
6. Kuchkaev, A. M., Kuchkaev, A. M., Sukhov, A. V., Sapparina, S. V., Gnezdilov, O. I., Klimovitskii, A. E., Ziganshina, S. A., Nizameev, I. R., Asanov, I. P., Brylev, K. A., Sinyashin, O.G., Yakhvarov, D.G. *Int. J. Mol. Sci.* **2023**, 24, 3095.
7. Kuchkaev, A. M., Kuchkaev, A. M., Sukhov, A. V., Sapparina, S. V., Gnezdilov, O. I., Klimovitskii, A. E., Ziganshina, S. A., Nizameev, I. R., Vakhitov, I. R., Dobrynin, A. B., Stoikov, D. I., Evtugyn, G. A., Sinyashin, O. G., Kang, X., Yakhvarov, D. G. *Nanomaterials* **2023**, 13, 826.

---

---

**ТЕЗИСЫ  
УСТНЫХ  
ДОКЛАДОВ**

---

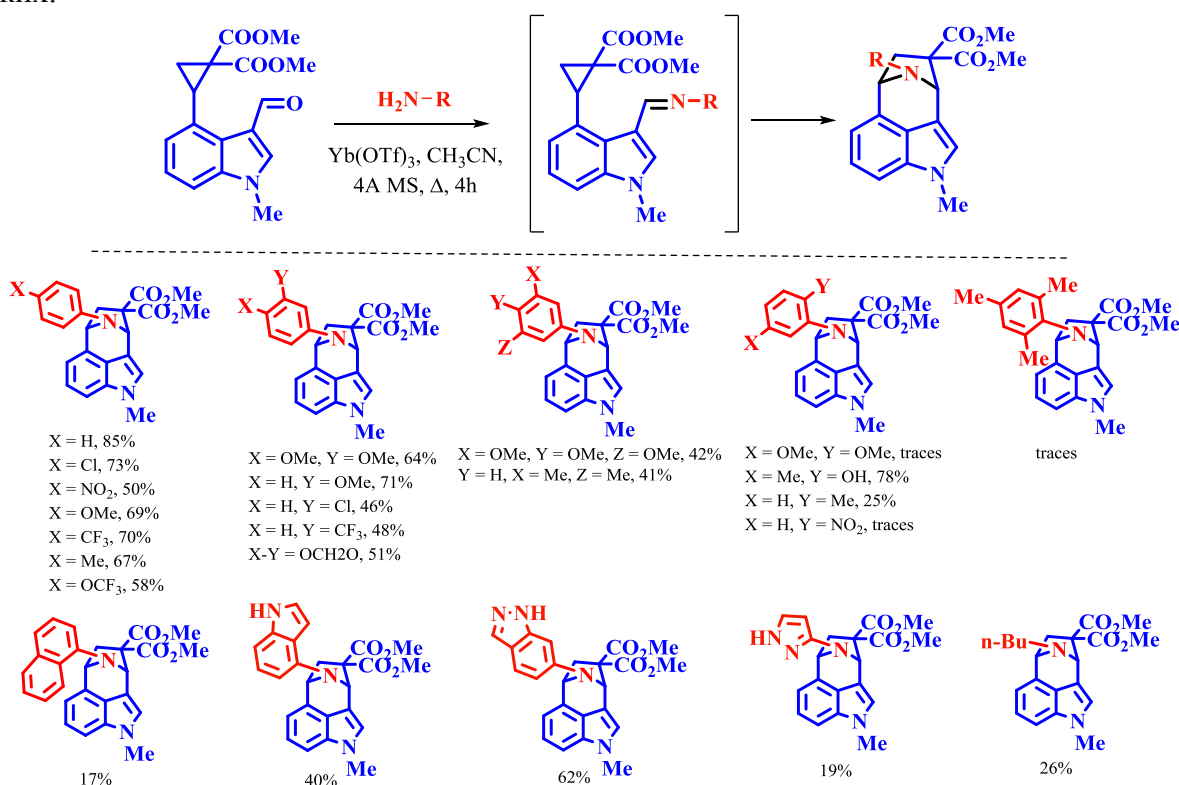
---

## СИНТЕЗ 3,6-ЭПИМИНО-3,4,5,6-ТЕТРАГИДРО-1H-ЦИКЛОГЕПТА[CD]ИНДОЛОВ РЕАКЦИЕЙ (3-ФОРМИЛИНДОЛ-4-ИЛ)-ЗАМЕЩЕННЫХ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ЦИКЛОПРОПАНОВ С ПЕРВИЧНЫМИ АМИНАМИ

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](mailto:smantropov@gmail.com)

Донорно-акцепторные циклопропаны (ДАЦ) зарекомендовали себя как отличные строительные блоки для получения различных сложных, в том числе полициклических систем. В этой работе мы показали, что ДАЦ, в котором донорной группой является 3-формил-4-индольный заместитель, в присутствии трифлата иттербия вступает в каскадную реакцию с различными аминами с образованием неизвестных ранее тетрациклических соединений, содержащих тропановый фрагмент, аннелированный с индольным ядром по связям *c* и *d* гетероцикла. Полученные молекулы содержат одновременно два важных фармакофора – фрагменты индола и тропана, а потому могут проявлять интересную биоактивность. На первой стадии этой реакции образуется имин, атом азота которого атакует электрофильный атом углерода малого цикла, активированного кислотой Льюиса; циклизация при взаимодействии катионного и анионного центров в интермедиате завершает процесс внутримолекулярного (3+2) кросс-циклоприсоединения. Выходы продуктов варьируются от умеренных до весьма высоких.



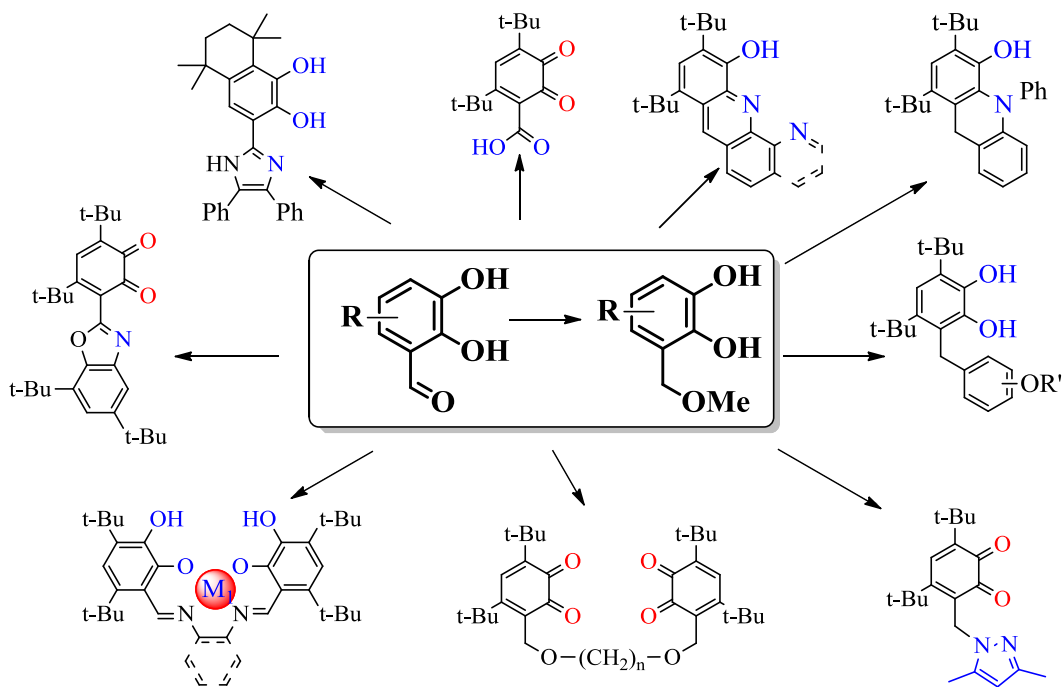
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 21-13-00395.

## ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЭКРАНИРОВАННЫЕ (ПОЛИ)ФЕНОЛЫ И О-БЕНЗОХИНОНЫ

М.В. Арсеньев<sup>a)</sup>, А.Е. Тараканова<sup>a)</sup>, М.А. Жеребцов<sup>a)</sup>, Э.Р. Жиганшина<sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> *Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской Академии Наук, ул. Тropicина, д.49, Нижний Новгород, 603950, Россия, e-mail: [mars@iomc.ras.ru](mailto:mars@iomc.ras.ru)*

Пространственно экранированные полифенолы, включая пирокатехины, а также продукты окисления пирокатехинов - о-бензохиноны, находят широкое применение в органической, координационной химии и химии высокомолекулярных соединений. Они выступают в качестве анти- и прооксидантов, ценных субстратов при получении гетероциклических соединений, ингибиторов и инициаторов радикальной полимеризации, редокс-активных лигандов и др. В данной работе обобщены исследования последних десяти лет по методам функционализации пространственно-экранированных фенолов, пирокатехинов и о-хинонов с использованием пространственно-экранированных катехолаальдегидов в качестве стартовых соединений.



### Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 19-73-10173-П

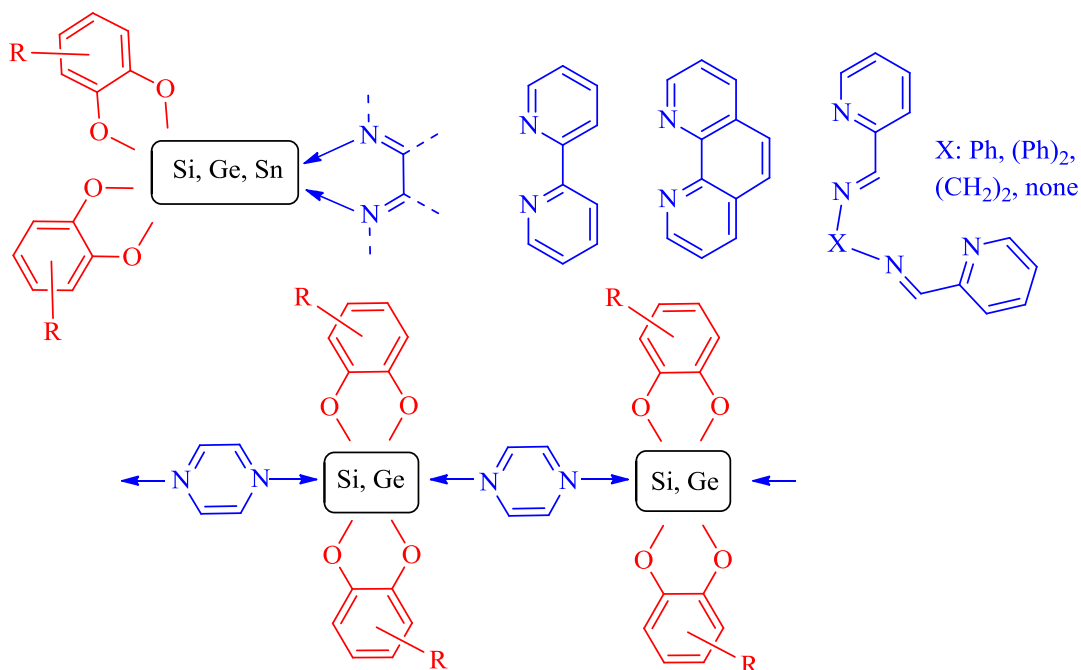
## ХРОМОФОРЫ НА ОСНОВЕ КАТЕХОЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ НЕПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ 14-ОЙ ГРУППЫ С $\alpha$ -ДИИМИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ И N-ДОНОРНЫМИ ЛИНКЕРАМИ

К.В. Арсеньева<sup>a)</sup>, А.В. Климашевская<sup>a)</sup>, А.В. Пискунов<sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> *Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской Академии Наук,  
ул. Тropicина, д.49, Нижний Новгород, 603950, Россия, e-mail: [kselenia22@gmail.com](mailto:kselenia22@gmail.com)*

Координационные соединения элементов 14й группы с катехолатными лигандами притягивают внимание исследователей благодаря разнообразным химическим свойствам, в числе которых возможность выступать в качестве ловушек для радикалов за счет окисления диолатного лиганда, а кислотнo-основные свойства комплексообразователя позволяют активировать малые молекулы. Наличие высокой Льюисовой кислотности центрального элемента в таких катехолатных производных позволяет координировать на себя дополнительные N-донорные лиганды. Это, в свою очередь, позволяет формировать донорно-акцепторные системы, в которых может наблюдаться перенос заряда LL'CT («ligand-to-ligand charge transfer») между лигандами в различных степенях окисления.

В данной работе, для установления возможности реализации внутримолекулярного переноса заряда в системе типа D-M-A, были изучены 3,6- и 3,5-ди-трет-бутил-катехолатные лиганды как электронодонорные, а  $\alpha,\alpha$ - и  $\gamma,\gamma$ -дипиридил, 1,10-фенантролин, пирозин и др. как электроноакцепторные фрагменты. В качестве комплексообразователей были выбраны атомы олова(IV), германия(IV) и кремния(IV).



### Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-13-00351

## СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМФИФИЛЬНЫХ АММОНИЕВЫХ/МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЛУОРЕСЦЕИНА

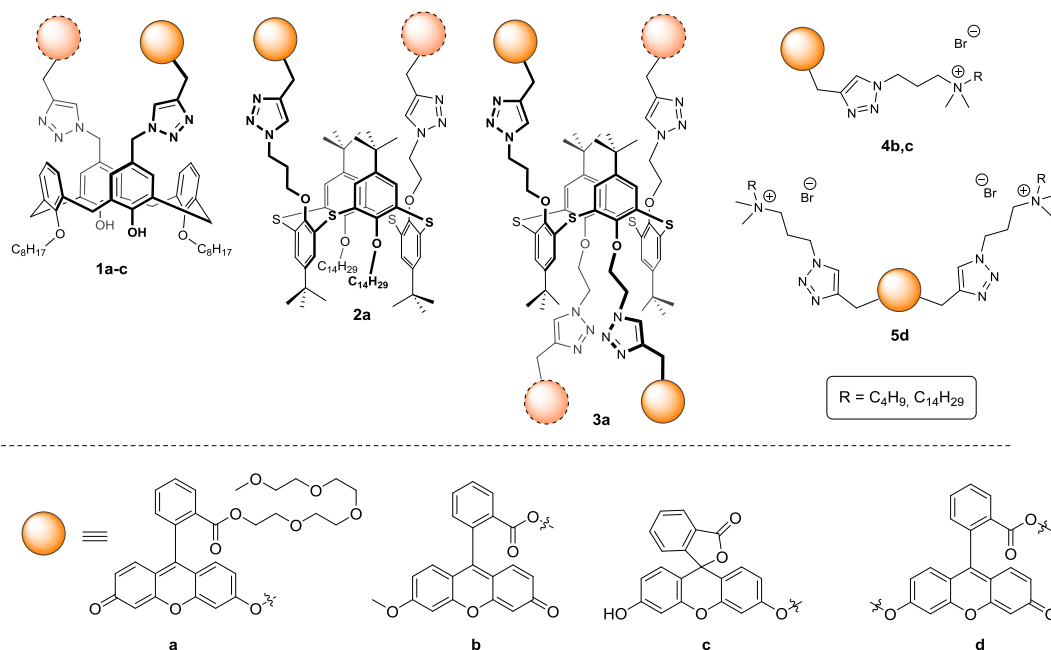
А.А. Артёменко<sup>a</sup>, А.М. Фатыхова<sup>a</sup>, Э.Д. Султанова<sup>a</sup>, Д.А. Миронова<sup>a</sup>, В.А. Бурилов<sup>a</sup>,  
И.С. Антипин<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>) Казанский (Приволжский) Федеральный Университет, ул. Кремлевская д. 18, Казань, 420008,  
Россия, e-mail: [alinartemenko25@gmail.com](mailto:alinartemenko25@gmail.com)

<sup>b</sup>) Институт физической и органической химии им. А.Е. Арбузова, ул. Арбузова, д.8, г. Казань,  
420088, Россия

Производные флуоресцеина широко используются в качестве фотокатализаторов и детекторов на различные молекулы [1]. Придание молекуле амфифильных свойств позволило бы использовать данные системы в водных растворах, объединяя эффективность фото- и мицеллярного катализа, но в литературе примеры подобных систем не представлены. В ходе выполнения данной работы реакцией азид-алкинового циклоприсоединения, катализируемой CuI, был получен ряд низко- и высокомолекулярных производных **1-5**, содержащих фрагменты флуоресцеина в открытой и закрытых формах. Синтезированные соединения были охарактеризованы совокупностью методов физико-химического анализа. Были исследованы агрегационные свойства полученных соединений и показано, что они образуют стабильные агрегаты размерами 95–530 нм. Исследования фотокаталитической активности на модельной реакции фотоокислительного *ипсо*-гидроксילирования фенолбороновой кислоты показали высокую эффективность в случае макроцикла **3a** [2] и твердых липидных наночастиц на основе макроцикла **1c** [3].

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



### Литература

1. Bhatti, A. A. *et al. J. Mol. Struct.* **2020**, 1203, 127426.
2. Burilov, V.A. *et al. Molecules* **2023**, 28, 261.
3. Burilov, V.A. *et al. Molecules* **2022**, 27, 2436.

## ХИРАЛЬНЫЕ СОЛИ ФОСФОНΙΑ: СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Д.М. Архипова<sup>a)</sup>, В.В. Ермолаев<sup>b)</sup>, А.И. Самигуллина<sup>a)</sup>, А.П. Любина<sup>b)</sup>, А.Д. Волошина<sup>b)</sup>,  
В.П. Анаников<sup>a)</sup>

<sup>a)</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский пр., д. 47, Москва,  
119991, Россия, e-mail: [arkhipova\\_daria@ioc.ac.ru](mailto:arkhipova_daria@ioc.ac.ru)

<sup>b)</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова РАН, ул. акад. Арбузова, д. 8,  
Казань, 420088, Россия

Органические соли с хиральным центром находят разнообразное применение в связи с избирательностью к оптическим изомерам. К областям приложения таких соединений можно отнести асимметрический синтез, катализ фазового переноса и поиск новых антимикробных агентов [1,2]. Хиральный центр может располагаться как в катионе, так и в анионе органической соли. Асимметричные соли фосфония на основе ментола, обладающего противомикробным действием, являются потенциально перспективными, так как сочетание фосфониевого катиона и активного природного бактерицида может дать синергетический эффект.

В рамках работы синтезированы соли фосфония, содержащие заместитель на основе *L*- и *D*-ментола, со стерически затрудненной головной группой на основе три-трет-бутилфосфина и незагруженные – на основе три-*n*-бутилфосфина (рис. 1). Исследованы физико-химические свойства соединений в зависимости от стерической загруженности катиона, природы аниона и оптически активного заместителя.

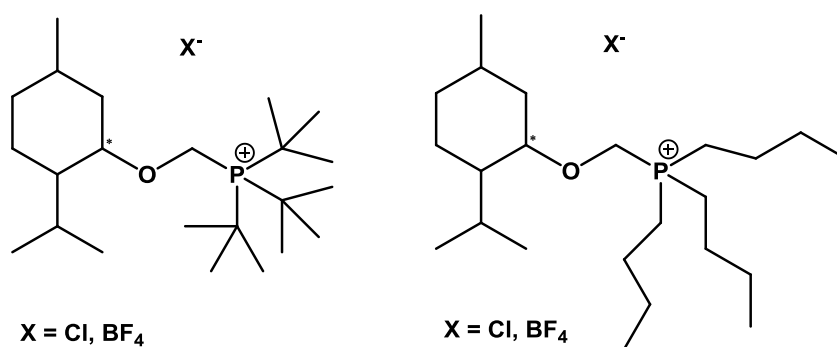


Рис. 1. Хиральные соли фосфония на основе *L*- и *D*-ментола.

На примере хлоридов исследовано влияние головной группы и хирального центра катиона фосфониевых солей на биологические свойства соединений. Соли фосфония проявили умеренную антибактериальную активность по отношению к грамм-положительным бактериям и оказались неактивными по отношению к грамм-отрицательным бактериям и грибам. На примере штаммов метициллин-устойчивых бактерий *S. aureus* показано различие бактерицидной активности оптических изомеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-23-20161.

### Литература

1. J. Cybulski, A. Wisniewska, A. Kulig-Adamiak, Z. Dabrowski, T. Praczyk, A. Michalczyk, F. Walkiewicz, K. Materna, J. Pernak, *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52, 1325-1328.
2. J. Feder-Kubis, M. Kubicki, J. Pernak, *Tetrahedron: Asymmetry* **2010**, 21, 2709-2718.

## КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ С АЦЕНАФТЕНМОНОАРИЛГИДРАЗОНАМИ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

И.В. Бакаев<sup>a)</sup>, Н.Ф. Ромашев<sup>a)</sup>, В.И. Комлягина<sup>a,b)</sup>, А.Л. Гуцин<sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> *Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
просп. Академика Лаврентьева, д. 3, г. Новосибирск, 630090, Россия,  
e-mail: [IwanIVG@yandex.ru](mailto:IwanIVG@yandex.ru)*

<sup>b)</sup> *Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,  
ул. Пирогова, д. 1, г. Новосибирск, 630090, Россия.*

На сегодняшний день известно множество моно- и дииминоаценафтенов. Интерес к использованию данных соединений в качестве лигандов в координационной химии во многом обусловлен наличием у них редокс-активности. Комплексы металлов с иминоаценафтенами используются в различных каталитических системах, молекулярной электронике, спинтронике [1].

При этом интерес к родственным к ним аценафтенгидразонам не столь велик, и их реакционная способность в качестве лигандов в координационной химии в настоящий момент остается практически не изученной. Аценафтенмоноарилгидразоны (Ar-mhan) могут быть получены в ходе реакции конденсации между аценафтенхиноном и соответствующим арилгидразином либо же его солью. В данной работе нами были получены два соединения, относящиеся к данному классу и отличающиеся между собой ароматическим заместителем у атома азота (Ar = Ph, oTol).

При последовательном добавлении к комплексам [Pd(Ar-bian)Cl<sub>2</sub>] (Ar = dpp, tmp) [2] трифлата серебра и соответствующего Ar'-mhan (Ar' = Ph, oTol) была получена серия комплексных соединений вида [Pd(Ar-bian)(Ar'-mhan)](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>). Молекулярная структура полученных соединений была определена при помощи рентгеноструктурного анализа.

Редокс-свойства полученных соединений были исследованы при помощи циклической вольтамперометрии. Было обнаружено наличие квазиобратимого процесса восстановления с последующим необратимым восстановлением, а также наличие процесса необратимого окисления. Природа протекающих процессов была установлена при помощи квантовохимических расчетов.

Стоит отметить, что полученные гетеролептические комплексы палладия являются пушпульными и содержат в своем составе π-донорный аценафтендиимин и π-акцепторный аценафтенгидразон. Характерной чертой подобных комплексов является наличие низкоэнергетической полосы переноса заряда между π-орбиталями донорного и акцепторного лигандов [3]. Экспериментальные спектры электронного поглощения растворов полученных соединений демонстрируют наличие плечеобразного поглощения в области 500-800 нм. Наличие низкоэнергетической полосы переноса заряда и ее природа подтверждается проведенными квантово-химическими расчетами.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (Грант № 23-23-10062).

### Литература

1. Luca, O.R. et al. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 4, 1440-1459.
2. Komlyagina, V.I. et al. *Inorg. Chem.* **2023**, 62, 29, 11541-11553.
3. Romashev, N.F. et al. *Inorg. Chem.* **2022**, 61, 4, 2105-2118.



## ПОЛУЧЕНИЕ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ ДЛЯ БИМЕДИЦИНСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ

Л.В. Баранникова<sup>a,b,c)</sup>, С.В. Курмаз<sup>b)</sup>, Г.Г. Белозерская<sup>c)</sup>

- a) *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, ул. Колмогорова, д.1, с.51, Москва, 119234, Россия, e-mail: [barlada2000@gmail.com](mailto:barlada2000@gmail.com)*
- b) *Федеральный исследовательский центр прикладной химической физики и медицинской химии РАН, проспект Академика Семенова, д. 1, г. Черноголовка, Московская область, 142432, Россия*
- c) *Национальный медицинский исследовательский центр гематологии Минздрава России, Новый Зыковский проезд, д. 4, Москва, 125167, Россия*

Обильная кровопотеря является одной из наиболее частых причин смерти при травмах или осложнениях во время операций. На базе ФГБУ «НМИЦ гематологии» разрабатывают новые гемостатические материалы на основе биосовместимого и биоразлагаемого природного полимера – альгината натрия. Из разбавленных растворов альгината натрия получены пленки и губки, гемостатическая активность (ГА) которых измерена по объёму кровопотери и времени остановки кровотечения по сравнению с контролем (%) [1]. Пленки на основе альгината натрия хорошо останавливают слабые кровотечения, образуя купол на ране, однако при интенсивном кровотечении купол разрывается. Для обильных кровопотерь использовались губки, эффективность которых определяли гемостатической активностью. Результаты варьировались от ГА<10% до ГА>60%. Низкая ГА связана с пробитием центра или неоднородного участка губки кровотоком. Цель работы состоит в улучшении прочностных и структурных характеристик гемостатических губок и пленок на основе альгината натрия методом химической сшивки ионами кальция.

К раствору альгината натрия по каплям добавляли раствор хлорида кальция, достигая 37%, 74% и 111% степени сшивки полимеров. Пленки на основе сшитого альгината получали в сушильном шкафу при комнатной температуре. Губки - из замороженных при – 40°C растворов методом лиофильной сушки. Полученные материалы исследовались ИК-спектроскопией.

Пленки на основе сшитого альгината обладают большей прочностью и гибкостью, чем пленки на основе альгината натрия. Наиболее однородная плёнка получена при степени сшивания 74%. Губки на основе сшитого альгината имеют более однородную структуру, чем губки на основе альгината натрия. Наиболее пластична губка со степенью сшивания 74%. Гемостатическая активность материалов на основе сшитого альгината выше, чем у материалов на основе альгината натрия.

Работа выполнена в рамках гос. задания по тем. карте ИПХФ РАН № 089-2018-0008 «Комплексные фундаментальные исследования новых процессов получения конструкционных и функциональных полимеров, олигомеров и создания высокоэффективных каталитических систем для этих процессов» под руководством к.х.н. С.В. Курмаз и гос. задания НМИЦ ГЕМАТОЛОГИИ № АААА-А21-121011290079-5 «Влияние архитектурно-структурных изменений новых полимерных соединений на их гемосовместимость и обеспечение гемостатических реакций в экспериментах *in vivo* и *in vitro*» под руководством д.м.н. Г.Г. Белозерской.

### Литература

1. Белозерская Г. Г. *Бюллетень медицинской науки* **2021**, 24, 4, 81-87.

## НАНОРАЗМЕРНЫЕ ЧАСТИЦЫ ПОЛИУРЕТАНА, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КЛАСТЕРНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА: ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

В.А. Бардин, Н.А. Воротникова, М.А. Шестопапов

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск,  
ул. ак. Лаврентьева 3, 630090, Россия, [bardin@niic.nsc.ru](mailto:bardin@niic.nsc.ru)*

Полиуретан – полимер, состоящий из полиолов (НО-R<sub>1</sub>-ОН) и диизоцианатов (OCN-R<sub>2</sub>-NCO). Его настраиваемая прочность и устойчивость к агрессивным средам позволяют использовать в различных защитных покрытиях, механизмах и в качестве имплантатов. Характеристики данного полимера можно варьировать, используя разные мономеры: чем длиннее алифатическая составляющая в мономерах, тем более гибким и рыхлым будет материал. Одним из главных качеств полиуретана для данной работы является биосовместимость [1], что позволяет использовать полиуретаны в медицинских приложениях. Для модификации полимера и придания ему фотосенсибилизационных свойств, с перспективой применения в качестве агента фотодинамической терапии, в данной работе были выбраны октаэдрические кластерные комплексы молибдена и вольфрама. Данные соединения с общей формулой  $[M_6X_8L_6]^n$  (M – Mo, W, X – галоген, L – внешний лиганд) являются перспективными в качестве активных компонентов функциональных материалов. Они обладают такими свойствами как фото- и рентгенлюминесценция [2], фотосенсибилизация генерации активных форм кислорода (АФК) [3,4] и рентгеноконтрастность [5]. Эти особенности открывают возможности их использования в медицине в качестве агентов для фотодинамической терапии и рентгенографии, визуализационных и сенсорных технологиях.

В данной работе были получены наноразмерные частицы полиуретана с включенными кластерными комплексами  $(chol)_2[M_6I_8]I_6$  (chol – холин (триметилэтанолламмоний), M – Mo, W) путем сополимеризации полиэтиленгликоля (M<sub>n</sub> = 600 Да), глицерина и комплексов в качестве гидроксо-составляющих с диизоцианатогексаном в ацетоне с дальнейшим наноосаждением в воде. Согласно снимкам, полученным с помощью просвечивающей электронной микроскопии, частицы имеют размеры в диапазоне 20-40 нм. Для материалов были изучены фото- и рентгенолюминесцентные, фотосенсибилизационные свойства, а для оценки стабильности образцов в водных средах они были выдержаны в воде в течение 2 недель. В ходе работы также были проведены реакции конъюгации частиц с модельным белком – бычьим сывороточным альбумином – для демонстрации возможности дальнейшей модификации частиц для придания селективности в биологических экспериментах

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №20-53-26008

### Литература

1. Lee P.C. et al., J. Biomed. Mater. Res. **1996**. Vol. 32, № 4. P. 645-653.
2. Mironova A.D. et al., Eur. J. Inorg. Chem. **2022**. Vol. 2022, № 7.
3. Vorotnikova N.A. et al., Dalton Trans., **2021**. Vol. 50, № 24. P. 8467-8475.
4. Riehl L. et al., Dalton. Trans., **2016**. Vol. 45, № 39. P. 15500-15506.
5. Krasilnikova A.A. et al., J. Inorg. Biochem., **2015**. Vol. 144. P. 13-17.

## ПРОСТРАНСТВЕННО-ЭКРАНИРОВАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ ОЛОВА(IV) С РЕДОКС-АКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ О-ХИНОНОВОГО ТИПА

С.В. Барышникова, М.В. Арсеньев, А.В. Пискунов

ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук,  
г. Нижний Новгород, Россия  
[baryshnikova@iomc.ras.ru](mailto:baryshnikova@iomc.ras.ru)

Одним из важнейших классов редокс-активных лигандов являются о-бензохиноны, которые, находясь в координационной сфере металла, способны обратимо восстанавливаться, образуя при этом анион-радикальную или дианионную форму. Такая особенность лигандов лежит в основе металлотропии, редокс-изомерии комплексов переходных металлов, фото/термомеханического эффекта, обратимого внутримолекулярного переноса электрона металл-лиганд, сольвато-изомерии и т.д. Введение новых пространственно-затрудненных алкильных групп в шестичленный углеродный каркас о-бензохинонов позволит изучить особенности различных окислительно-восстановительных превращений данного типа лигандов, а также расширить представления о взаимосвязи «структура - свойство» в координационной химии редокс-активных комплексов. В настоящей работе впервые получен и структурно охарактеризован (рис. 1) ряд моно- и бис-лигандных комплексов олова(IV) на основе о-бензохиноновых лигандов с объемными алкильными заместителями (изо-октильные, циклогексильные и др.) в различных положениях шестичленного углеродного кольца (Схема 1).

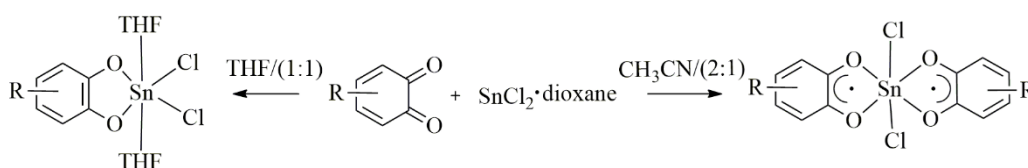


Схема 1

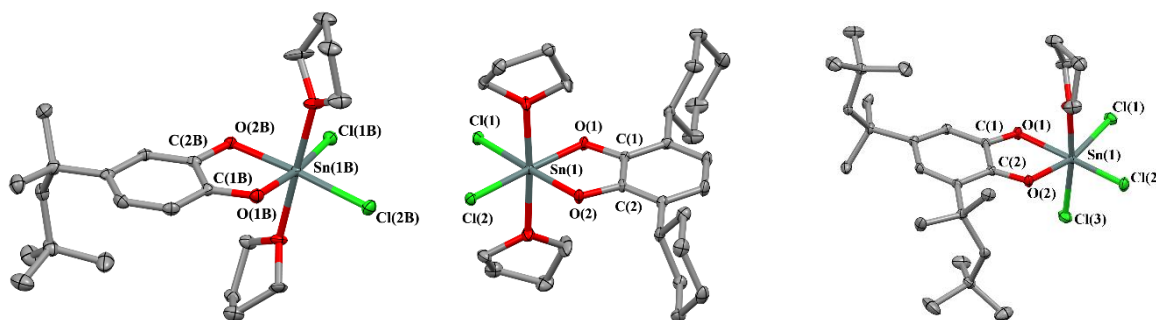


Рисунок 1

Окислительно-восстановительные свойства полученных соединений исследованы с помощью ЦВА. Показано, что электрохимическое окисление комплексов происходит как одностадийный процесс, в котором принимает участие катехолатный центр.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых и по государственной поддержке ведущих научных школ Российской Федерации (проект № НШ-403.2022.1.3)

## ФАРМАКОМЕТАБОЛОМНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ БЕРБЕРИНА И ТЕТРАГИДРОБЕРБЕРИНА МЕТОДОМ ВЭЖХ-МС/МС

Н.В. Басов<sup>a),b)</sup>, А.Д. Рогачев<sup>a),b)</sup>, Е.В. Гайслер<sup>a),b)</sup>, М.В. Хвостов<sup>a),b)</sup>, Д.А. Понькина<sup>a)</sup>,  
М.С. Федотова<sup>a),b)</sup>, О.А. Лузина<sup>a)</sup>, Е.Д. Гладкова<sup>a)</sup>, Ю.С. Сотникова<sup>a),b),c)</sup>, Ю.В. Патрушев<sup>b),c)</sup>,  
А.Г. Покровский<sup>b)</sup>, Н.Ф. Салахутдинов<sup>a),b)</sup>

<sup>a)</sup> Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,  
пр. Лаврентьева, д. 9, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: [basov@nioch.nsc.ru](mailto:basov@nioch.nsc.ru)

<sup>b)</sup> Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, д. 2, Новосибирск, 630090,  
Россия

<sup>c)</sup> Институт катализа СО РАН, пр. Лаврентьева д. 5, Новосибирск 630090, Россия

При разработке и изучении эффектов физиологически активных соединений перспективным подходом является фармакометаболомика. Фармакометаболомный подход позволяет устанавливать изменения, индуцируемые ксенобиотиком на уровне биохимических реакций и метаболических путей.

В данной работе проведено метаболомное исследование цельной крови самцов мышей линии C57Bl/6 в возрасте 18 мес. Животным экспериментальных групп вводили C<sub>7</sub>-производные берберина **1** и тетрагидроберберина **2**, ранее продемонстрировавшие гипогликемический эффект [1], а также препарат сравнения (метформин). Исследуемые вещества вводили животным внутривенно 1 раз в день на протяжении 28 дней, образцы животных брали на 14-й и 28-й день. Скрининг метаболитов проводили путем анализа сухих пятен крови животных методом ВЭЖХ-МС/МС с использованием колонки с монолитным полимерным сорбентом на основе 1-винил-1,2,4-триазола и условий, разработанных ранее [2].

Используемая аналитическая платформа позволила получить хроматограммы 300 метаболитов, характеризующих фенотип экспериментальных животных. Метаболомный скрининг продемонстрировал различие между метаболомным профилем животных, получавших соединение **2**, и другими группами, тогда как соединение **1** индуцировало метаболические изменения, близкие к таковым у животных, получавших метформин. В ОГТТ через 14 дней соединения **1** и **2** показали достоверное снижение уровня глюкозы, тогда как через 28 дней этот эффект сохранился лишь у производного тетрагидроберберина **2**.

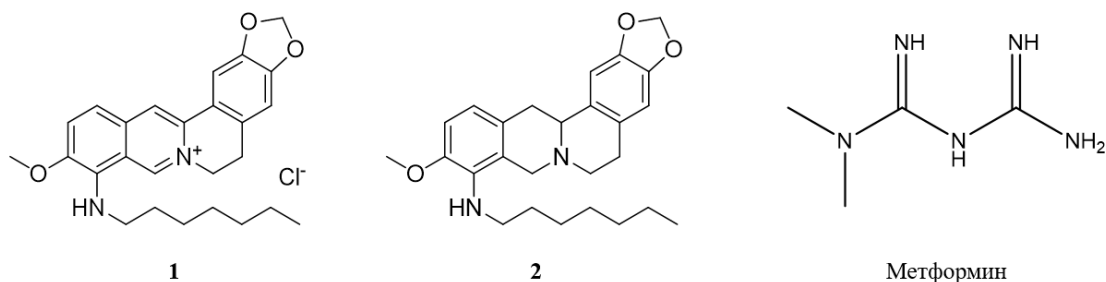


Рис. 1. Структуры соединений, исследованных в работе.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ №22-23-01068.

### Литература

1. Khvostov, M.V. et al. *Pharmaceutics*. **2023**, 15(1):44.
2. Басов Н.В. и др. *Химия в интересах устойчивого развития*. **2022**, 30, 591-598.

## ХИНОНРЕДУКТАЗА 2 КАК ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ МИШЕНЬ ДЛЯ ТЕРАПИИ ГЛАУКОМЫ И РАКА

Е.Н. Безсонова<sup>а</sup>, А.М. Ефремов<sup>а</sup>, Д.Д. Мелехина<sup>а</sup>, М. Дубар<sup>а</sup>, Р.О. Еремеев<sup>а</sup>, О.В. Безнос<sup>б</sup>,  
Е.В. Соколова<sup>б</sup>, В.Г. Клочков<sup>б</sup>, Д.А. Бабков<sup>б</sup>, А.С. Бунев<sup>г</sup>, С.Е. Сосонюк<sup>а</sup>, Н.А. Лозинская<sup>а</sup>.

а) Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, ул. Ленинские Горы, д. 1,  
Москва, 119991, Россия.

б) НМИЦ глазных болезней имени Гельмгольца, ул. Садовая-Черногрязская, 14/19, Москва,  
105062, Россия.

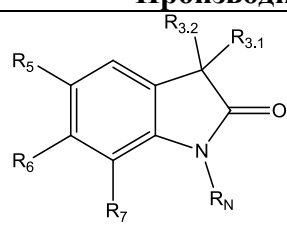
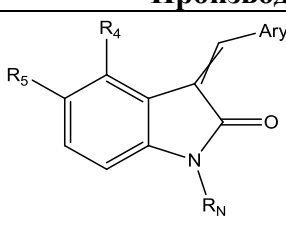
в) ФГБОУ ВО ВолгГМУ Минздрава России, пл. Павших борцов, д. 1, Волгоград, 400131, Россия.

г) Тольяттинский государственный университет, ул. Белорусская, д. 14, Тольятти, 445020,  
Россия.

e-mail: [elena.bezsonova@chemistry.msu.ru](mailto:elena.bezsonova@chemistry.msu.ru)

Фермент хинонредуктаза 2 (NQO2) связан с развитием множества заболеваний, таких как нейродегенеративные расстройства, малярия, глаукома и рак [1]. Роль NQO2 в патогенезе рака весьма противоречива: как ингибиторы, так и активаторы этого фермента считаются потенциальными противораковыми средствами [1]. В то же время, ингибиторы NQO2 исследуются в качестве средств, способных понижать внутриглазное давление (ВГД), поскольку хинонредуктазу 2 отождествляют с рецептором мелатонина 3го подтипа, MT3 [2].

Нашей научной группой была синтезирована серия аналогов мелатонина - производных изатина и оксиндола. Была исследована активность полученных веществ по отношению к NQO2 и найдены соединения, ингибировавшие фермент в микромолярном диапазоне. Показано, что производные оксиндола проявляют умеренную цитотоксичность по отношению к клеточным линиям рака толстой кишки (HCT116) и рака легкого (A459). Также была исследована способность соединений понижать ВГД в тестах *in vivo* на двух животных моделях, было показано, что производные изатина способны вызывать снижение ВГД до 29%.

Производные изатина	Производные оксиндола
 <p>Снижение ВГД до 29% Умеренное ингибирование NQO2</p>	 <p>Снижение ВГД до 27% Ингибирование NQO2 в микромолярном диапазоне Умеренная цитотоксичность</p>

### Литература

1. Lozinskaya, N.A., Bezsonova, E.N., Babkov, D.A., et al. *Molecules*, **2023**, 28, 1174.
2. Boutin J.A., Ferry G. *J Pharmacol Exp Ther.*, **2019**, 368, 59-65.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-23-20141/22.

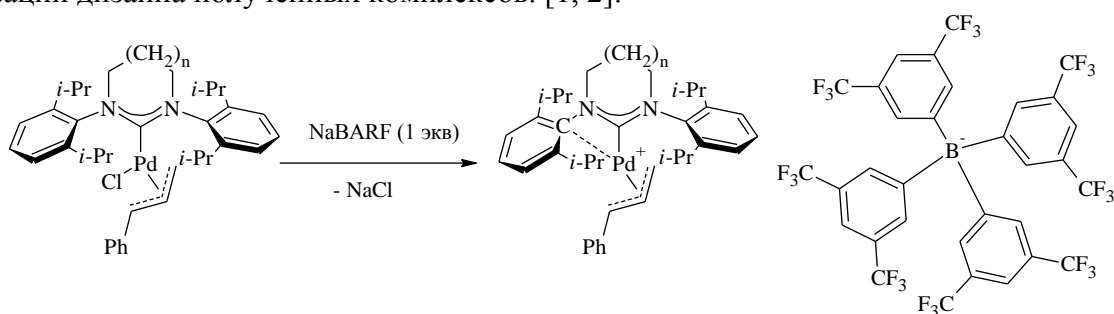
## ДИЗАЙН КАТИОННЫХ Pd-КОМПЛЕКСОВ КАК ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ АДДИТИВНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НОРБОРНЕНОВ

Е.В. Бермешева<sup>а</sup>, Е.И. Меденцева<sup>а</sup>, А.П. Хрычкова<sup>а</sup>, М.А. Топчий<sup>а</sup>, А.Ф. Асаченко<sup>а</sup>,  
М.А. Кинжалов<sup>б</sup>, М.В. Бермешев<sup>а</sup>

- а) *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, 119991 Москва, Ленинский проспект, 29, Москва, 119991 ГСП-1, Россия, e-mail: [Janebp@ips.ac.ru](mailto:Janebp@ips.ac.ru)*  
б) *Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., д. 7 9199034, г. Санкт-Петербург, Россия*

Аддитивные полинорборнены обладают рядом привлекательных свойств. Такие полимеры, как правило, характеризуются высокой хемо- и термостабильностью, прозрачностью и высокими температурами стеклования. Однако применение материалов на основе аддитивных полимеров сильно ограничено. «Краеугольным камнем» здесь является именно сам процесс их получения. Аддитивная полимеризация на сегодняшний день мало изучена и для нее пока не разработаны высокоэффективные катализаторы. Поэтому, вовлечение замещенных норборненов, особенно содержащих полярные функциональные группы, в аддитивную полимеризацию часто представляет собой трудную задачу.

Ранее было показано, что комплексы палладия с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами, которые были разработаны как катализаторы реакций кросс-сочетания, проявили себя как высокоактивные, толерантные и стабильные к кислороду воздуха и воде прекатализаторы для аддитивной полимеризации. Однако, подобные комплексы требовали активации сокатализатором. Попытки создать однокомпонентные катализаторы для аддитивной полимеризации в литературе появлялись неоднократно, но на данный момент не было создано катализатора, который сочетал бы в себе стабильность к кислороду воздуха и воде, обладал высокой активностью и толерантностью к функциональным группам. В докладе будут представлены результаты по разработке однокомпонентных катализаторов аддитивной полимеризации на основе катионных комплексов палладия с N-гетероциклическими и ациклическими карбеновыми лигандами, включая систематические исследования по оптимизации дизайна полученных комплексов. [1, 2].



### Литература

1. E. Bermesheva, et. al, *ACS catalysis*. **2020**, *10*(3), 1663-1678.
2. А. Хрычкова и др. *Журнал прикладной химии*. **2022**, *95*(10). 1312-1319

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 21-73-20246 (синтез и исследование (NHС)Pd-комплексов) и гранта Президента № МД-497.2022.1.3 (синтез и исследование Pd комплексов с ациклическими даминокарбеновыми лигандами).

## ПОДХОДЫ К ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ПОРФИРИНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИЙ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ КОНДЕНСАЦИЙ

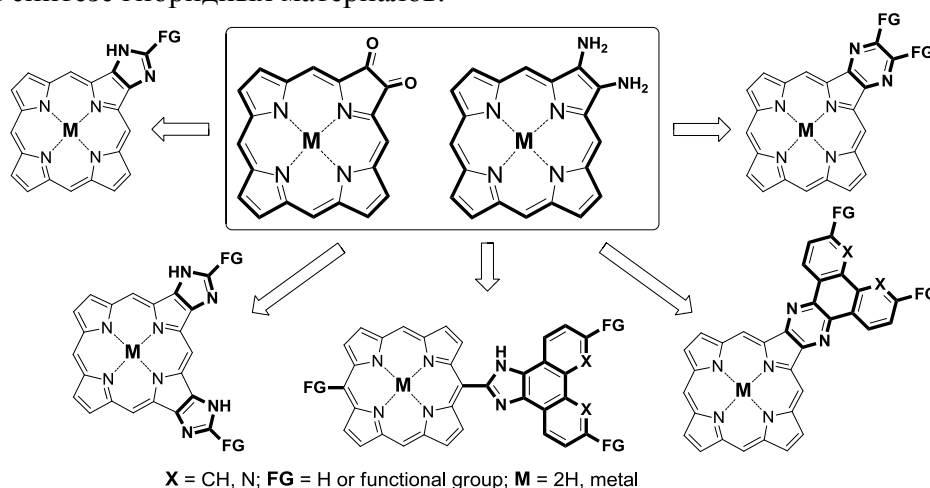
К.П. Бирин,<sup>a</sup> Д.А. Поливановская,<sup>a</sup> И.А. Абдулаева,<sup>a</sup> Е.С. Шремзер,<sup>a</sup>  
С.М. Коробков,<sup>a</sup> Ю.Г. Горбунова,<sup>a,b</sup> А.Ю. Цивадзе<sup>a,b</sup>

<sup>a)</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
119071, Россия, Москва, Ленинский проспект, д. 31, к. 4., e-mail: [kirill.birin@gmail.com](mailto:kirill.birin@gmail.com)

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

Тетрапиррольные макрогетероциклы представляют собой класс хромофоров, широко распространенных в природе. Их уникальные физико-химические и фотофизические характеристики определили неослабевающий интерес исследователей к доступным синтетическим аналогам природных тетрапиррольных соединений, которые, в свою очередь, нашли применение в различных актуальных научных областях – катализе, медицинской химии, разработке сенсоров и т.д. [1]. Аннелирование гетероциклических фрагментов на периферийной части молекулы является одним из инструментов направленной модификации электронного строения макрогетероциклического скелета молекулы порфирина [2].

В настоящее время нашей группой разрабатывается общая методология получения функциональных гетероциклических производных порфиринов, содержащих 5- и 6-членные N-гетероциклы, а также областей их возможного применения. В докладе рассматриваются методы введения гетероциклических заместителей различных типов в порфириновый скелет, а также взаимосвязь строения вводимых фрагментов и физико-химических свойств получаемых производных. Показано влияние строения получаемых гетероциклических производных на их стабильность, спектральные характеристики, а также перспективы их использования в фотокатализе и синтезе гибридных материалов.



Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00542.

### Литература

1. O.I. Koifman, T.A. Ageeva et.al. *Macroheterocycles* **2020**, *13*, 311-467.
2. I.A. Abdulaeva, K.P. Birin, et al. *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *407*, 213108.

## НИТРИЛИЕВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ НИДО-КАРБОРАНА В СИНТЕЗЕ КОМПЛЕКСОВ С МЕТАЛЛАМИ VIII-VI ГРУППЫ

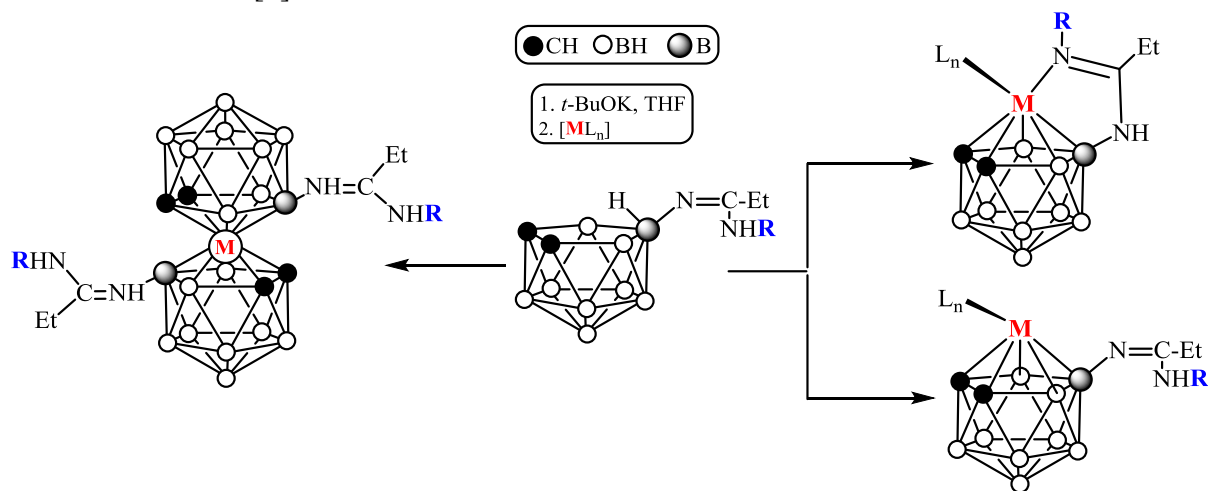
Е.В. Богданова<sup>a,b)</sup>, М.Ю. Стогний<sup>a,b)</sup>, С.А. Ануфриев<sup>a)</sup>, И.Б. Сиваев<sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, РАН,  
ул. Вавилова, д.28с.1, Москва, 119334, Россия, e-mail: [bogdanovakatte@mail.ru](mailto:bogdanovakatte@mail.ru)  
<sup>b)</sup> Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, РТУ МИРЭА,  
пр-т Вернадского, 86, Москва, 119571, Россия

Нитрильные производные являются хорошими прекурсорами для получения различных соединений, таких как имидаты, тиоимидаты, амидины и др. [1].

Депротонированная форма *нидо*-карборана (дикарболлидный дианион) может выступать в качестве  $\eta^5$ -лиганда для получения металлокомплексов полусэндвичевого или сэндвичевого типа, в зависимости от природы металла. Производные *нидо*-карборана с заместителем, имеющим O- или N-донорную группу(ы), позволяют получать необычные металлокомплексы, в которых, помимо  $\eta^5$ -координации металла с открытой пентагональной гранью *нидо*-карборана, также наблюдается координация по  $\kappa^1$ - или  $\kappa^2$ -типу через атом(ы) кислорода или азота бокового заместителя [2].

В данной работе обсуждаются различные типы комплексов переходных металлов (Fe, Ru, Rh), полученных на основе производных *нидо*-карборана с амидиновым фрагментом в качестве бокового заместителя [3].



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 21-73-10199)

### Литература

1. Stogniy M.Y., et al. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2019**, 194, 983-988.
2. Stogniy M.Y., et al. *Dalton Transactions.* **2021**, 50, 4967-4975.
3. Stogniy M.Y., et al. *Russian Journal of Inorganic Chemistry.* **2022**, 67(10), 1537-1544.



## ПЕРВЫЙ УНИВЕРСАЛЬНЫЙ КЛАСС ДИАРИЛЭТЕНОВ С ПОЛНЫМ СПЕКТРОМ ФОТОАКТИВНОСТИ В ВОДЕ

Ю.А. Болотова<sup>a,b)</sup>, А.О. Устюжанин<sup>a,b)</sup>, Е.С. Сергеева<sup>a,b)</sup>, А.А. Файзрахманова<sup>a,b)</sup>, Ю Хай<sup>c)</sup>,  
А.В. Степанов<sup>a,b)</sup>, И.А. Ушаков<sup>a)</sup>, К.А. Лысенко<sup>d)</sup>, Л. Ю<sup>c)</sup>, А.Г. Львов<sup>a,b)</sup>

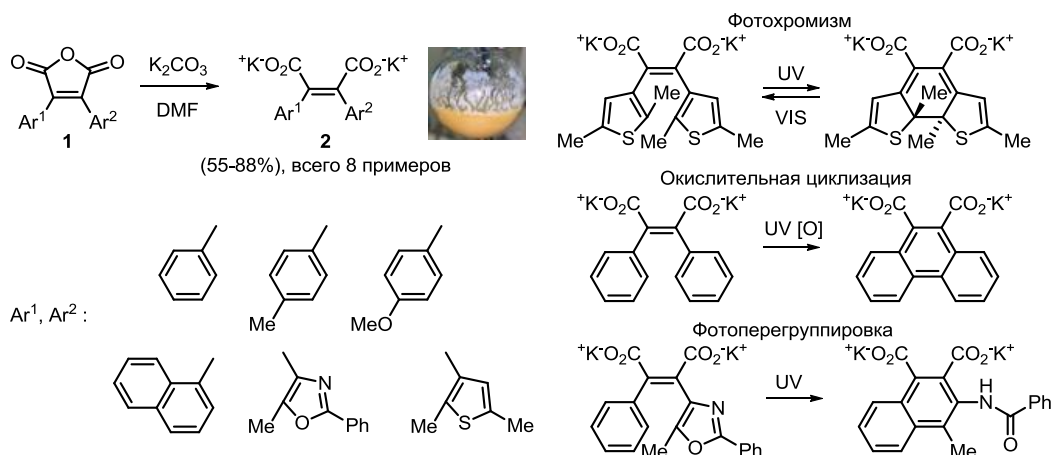
<sup>a)</sup> Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1, Иркутск, 664033, Россия, e-mail: [bolotovachem@gmail.com](mailto:bolotovachem@gmail.com)

<sup>b)</sup> Иркутский национальный исследовательский технический университет, ул. Лермонтова, д.83, Иркутск, 664074, Россия

<sup>c)</sup> Фуцзяньский институт исследований структуры вещества, Фучжоу, 350002, Китай

<sup>d)</sup> Химический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Москва, 119992, Россия

Фотохимические реакции, в основе которых лежит циклизация гексатриеновой системы, находят широкое применение в различных областях фотофармакологии, химии материалов и органического синтеза. К таким превращениям относятся: обратимая циклизация/рециклизация (фотопереключение), необратимые реакции окислительной циклизации (реакция Мэллори) и фотоперегруппировки. Одним из известных классов соединений, способных вступать во все три типа реакций в зависимости от структуры, является диарилэтен (ДАЭ). Ключевым условием применения ДАЭ в биологических и медицинских исследованиях является хорошая растворимость в воде. Распространенным методом получения водорастворимых ДАЭ является введение в структуру молекулы положительно или отрицательно заряженных функциональных групп.<sup>1</sup>



В данной работе нами предложен первый универсальный класс водорастворимых ДАЭ с отрицательно заряженными карбоксильными группами, расположенными в этеновом «мостике». Полученные диарилмалеаты калия **2** вступают во все три типа фотохимических превращений в воде.<sup>2</sup>

В докладе будут обсуждаться фотохимические реакции нового класса водорастворимых ДАЭ.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 21-13-00391).

### Литература

1. B. Feringa, et al. Molecular photoswitches in aqueous environments. *Chem. Soc. Rev.*, **2021**, 50, 12377-12449.
2. I.A. Bolotova, et al. *Chem. Sci.*, **2023**, DOI: 10.1039/D3SC02165C.

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ТЕЛОМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА С МЕТАНОЛОМ РАЗЛИЧНЫМИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

А.А. Белоглазкин<sup>a)</sup>, С.А. Ржевский<sup>a)</sup>, А.Ф. Асаченко<sup>a)</sup>, Р.С. Борисов<sup>a,b)</sup>

<sup>a)</sup> *Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Ленинский просп., д.29,  
Москва, 119991, Россия, e-mail: [borisov@ips.ac.ru](mailto:borisov@ips.ac.ru)*

<sup>b)</sup> *Российский университет дружбы народов им.П.Лумумбы, ул.Миклухо-Маклая, д.6, г. Москва,  
117198, Россия*

Палладий-катализируемая реакция теломеризации 1,3-диенов широко применяется в практике органического синтеза и промышленности. Традиционно в этом процессе используются комплексы палладия с фосфиновыми лигандами. Поэтому механизм протекания такой реакции подробно изучался с использованием различных физико-химических методов анализа. Однако наряду с этими соединениями высокую активность в реакции теломеризации демонстрируют комплексы палладия с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами [1]. Основными преимуществами этих каталитических систем является их стабильность, меньшая токсичность, возможность тонкой настройки электронных и стерических свойств, высокая стабильность комплексов с переходными металлами. Несмотря на перечисленные достоинства, особенности механизма теломеризации данного класса соединений остаются малоисследованными. В нашей работе мы применили комплекс масс-спектрометрических методов, включая масс-спектрометрию с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (МАЛДИ), ионизацией электрораспылением (ИЭР) и электронами (ИЭ), для изучения строения промежуточных соединений и конечных продуктов этого процесса.

Полученные масс-спектры МАЛДИ и ИЭР исходных катализаторов содержали пики ионов, соответствующие элиминированию из исходных молекул аниона хлора. Масс-спектры реакционных смесей, отобранных в разное время после начала реакции, различались. В случае ИЭР наблюдались пики катионных частей интермедиата реакции, однако получить данные, отражающие кинетику прохождения каталитического процесса и содержащие одновременно пики ионов катализатора и интермедиатов, не удалось. Мы предполагаем, что наблюдаемая картина связана с известным эффектом ускоренного протекания органических реакций в каплях, возникающих при ИЭР. Напротив, масс-спектры МАЛДИ полученные для реакционной среды с разным временем прохождения реакции существенно различались и демонстрировали со временем снижение интенсивности пика иона катализатора и возрастание интенсивности пиков ионов интермедиатов. Установление строения продуктов реакции проводили с помощью масс-спектрометрии ИЭ. Поскольку в условиях этого способа генерации ионов двойная связь может мигрировать по скелету, было проведено гидрирование полученных соединений. Анализ полученных масс-спектров ИЭ позволил определить вероятные положения метильных заместителей и метокси-группы. В частности, было показано, что основная часть продуктов имеет этот заместитель в терминальном положении.

### Литература

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

## ДИЗАЙН И СИНТЕЗ НОВЫХ N,O-ДОНОРНЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ МИНОРНЫХ АКТИНИДОВ

Н.Е. Борисова, А.В. Иванов, П. И. Матвеев

*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские Горы, д.1/3, Москва, 119991, Россия, e-mail: [borisova.nataliya@gmail.com](mailto:borisova.nataliya@gmail.com)*

Основной проблемой современной ядерной энергетики является обращение с высокоактивными отходами (ВАО), образующимися при переработке отработанного ядерного топлива (ОЯТ). Главная сложность задачи обращения с ВАО обусловлена необходимостью разделения актинидов и чрезвычайно близких к ним по химическим свойствам лантанидов. Для решения этой задачи предложены структуры реагентов, основанные на комбинации гетероциклического каркаса, несущего N-донорные центры и задающего дентатность лиганда, с различными O(S)-донорными группами, формирующими псевдополость экстрагента, способную включать в себя ион металла (рис. 1).

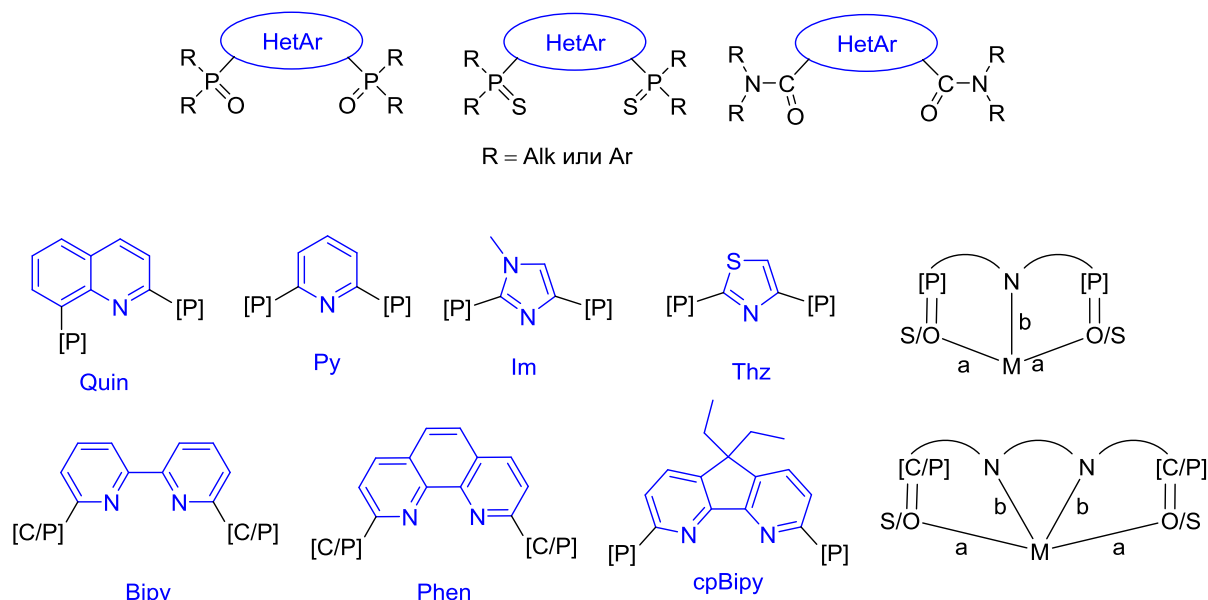


Рисунок 1 Общий вид целевых соединений и комплексов металлов на их основе.

Разработан удобный и масштабируемый подход к синтезу третичных бис(фосфиноксидов) N-донорных гетероциклов на основе реакции Pd-катализируемого фосфорилирования. Для получения реагентов амидного типа разработаны методы мультigramмового синтеза соответствующих гетероциклических дикарбоновых кислот фенантролинового и 2,2'-бипиридилного ряда.

Исследование экстракционного поведения реагентов по отношению к разделению ионов Eu/Am/Cm показало, что для диамидов дикарбоновых кислот в зависимости от природы заместителя в амидном и гетероциклическом фрагментах экстракционная эффективность и селективность может различаться на порядок. Для реагентов на основе бис(фосфиноксидов) эффективность извлечения изменяется на шесть порядков при изменении типа замещения в фосфиноксидном фрагменте, а селективность варьируется на полтора порядка.

*Работа поддержана Министерством науки и образования РФ (грантовое соглашение № 075-15-2020-782).*

## ИНИЦИИРУЕМЫЙ СВЕТОМ ДИНАМИЧЕСКИЙ ОБМЕН ФЕНОЛОВ В ПЕРИ-АРИЛОКСИХИНОНАХ

В.Н. БЫКОВ<sup>1,2)</sup>, Л.С. Клименко<sup>3)</sup>, А.В. Вологжанина<sup>4)</sup>, С.А. Уханев<sup>1)</sup>, А.Г. Львов<sup>1,2)</sup>

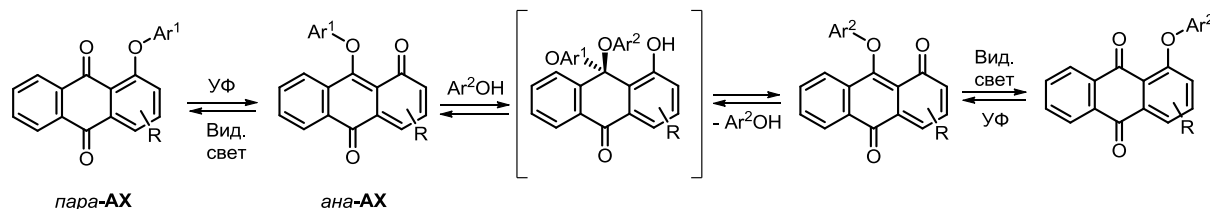
<sup>1</sup>Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, 664033, Россия, г. Иркутск,  
ул. Фаворского, 1

<sup>2</sup>Иркутский национальный исследовательский технический университет, 664074, Россия,  
г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, e-mail: [bwn.17.12.1997@mail.ru](mailto:bwn.17.12.1997@mail.ru)

<sup>3</sup>Югорский государственный университет, 628012, Россия, г. Ханты-Мансийск, ул. Чехова, д.16

<sup>4</sup>Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова, 119334, Россия, г. Москва,  
ул. Вавилова, д. 28, стр. 1

*пери*-Арилоксихиноны (АХ) – уникальный класс фотопереключаемых соединений, открытый Герасименко в 1971 году. Изомеризация АХ происходит в результате обратимого переноса арильной группы с образованием метастабильного *ана*-хинона, характеризующегося высокой реакционной способностью по отношению к нуклеофилам [1, 2].



В нашей работе впервые изучено взаимодействие АХ с фенолами. Показано, что фенолы обратимо присоединяются к фотогенерированным *ана*-хинонам, образуя ранее неизвестные 10,10'-диарилоксиантрахиноны. При этом образуется динамическая система, содержащая два фенола и два *ана*-хинона. При воздействии на полученную смесь видимым светом идет образование двух *пери*-арилоксихинонов с различными арилокси-фрагментами. В работе будет обсуждаться механизм данной реакции и влияние природы фенолов на присоединение к *ана*-хинонам.

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Научно-образовательного центра «Байкал» (FZZS-2021-0006).

### Литература

1. L. Klimenko, et al. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1997**, 297, 181.
2. N.P. Gritsan, et. al. *Tetrahedron*, **1995**, 51, 3061-3076.

## О ВЛИЯНИИ ОРИЕНТАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННОГО ПРИТЯЖЕНИЯ НА САМООРГАНИЗАЦИЮ АМФИФИЛЬНЫХ ГОМОПОЛИМЕРОВ

И.А. Буглаков <sup>а)</sup>, В.В. Василевская <sup>а), б)</sup>

<sup>а)</sup> *Институт элементоорганических соединений РАН им. А.Н. Несмеянова, ул. Вавилова, 28,  
Москва 119991, Россия [vvvas@polly.phys.msu.ru](mailto:vvvas@polly.phys.msu.ru)*

<sup>б)</sup> *Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова,  
Ленинские горы, Москва 119991, Россия*

Амфифильные гомополимеры – это макромолекулы, звенья которых содержат группы с существенно различным сродством к растворителю [1]. Поверхностная активность звеньев, с одной стороны, и связанность их, с другой, позволяет макромолекулам формировать различные морфологические состояния и легко перестраиваться между ними. Уникальной особенностью самоорганизации амфифильных гомополимеров является специфическое притяжение между кластерами из боковых групп, возникающее в селективно плохом для этих групп растворителе [2]. Это притяжение имеет энтропийную природу: сближение кластеров позволяет боковым группам значительно увеличить ориентационную энтропию и сохранить при этом достаточно большое число энергетически выгодных контактов. В результате агрегаты собираются в более крупные кластеры, они сохраняют свою структуру и связываются между собой динамическими мостиками из боковых групп.

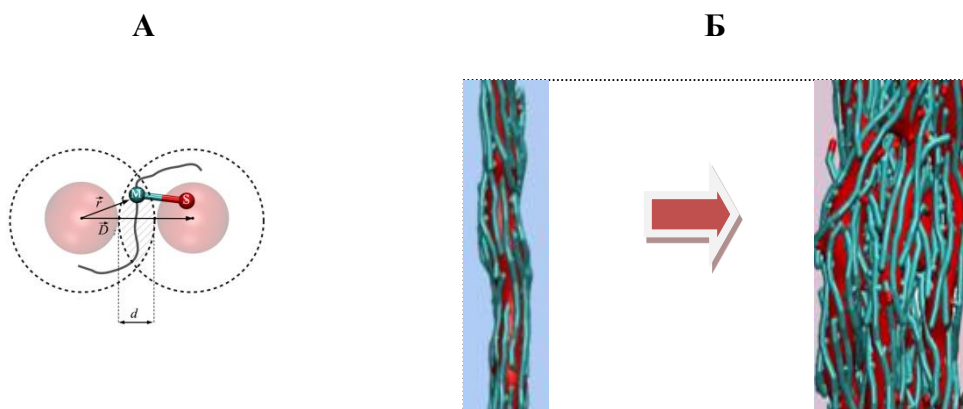


Рисунок 1. Ориентационно-индуцированное притяжение (А) и обусловленное его действием формирование волокнистых фибр из нескольких фибрилл (Б).

В докладе будут описаны системы, самоорганизация которых определяется ориентационно-индуцированным притяжением и описаны способы направленного дизайна таких систем [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-20104-П).

### Литература

1. Vasilevskaya, V. V., Govorun, E. N. *Polymer Reviews* **2019**, 59, 625-650.
2. Buglakov, A. I., Larin, D. E., Vasilevskaya, V. V. *Polymer* **2021**, 232, 124160 (1-16).
3. Buglakov, A. I., Vasilevskaya, V. V. *Macromolecules* **2023** (submitted)

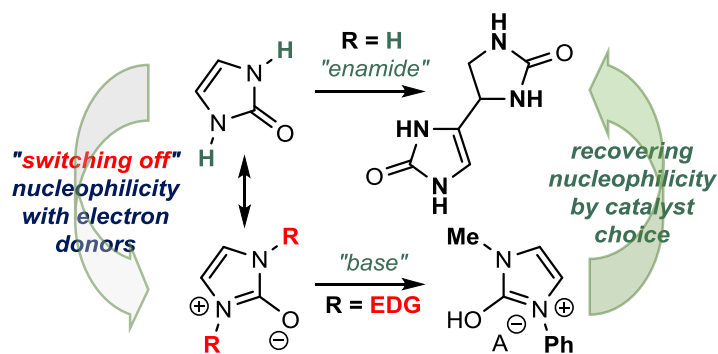
## ИМИДАЗОЛИН-2-ОНЫ – С-НУКЛЕОФИЛЫ ИЛИ ОСНОВАНИЯ?

А.С. Газизов,<sup>a</sup> Е.А. Кузнецова<sup>a,b</sup>, А.В. Смолочкин,<sup>a</sup> А.З. Камалетдинов<sup>a,b</sup>, А.Р. Бурилов,<sup>a</sup>  
М.А. Пудовик<sup>a</sup>

<sup>a)</sup> ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН,  
420088, Российская Федерация, Казань, ул. Арбузова, 8, e-mail: [agazizov@iopc.ru](mailto:agazizov@iopc.ru)

<sup>b)</sup> Казанский национальный исследовательский технологический университет, 420015,  
Российская Федерация, Казань, ул. К.Маркса, 68

Структурный фрагмент имидазолин-2-она часто встречается в биологически активных соединениях и является ключевой частью многих лекарственных препаратов. Помимо этого, эти соединения могут служить ценными строительными блоками в органической и медицинской химии [1-3]. Являясь, по сути, аналогами циклических енамидов, они способны выступать в качестве нуклеофильных реагентов. Интересно, однако, что вопреки «химической интуиции» и общепринятым представлениям, введение к атомам азота *донорных* заместителей (либо заместителей, способных стабилизировать положительный заряд) приводит не к увеличению, а к *уменьшению* нуклеофильности кратной связи [4]. Этот кажущийся парадокс объясняется особенностями электронного строения имидазолин-2-онов, благодаря которому замещённые имидазолин-2-оны являются не столько С-нуклеофилами, сколько О-основаниями. Тем не менее, тщательный подбор катализатора и растворителя все же позволяет осуществлять реакции с электрофилами с участием кратной связи.



### Литература

1. E. A. Kuznetsova, A. V. Smolobochkin, T. S. Rizbayeva, A. S. Gazizov, J. K. Voronina, O. A. Lodochnikova, D. P. Gerasimova, A. B. Dobrynin, V. V. Syakaev, D. N. Shurpik, I. I. Stoikov, A. R. Burilov, M. A. Pudovik and O. G. Sinyashin, *Org. Biomol. Chem.*, **2022**, 20, 5515–5519.
2. A. S. Gazizov, A. V Smolobochkin, E. A. Kuznetsova, D. S. Abdullaeva, A. R. Burilov, M. A. Pudovik, A. D. Voloshina, V. V Syakaev, A. P. Lyubina, S. K. Amerhanova and J. K. Voronina, *Molecules*, **2021**, 26, 4432.
3. A. V. Smolobochkin, A. S. Gazizov, N. K. Otegen, J. K. Voronina, A. G. Strel'nik, A. I. Samigullina, A. R. Burilov and M. A. Pudovik, *Synthesis*, **2020**, 52, 3263–3271.
4. A. S. Gazizov, E. A. Kuznetsova, A. Z. Kamaletdinov, A. V. Smolobochkin, O. A. Lodochnikova, D. P. Gerasimova, A. R. Burilov and M. A. Pudovik, *Org. Chem. Front.*, **2023**, DOI: 10.1039/D3QO00580A.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 21-73-20020

## ГАЛОХРОМНЫЕ *N,N*-ДИАЛКИЛАМИНОСТИРИЛХИНОКСАЛИНОНЫ КАК ОСНОВА ДЛЯ pH- И ТЕМПЕРАТУРНЫХ СЕНСОРОВ

Т.П. Герасимова, А.Р. Сиразиева, С.А. Кацюба, Б.С. Ахмадеев, Ю.Г. Елистратова,  
А.Р. Мустафина, Л.Н. Исламова, Г.М. Фазлеева, А.А. Калинин, О.Г. Сinyaшин

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр  
РАН, ул. Арбузова, д.8, Казань, 420088, Россия, [tatyanagr@gmail.com](mailto:tatyanagr@gmail.com)

Галохромные соединения, поглощение и эмиссия которых зависят от кислотности среды, представляют интерес как потенциальные pH-сенсоры, а также как эмиттеры с контролируемой белой люминесценцией. Среди соединений, проявляющих галохромный отклик, основную роль играют N-содержащие органические красители. Основным механизмом галохромного отклика связан с протонированием атома азота в таких соединениях, что, как правило, сопровождается батохромным или гипсохромным сдвигом полос поглощения и/или излучения. В настоящей работе было проведено исследование галохромизма ряда производных хиноксалинонов D-π-A структуры, где D – диалкиланилин, A – хиноксалинон, π-винилен (рисунок 1) [1, 2].

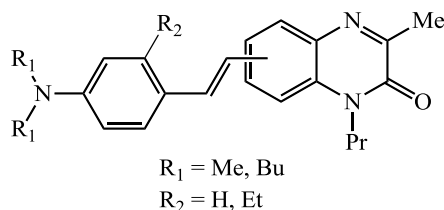


Рисунок 1. Структуры исследуемых *N,N*-диалкиламиностирилхиноксалинонов.

Анализ экспериментальных данных в сочетании с квантово-химическими расчетами позволил установить, что увеличение кислотности среды приводит к протонированию атома азота в донорном анилиновом фрагменте, что в свою очередь вызывает гипсохромный сдвиг полос поглощения и эмиссии. Была продемонстрирована возможность использования данных красителей в качестве pH-сенсоров в водных средах, для чего соединения были инкапсулированы в бислойные агрегаты на основе L-α-фосфатидилхолина (PC). Для растворов ряда красителей в дихлорметане были выявлены условия для одновременного наблюдения полос эмиссии протонированных и нейтральных форм сопоставимой интенсивности. При этом изменение температуры приводило к смещению равновесия между двумя формами и соответственно перераспределению интенсивностей их полос эмиссии. Это открывает перспективы использования красителей в люминесцентной термометрии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 19-13-00163-п.

### Литература

1. Gerasimova, T. Burganov, T. Katsyuba, S. Kalinin, A. Islamova, L. Fazleeva, G. Ahmadeev, B. Mustafina, A. Monari, A. Assfeld, X., Sinyashin O., *Dyes Pigments*. **2021**, 186, 108958.
2. Gerasimova, T. Sirazieva, A. Katsyuba, S. Kalinin, A. Islamova, L. Fazleeva, G. Shustikov, A. Shmelev, A. Dobrynin, A., Sinyashin O., *Dyes Pigments*. **2023**, 210, 110949.

## ДИАРИЛМЕТИЛФОСФОНАТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫЙ ФЕНОЛЬНЫЙ ФРАГМЕНТ, В СИНТЕЗЕ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ПРОТИВООПУХОЛЕВЫХ АГЕНТОВ

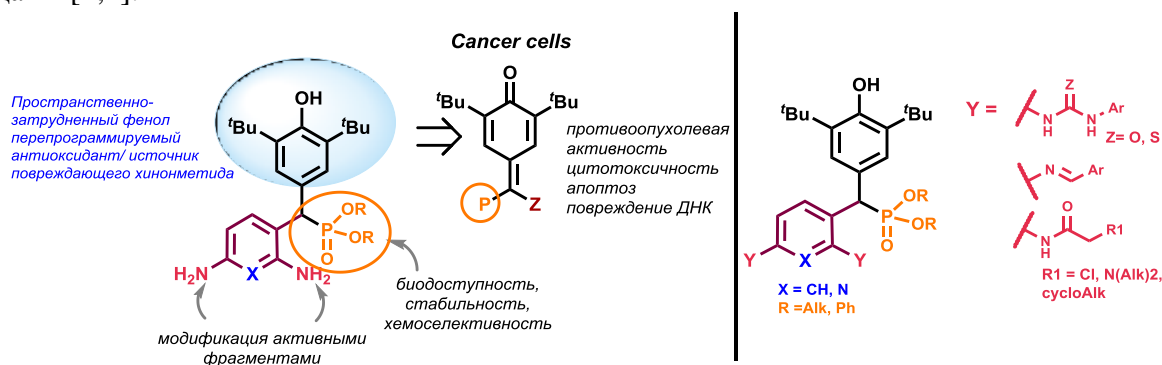
Э.М. Гибадуллина<sup>а)</sup>, М.Е. Неганова<sup>а),б)</sup>, Нгуен Хоанг Бао Чан<sup>с)</sup>, Ю.Ю. Александрова<sup>а),б)</sup>,  
А.Д. Волошина<sup>а)</sup>, А.Р.Бурилов<sup>а)</sup>, И.В. Алабугин<sup>а)</sup>

<sup>а)</sup> ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН, Лаборатория «Редокс-активных молекулярных систем», 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8. e-mail: [elmirak@iopc.ru](mailto:elmirak@iopc.ru)

<sup>б)</sup> Институт физиологически активных веществ Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, 142432, Московская область, г. Черноголовка, Северный пр., 1.

<sup>с)</sup> Казанский Национальный Исследовательский Технологический Университет, 420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, д. 68

Целесообразность использования пространственно-затрудненных фенолов (ПЗФ) в дизайне новых противоопухолевых агентов основана на их свойстве превращаться из антиоксиданта, защищающего здоровые ткани, в цитотоксичный вид, способный поражать опухолевые клетки. Для создания новых противораковых соединений мы использовали подход, сочетающий: а) регулирование эффективности генерации хинонметидов *in vivo* путем введения электроноакцепторных фосфорильных групп в бензильное положение ПЗФ; б) модификация соединений активными фрагментами, обеспечивающих проявление дополнительных свойств. В качестве платформы для комбинирования этих компонентов мы использовали диарилметилфосфонаты, содержащие ПЗФ-фрагменты, полученные ранее с высокими выходами [1,2].



Нами была проведена модификация первичных аминогрупп диарилметилфосфонатов арилизо(тио)цианатами, (гетеро)ароматическими альдегидами, ангидридами. В результате были получены новые (тио)мочевины, имины, амиды. Для определения противоопухолевого потенциала синтезированных соединений и понимания механизмов их действия был изучен широкий спектр биологических свойств.

### Литература

1. Gibadullina E., Nguyen T.T., Strelnik A., et al. *Eur.J.Med.Chem.* **2019**, 184, 111735.
2. Gibadullina E.M., Shaekhov T.R., Badrtdinov A.K., et al. *Rusy.Chem.Bull.* **2014**, 63, 1455.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Минобрнауки России (соглашение № 075-15-2022-1128, от 30.06.2022 г.).



## СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КЕТОИМИНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ БОРА С МАЛОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

А.А. Громыко<sup>a)</sup>, Г.О. Третьякова<sup>a,b)</sup>, Е.В. Федоренко<sup>b)</sup>, А.Г. Мирочник<sup>b)</sup>

<sup>a)</sup> ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет», п. Аякс, д. 10, о. Русский, г. Владивосток, Россия, 690922, e-mail: [gromyko.aa@students.dyfu.ru](mailto:gromyko.aa@students.dyfu.ru)

<sup>b)</sup> ФГБУН Институт химии ДВО РАН, просп. 100-летия Владивостока, д. 159, г. Владивосток, Россия, 690022

Спиробораты – это тетракоординированные комплексы бора с различными лигандами, получившие широкое применение в различных областях: от красителей для волос до лекарственных препаратов с противоопухолевой активностью [1-2].

Дикетонатные и кетоиминатные спироборатные комплексы с малоновой кислотой в качестве солиганда (соединения **1a-2c**) (Рисунок 1) были синтезированы взаимодействием соответствующих дикетона или кетоимина с малоновой и борной кислотами при нагревании и перемешивании с ловушкой Дина-Старка в бензоле.

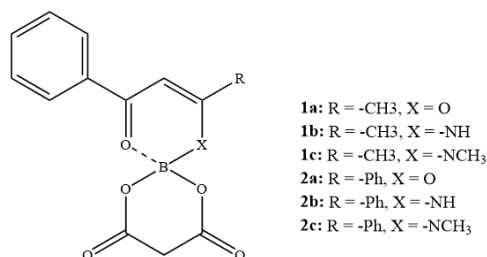


Рисунок 2 - Строение полученных спироборатных комплексов

По данным ЯМР <sup>1</sup>H установлено, что при замещении атома кислорода на аминогруппу молекула спиробората становится асимметричной, появляется элемент хиральности.

Исследованы люминесцентные свойства растворов и кристаллов синтезированных спироборатных комплексов. Показано, что при переходе от растворов к кристаллам наблюдается батохромное смещение спектров и значительное увеличение интенсивности люминесценции (Рисунок 2), что обусловлено явлением кристаллизационно-индуцированной эмиссии.

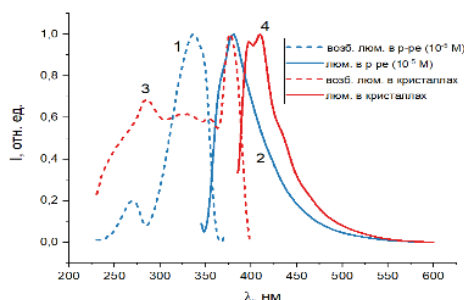


Рисунок 3 – Нормированные спектры люминесценции (2 – в растворе хлороформа ( $10^{-5}$  M); 4 – в кристаллах) и возбуждения люминесценции (1 – в растворе хлороформа ( $10^{-5}$  M); 3 – в кристаллах) соединения **1a**

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00463.

### Литература

1. Duan, W. *Dyes Pigm.* **2001**, *193*, 109538.
2. Kilic, A. J. *Org. Chem.* **2022**, *960*, 12224.

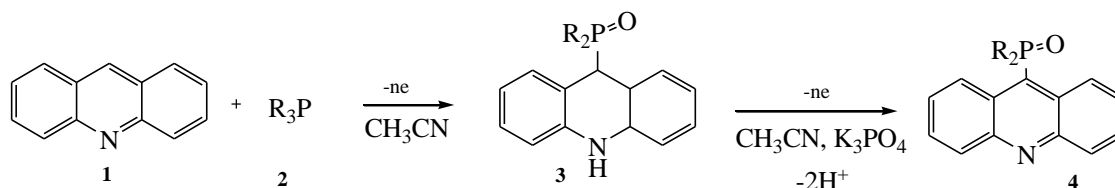
## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К C(sp<sup>2</sup>)-Н ФОСФОРИЛИРОВАНИЮ АКРИДИНОВ

Т.В. Грязнова, Р.Р. Файзуллин, М.В. Тарасов, К.В. Холин, Ю.Г. Будникова

*ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ,  
ул. Академика Арбузова, д.8, Казань, 420008, Россия, e-mail: [tatyanag@iopc.ru](mailto:tatyanag@iopc.ru)*

Акридиновый каркас широко используется в медицинской химии, поскольку он определяет биологические свойства многих замещенных акридинов. Трициклическая ароматическая структура акридина в первую очередь отвечает за его интеркаляцию с ДНК. Кроме того, производные акридинов хорошо известны как фотосенсибилизаторы в лазерной химии органических красителей, а также обладают люминесцентными свойствами. Однако, на настоящий момент свойства фосфорилированных акридинов мало изучены, а методы их получения требуют совершенствования. Органический электросинтез, использующий электричество в качестве движущей силы, позволяет избежать использования токсичных или дорогостоящих окислителей и является эффективным и экологически чистым синтетическим методом.

Разработан мягкий, эффективный электрохимический метод прямого C(sp<sup>2</sup>)-Н фосфорилирования акридина триалкилфосфитами [1, 2]. Совместный электросинтез без катализатора, внешнего окислителя приводит к селективному С9-фосфорилированию акридинов с хорошими выходами. Методами вольтамперометрии и ЭПР- спектроскопии исследован механизм реакции.



R = MeO, EtO, *i*-PrO, *n*-PrO,  
*n*-BuO, PhO, Et<sub>2</sub>N, Cat  
R<sub>2</sub> = Et<sub>2</sub>N/EtO

Изучены электрохимические свойства исходных реагентов, промежуточных соединений, таких как дигидроакридиндиалкилфосфонаты, а также конечных продуктов реакции, С9-фосфорилированных акридинов с помощью вольтамперометрии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-00017).

### Литература

- Gryaznova, T.V.; Nikanshina, E.O.; Fayzullin, R.R.; Islamov, D.R.; Tarasov, M.V.; Kholin, K.V.; Budnikova, Y.H. *Electrochimica Acta*. 2022, 428, 140946.
- Budnikova, Y.H.; Dolengovsky, E.L.; Tarasov, M.V.; Gryaznova, T.V. *Frontiers in Chemistry*. 2022, 10, 1054116.

## ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА КАК ПУТЬ К ФУНКЦИОНАЛЬНЫМ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИМ КАРКАСАМ

Р.О. Гуляев, С.А. Крикунова, П.С. Постников, О.А. Гусельникова

ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет 634050,  
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, [guliaev.g2016@yandex.ru](mailto:guliaev.g2016@yandex.ru)

Полиэтилентерефталат (PET) – продукт поликонденсации этиленгликоля с терефталевой кислотой (ТА), за короткое время ставший неотъемлемой частью повседневной жизни. Несмотря на разнообразие методов переработки PET, его отходы остаются одной из ключевых экологических проблем современности.

Металл-органические каркасы (MOFs) на основе ТА получили широкое распространение благодаря высокой пористости и термической стабильности, что позволяет их применять для катализа, сорбции, разделения, хранения газа и др. [1]. Однако масштабное производство MOFs ограничено экономическими затратами, связанные с дороговизной лигандов функциональных ТА.

Нами предложен способ, заключающийся в использовании отходов PET в качестве сырья для получения функциональных ТК с последующим синтезом MOFs на основе полученных лигандов.



Рисунок 1 – Получение MOFs на основе функциональных ТК из отходов PET

Модифицированный нами метод кислотного гидролиза позволил с высокими выходами получить ряд функциональных терефталевых кислот. Проведен сравнительный анализ жизненного цикла полученных соединений с промышленными аналогами.

На основе полученного нами ряда функциональных ТК были синтезированы соответствующие MOFs и исследованы их характеристики.

*Благодарность: Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант 23-73-00117.*

### Литература

1. Zou D., Liu D. Understanding the modifications and applications of highly stable porous frameworks via UiO-66 //Materials Today Chemistry. – 2019. – V. 12. – P. 139-165.

## ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ АМИН-БОРАНОВ КОМПЛЕКСАМИ МАРГАНЦА (I)

Е.С. Гуляева<sup>a,b)</sup>, Е.С. Осипова<sup>a)</sup>, Н.В. Киреев<sup>a)</sup>, С.А. Коваленко<sup>a)</sup>, К. Бижани<sup>b)</sup>, И. Канак<sup>b)</sup>,  
Д.А. Валяев<sup>b)</sup>, О.А. Филиппов<sup>a)</sup>, Н.В. Белкова<sup>a)</sup>, Е.С. Шубина<sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д.28,  
Москва, 119991, Россия, e-mail: [ekaterina.gulyaeva@lcc-toulouse.fr](mailto:ekaterina.gulyaeva@lcc-toulouse.fr)*

<sup>b)</sup> *Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, 205 route de Narbonne, Тулуза, Cedex 4,  
Франция.*

Каталитические системы на основе кооперативного взаимодействия металл-металл в виде биметаллических каркасов, связанных мостиковыми лигандами достаточно распространены в природных ферментах и родственных биомиметических структурах. С другой стороны, примеров межмолекулярной биметаллической кооперативности значительно меньше и, как правило, такие системы подразумевают ассоциацию двух различных металлоорганических комплексов [1–3]. В нашей группе было показано, что две монометаллические каталитические частицы, выполняющие различную роль в процессе реакции, могут быть образованы из единого прекатализатора – галогенида металла, в присутствии абстрактора галогенида и бифункционального субстрата.

Применение этого подхода к каталитическому дегидрированию  $\text{Me}_2\text{NH}_2\text{BH}_3$  (Схема 1) позволило проводить каталитическое дегидрирование при низких загрузках катализатора (от 0,1% до 0,005%) с высокой активностью, превосходящей существующие катализаторы на основе 3d металлов (> 50 раз) и благородных металлов (> 8 раз) [4]. Предварительные испытания показали, что эта каталитическая система также работает и на более сложных субстратах ( $t\text{BuNH}_2\text{BH}_3$ ,  $\text{NH}_2\text{BH}_3$ ), оставаясь конкурентоспособной среди других комплексов 3d металлов.

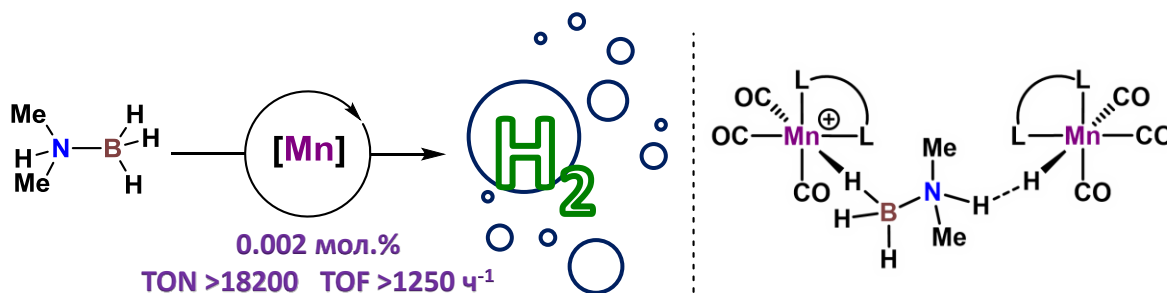


Схема 1

### Литература

1. Cheng, L.J., Mankad, N.P. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 8, 3710-3716.
2. Karunananda, M.K., Mankad, N.P. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 46, 14598-14601.
3. Mazzacano, T.J., Mankad, N.P. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 46, 17258-17261.
4. Rossin, A.; Peruzzini, M. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8848-8872.

Работа была выполнена при поддержке гранта РФФ (№ 22-73-00072).

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

Д.И. Гусев<sup>1</sup>, Д.С. Кулюхина<sup>2</sup>, А.Д. Аверин<sup>2</sup>, И.П. Белецкая<sup>2</sup>

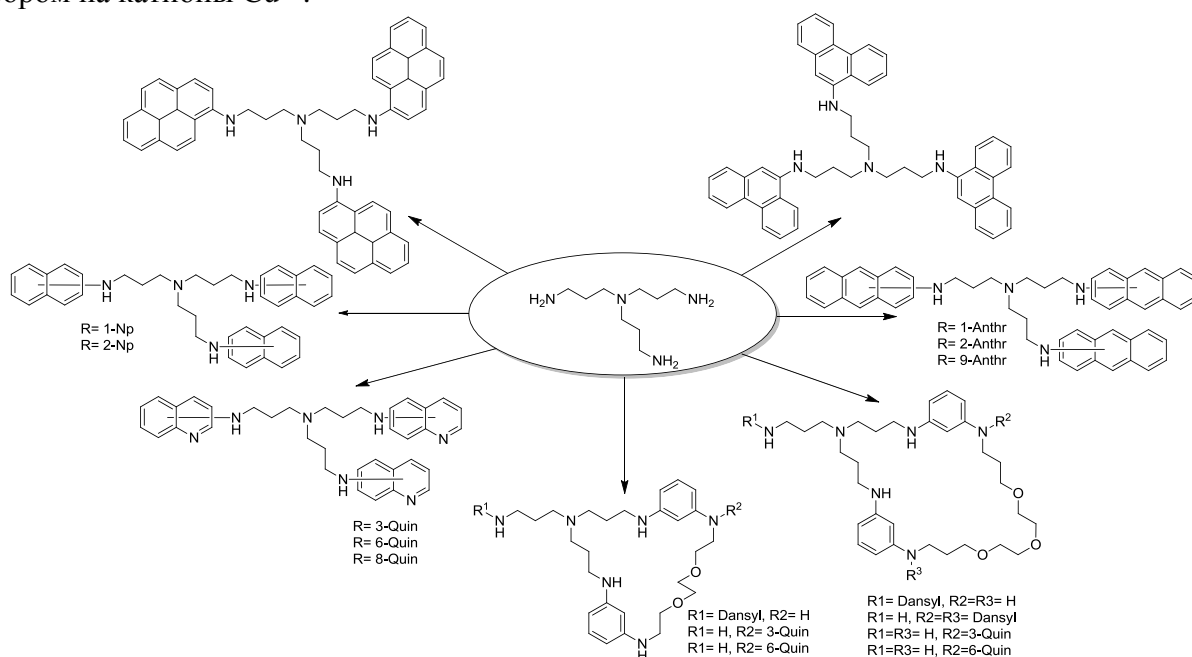
<sup>1</sup>Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И. Менделеева,  
ВХК РАН, 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9, e-mail: [danya.gusev@gmail.com](mailto:danya.gusev@gmail.com)

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет,  
119991, Москва, Ленинские Горы, д. 1, стр.3,

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

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

Макроциклические соединения показали свою эффективность при детектировании катионов  $Ga^{3+}$ , а многие из линейных производных давали селективные отклики на такие катионы как  $Cu^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ , в том числе 1-нафталиновое производное оказалось колориметрическим сенсором на катионы  $Cu^{2+}$ .



## АЛЬТЕРНАТИВНОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ В КАЧЕСТВЕ МОДИФИКАТОРА СВМПЭ

С.Н. Данилова<sup>a)</sup>, С.Б. Ярусова<sup>b)</sup>, П.С. Гордиенко<sup>b)</sup>, А.А. Охлопкова<sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> Северо-Восточный федеральный университет, ул. Кулаковского, д.46, Якутск, 6670013, Россия, e-mail: [dsn.sakhayana@mail.ru](mailto:dsn.sakhayana@mail.ru)

<sup>b)</sup> Институт химии Дальневосточного отделения РАН, ул. пр. 100-летия Владивостока, д. 159 Д, г. Владивосток, 690022, Россия

Антифрикционные материалы являются ключевым элементом в технике и автотранспорте, обеспечивающих долговечность и надежность работы техники во время эксплуатации. В последние годы наблюдается повышение спроса на антифрикционные материалы и покрытия на их основе, способных адаптироваться в процессе трения [1]. Одним из перспективных полимерных матриц для изготовления антифрикционных материалов является сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), который обладает хорошими самосмазывающими свойствами. Однако, СВМПЭ как отдельный компонент не может применяться из-за его низкого значения модуля упругости и прочности. Вследствие этого необходимо модифицировать СВМПЭ введением различных наполнителей [2]. Одним из перспективных наполнителей является волластонит  $\text{CaSiO}_3$  из-за его уникального игольчатого строения и изотропии, обеспечивающих эффективную модификацию матрицы. В представленной работе предполагается использовать волластонит, синтезированный из отходов производства борной кислоты в виде борогипса. Известно, что борогипс образуется в результате сернокислого разложения датолитового концентрата. Основными компонентами борогипса являются аморфный кремнезём и дигидрат сульфата кальция, а также сопутствующие примеси. В настоящее время зафиксирован рост объемов накопления данных отходов до нескольких десятков миллионов тонн, поэтому поиск альтернативных путей их переработки является актуальной и острой проблемой.

В данной работе волластонит был синтезирован в автоклаве при температуре 220° С в течение 3 ч. Обжиг продукта синтеза осуществляли в следующих температурных режимах: в интервале температур 900–1000° С в течение 1 ч. и при температуре 900° С в течение 3 ч. Матрицей для изготовления ПКМ выступает СВМПЭ производства фирмы Celanese, Китай. Композиционные смеси получали в лопастном смесителе, а изготовление композитов осуществляли методом горячего прессования.

Установлено, что введение волластонита способствует повышению износостойкости композитов в 3-6 раз. Выявлено, что коэффициент трения композитов с волластонитом остается на уровне исходного СВМПЭ, что свидетельствует об отсутствии абразивного действия частиц волластонита в зоне трения. Таким образом, показана эффективность применения волластонита на основе отходов в качестве наполнителя для СВМПЭ. Полученные данные могут быть использованы при создании материалов для деталей узлов трения автотранспорта.

### Литература

1. Шмыков, С.Н., Новикова, Л.Я. *Вестник Ижевской государственной сельскохозяйственной академии*. **2019**, 1, С. 68-73.
2. Danilova, S.N. *Polymers*. **2021**, 13(4), P. 570.

## ПОЛИМЕРЫ ЗВЕЗДООБРАЗНОГО СТРОЕНИЯ НА ОСНОВЕ НИТРАТОВ $\beta$ -ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ

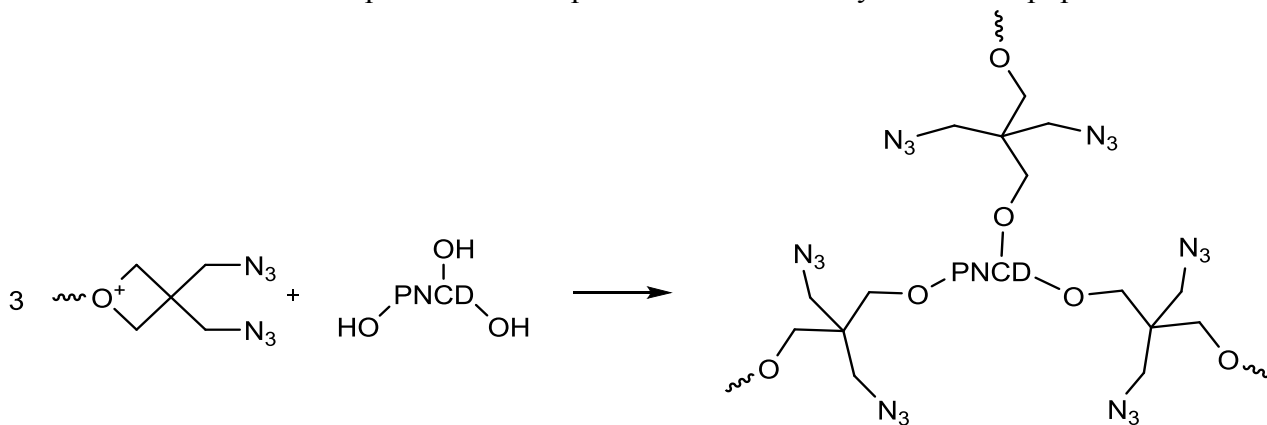
А.В. Даровских, А.Е. Тарасов, Л.Б. Романова, Л.С. Барина,  
Э.Р. Бадамшина, Ю.М. Михайлов

Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,  
пр-т акад.Семенова, д.1., г. Черногловка, 142432, Россия,  
e-mail: [darrow.a.91@gmail.com](mailto:darrow.a.91@gmail.com)

На сегодняшний день перспективным направлением развития химии полимеров является создание соединений с развитой архитектурой, так называемых звездообразных полимеров.

Звездообразные полимеры – это простейший класс разветвленных полимеров с общей структурой, состоящей из нескольких (как минимум трех) линейных цепей, соединенных с центральным ядром. Ядро или центр полимера может быть атомом, молекулой или макромолекулой; цепи, или «лучи», состоят из органических цепей переменной длины [1]. Звездообразные полимеры с разветвленной глобулярной структурой обладают, более низкой вязкостью раствора или расплава, отсутствием или более низким переплетением цепей и лучшей растворимостью.

Ранее была показана возможность получения звездообразных полимеров на основе нитратов циклодекстринов [2]. Целью настоящей работы являлось получение полимеров звездообразного строения на основе нитратов  $\beta$ -циклодекстрина с различным количеством остаточных гидроксильных групп, при этом в качестве полимерных «лучей» рассматривались полиоксетаны, содержащие в своей структуре функциональные группы различной природы, определение характеристик получающихся соединений и выявление закономерностей изменения свойств звездообразных полимеров от количества «лучей» и их природы.



### Литература

1. Hadjichristidis, N., Pitsikalis, M., Iatrou, H., Driva, P., Sakellariou, G., Chatzichristidi, M. *In Polymer Sci.: A Comprehensive Reference*, **2012**, 29, 111.
2. Tarasov, A.E., Perepelitsina, E.O., Romanova, L.B., Darovskikh, A.V., Smirnov, V.S., Badamshina, E.R., Mikhailov, Yu.M. *Mendeleev Commun.* **2022**. 32, 341-343.

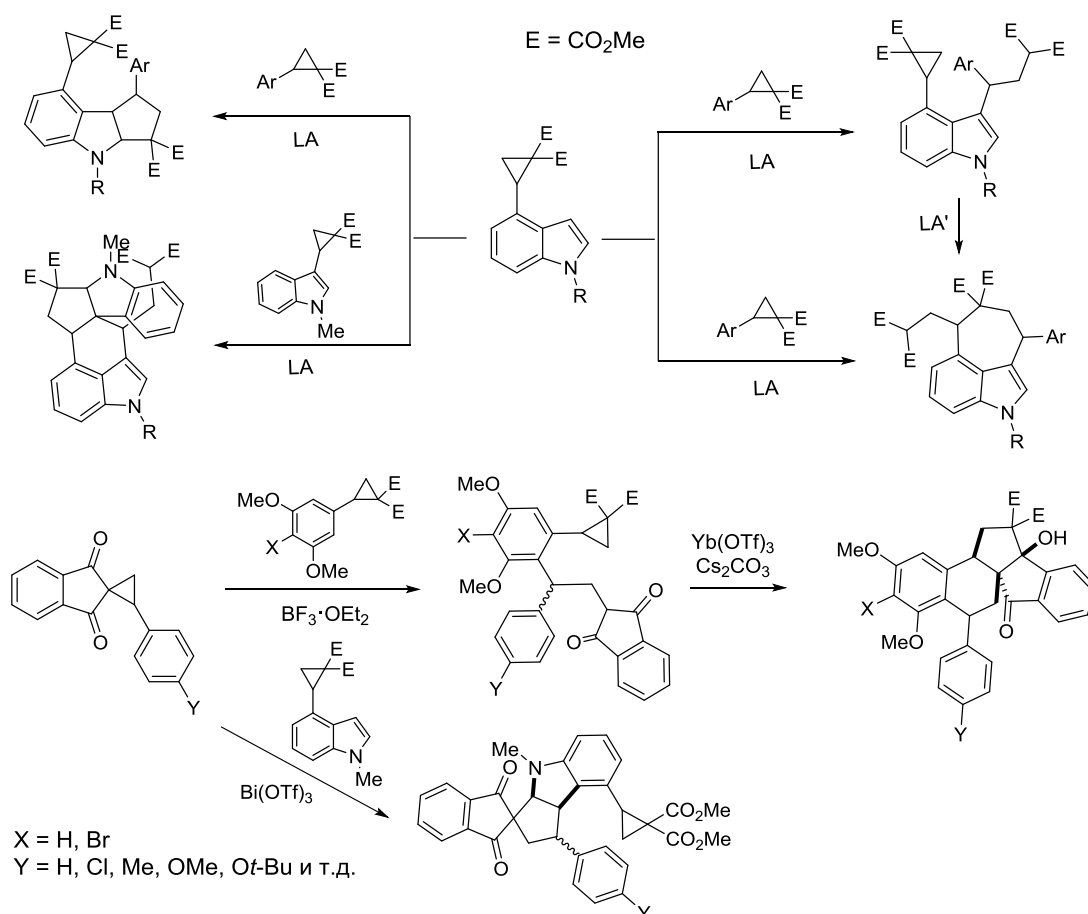
## РЕАКЦИИ КРОСС-ДИМЕРИЗАЦИИ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ЦИКЛОПРОПАНОВ

А.В. Демидовская<sup>a),b)</sup>, В.А. Щербинин<sup>b)</sup>, И.В. Трушков<sup>b)</sup>

<sup>a)</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская площадь, д. 9, Москва, 125047, Россия, e-mail: [demidovskayaa@gmail.com](mailto:demidovskayaa@gmail.com)

<sup>b)</sup> Институт органической химии имени Н.Д.Зелинского РАН, Ленинский проспект, д. 47, Москва, 119991, Россия,

Необычной особенностью донорно-акцепторных циклопропанов (ДАЦ) является их способность образовывать широкий спектр продуктов даже в отсутствие какого-либо реакционного партнера в результате протекания реакций изомеризации, расширения цикла и других процессов, среди которых наибольший интерес вызывают реакции димеризации, позволяющие превращать один и тот же циклопропан в различные димеры в зависимости от условий реакции. В то же время, направленное взаимодействие двух разных ДАЦ было возможно только при предварительном превращении одного из них в какой-либо интермедиат. Мы показываем здесь, что кросс-димеризацию двух разных ДАЦ в присутствии кислот Льюиса можно осуществить при правильном выборе пары реагирующих субстратов: один ДАЦ должен иметь низкую реакционную способность в процессах раскрытия малого цикла нуклеофилами, но быть способен выступать в качестве нуклеофила; второй ДАЦ должен проявлять высокую активность в реакциях с нуклеофилами, но не с электрофилами.



Работа поддержана РФФ (грант 21-13-00395).



## СИНТЕТИЧЕСКИЙ ДИЗАЙН КОНЬЮГАТОВ НА ОСНОВЕ КАРБОЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ДЛЯ ВИЗУАЛИЗАЦИИ КЛЕТОЧНЫХ ПРОЦЕССОВ

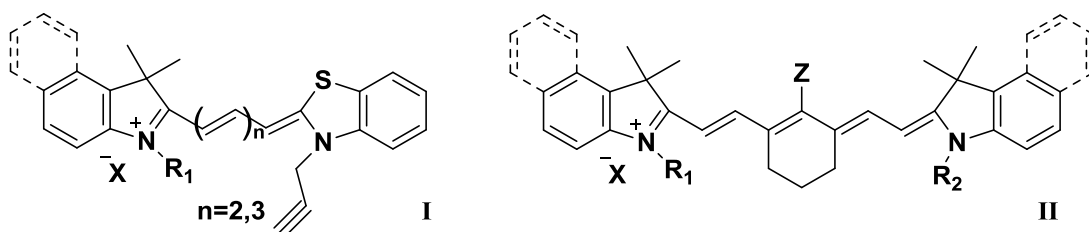
И.А. Дорошенко<sup>1</sup>, А.А. Успенская<sup>1</sup>, А.Э. Мачулкин<sup>1,2</sup>, Т.А. Подругина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Химический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Москва, 119991, Россия, e-mail: [doroshenkoiran@gmail.com](mailto:doroshenkoiran@gmail.com)

<sup>2</sup>Российский университет дружбы народов, ул. Миклухо-Маклая, д. 6, Москва, 117198, Россия,

Функционально замещенные карбоцианины представляют собой перспективный инструмент для визуализации и мониторинга процессов в медицинских и биологических исследованиях, например, для визуализации белков и молекул в клетках, анализа их взаимодействия в клетках и диагностики заболеваний. За счет возможности варьирования структуры карбоцианинов, стало возможным изменять фотофизические свойства конъюгатов на их основе, их липофильность, тем самым обеспечивая эффективность и селективность взаимодействия с исследуемыми объектами [1-3].

В данной исследовательской работе был осуществлен синтез функционально замещенных карбоцианинов, модифицированных за счет варьирования длины полиметинового фрагмента, заместителей при кватернизированном атоме азота (**I**) и по мезо-положению полиметиновой цепи (**II**). На конформационно закрепленных трикарбоцианинах (**II**) выявлена зависимость эффективности проникновения флуорофора в клетку от его структуры. Для несимметричных карбоцианинов была установлена оптимальная последовательность стадий их синтеза, а также были исследованы влияние сочетания заместителей разной природы при кватернизированных атомах азота на фармакокинетические свойства. На наиболее перспективных моделях была показана возможность конъюгации с различными биомакромолекулами.



Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00297, <https://rscf.ru/project/23-23-00297/>.

### Литература

1. Doroshenko I.A., Aminulla K.G., Azev V.N., Kulinich T.M., Vasilichin V.A., Shtil A.A., Podrugina T.A. *Mendeleev Communications*, **2021**, Vol. 31, No. 5, P. 615-617.
2. Veryutin D.A., Doroshenko I.A., Martynova E.A., Sapozhnikova K.A., Svirshchevskaya E.V., Shibaeva A.V., Markova A.A., Chistov A.A., Borisova N.E., Shuvalov M.V., Korshun V.A., Alferova V.A., Podrugina T.A. *Biochimie*, **2022**, Vol. 206, P. 12-23.
3. Machulkin A.E., Shafikov R.R., Uspenskaya A.A., et al. *Journal of Medicinal Chemistry*, **2021**, Vol. 64, Iss. 8, P. 4532-4552.

## ПАЛЛАДИЙ КАТАЛИЗИРУЕМОЕ АЛЛИЛИРОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ НОРБОРНЕНОВ С ПЕРЕНОСОМ АТОМОВ ВОДОРОДА

С.А. Дураков, А.А. Магасумов, К.Т. Егизарян, Р.С. Шамсиев, В.Р. Флид

*МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий имени М.В.Ломоносова, Проспект Вернадского, д. 86, Москва, 119571, Россия, e-mail: [s.a.durakov@mail.ru](mailto:s.a.durakov@mail.ru)*

Реакция каталитического аллилирования норборненов в присутствии комплексов переходных металлов не похожа на известные реакции аллильного замещения [1]. Ее особенностью является регулируемое изменение характера присоединения аллильного фрагмента к молекуле субстрата, который может претерпевать значительные изменения, вплоть до разрыва С–С-связи. Эта реакция открывает исключительные возможности для синтеза широкого спектра напряженных полициклических углеводородов, содержащих метиленовые, виниловые и метиленициклобутановые фрагменты, в одну технологическую стадию.

Аллилирование норборненов аллилформиатом в присутствии Pd-катализаторов отличается от реакций с применением других аллиловых эфиров характером переноса водорода, позволяя синтезировать структуры, содержащие аллильные фрагменты [2, 3].

На основе комплекса физико-химических, квантово-химических, кинетических, электрохимических и изотопных методов существенно дополнены и уточнены схемы механизмов реакций аллилирования и гидроаллилирования норборненов в присутствии комплексов палладия. Направления и варибельность окислительного присоединения аллиловых эфиров и стадий  $\beta$ -гидридного элиминирования установлены экспериментально и подтверждены квантово-химическими расчетами [4, 5]. Изотопными и кинетическими методами подтверждена ключевая роль этих стадий в каталитическом цикле, предложены способы регулирования их направления. Показано, что перенос водорода при образовании всех продуктов носит общий характер и связан с разрывом связи С–Н, находящейся в  $\beta$ -положении по отношению к атому металла. Эта стадия может протекать с участием аллильного, норборненильного или формильного фрагмента.

Для ряда норборненовых производных показана возможность управления направлением переноса атома водорода в реакциях палладий-катализируемого аллилирования с использованием аллилформиата в качестве аллилирующего агента. Установлена степень влияния различных факторов на направление процесса и строение образующихся продуктов. Продемонстрирована возможность управления энантиоселективностью присоединения аллильного фрагмента для ряда продуктов.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда  
(проект № 23-73-00123)*

### Литература

1. Butt, N.A., Zhang, W. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 7929-7967.
2. Pàmies, O., Margalef, J., et al. *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 4373-4505.
3. Stolyarov, I.P., Gekhman, A.E., et al. *Russ. Chem. Bull.*, **2007**, *56*, 320-324.
4. Durakov, S.A., Shamsiev, R.S., et al. *Kinet. Katal.*, **2019**, *60*, 245-249.
5. Shamsiev, R.S., Egizaryan, K.T., et al. *Russ. Chem. Bull.*, **2022**, *71*, 905-914.

## КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЕНИЯ КАК ПРЕКУРСОРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ С СОЕДИНЕНИЯМИ МЕДИ (I) И СЕРЕБРА (I)

А.В. Ермолаев, Ю.В. Миронов

*Институт неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 3,  
Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: [ermolaev@niic.nsc.ru](mailto:ermolaev@niic.nsc.ru)*

Систематическое изучение кластерных халькогенидных цианокомплексов рения  $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  и  $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}$  (Q = S, Se, Te) привело к получению большого числа новых соединений с различной геометрией и свойствами [1, 2]. Интерес к данным кластерным комплексам обусловлен их физико-химическими свойствами, такими как высокая устойчивость к термическим и химическим воздействиям, возможность образования полимерных структур. Показано, что такие цианокомплексы являются удобными «строительными блоками» для конструирования новых координационных соединений с заданной геометрией и свойствами, обусловленными, в том числе, и особенностями кластерного ядра [3–8]. Недавно был получен новый тетраэдрический кластерный комплекс рения  $[\{\text{Re}_4\text{As}_2\text{S}_2\}(\text{CN})_{12}]^{6-}$  [9], который способен образовывать координационные полимеры с катионами переходных металлов подобно ранее изученным халькогенидным цианокомплексам, что делает его интересным объектом для исследования.

В работе обсуждаются результаты синтеза новых металл-органических координационных полимеров на основе тетраэдрических и октаэдрических кластерных халькогенидных комплексов рения с комплексными катионами меди (I) и серебра (I)  $\text{M}(\text{bpy})^+$ ,  $\text{M}(4,4'\text{-bpy})^+$ ,  $\text{M}(\text{dpe})^+$ . Новые соединения каркасного строения синтезировали в гидротермальных условиях при 140 °C с использованием в качестве прекурсоров халькогенидных кластерных комплексов рения  $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{OH})_6]^{4-}$ , *транс*- $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_4]^{4-}$  и *транс*- $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ ,  $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ ,  $[\{\text{Re}_4\text{As}_2\text{S}_2\}(\text{CN})_{12}]^{6-}$ , CuCN, AgCN, bpy (2,2'-бипиридил), 4,4'-bpy (4,4'-бипиридил), dpe (1,2-ди(4-пиридил)этилен). Полученные металл-органические координационные полимеры исследовали набором физико-химических методов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-13-00081.

### Литература

1. Efremova, O. A. et al. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2533-2549.
2. Агафонов, М. А. et al. *Журн. структур. химии* **2022**, 63, 671-843.
3. Ermolaev, A. V. et al. *Polyhedron* **2015**, 102, 417-423.
4. Ermolaev, A. V. et al. *J. Molec. Struct.* **2018**, 1173, 627-634.
5. Ермолаев, А. В. et al. *Коорд. химия* **2022**, 48, 745-751.
6. Ермолаев, А. В. et al. *Журн. структур. химии* **2022**, 63, 96059.
7. Litvinova, Y. M. et al. *Molecules* **2022**, 27, 7684.
8. Ermolaev, A. V. et al. *Polyhedron* **2023**, 231, 116266.
9. Pronin, A. S. et al. *J. Cluster Sci.* **2019**, 30, 1253-1257.

## ПЕРЕНОС ЗАРЯДА В КОМПЛЕКСАХ ГАЛЛИЯ И ИНДИЯ С РЕДОКС-АКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

И.В. Ершова

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, ул.  
Тропинина, 49, Нижний Новгород, 603950, Россия, e-mail: [irina@iomc.ras.ru](mailto:irina@iomc.ras.ru)

Разработаны методики синтеза комплексов галлия и индия, содержащих в своем составе редокс-активные лиганды различной природы. Пятикоординационный комплекс галлия  $(AP^{Me})GaI(bipy)$  (**1**) содержит в координационной сфере металла дианион 4,6-ди-*tert*-бутил-*N*-(2,6-диметил-фенил)-*o*-иминобензохинона ( $AP^{Me}$ ) и 2,2'-бипиридил (*bipy*), а также атом иода (схема 1). Шестикоординационный комплекс индия  $(AP^{Me})(imSQ^{Me})In(bipy)$  (**2**) наряду с нейтрально координированным *bipy* содержит моно- ( $imSQ^{Me}$ ) и дивосстановленную ( $AP^{Me}$ ) формы *o*-иминобензохинона (схема 2).

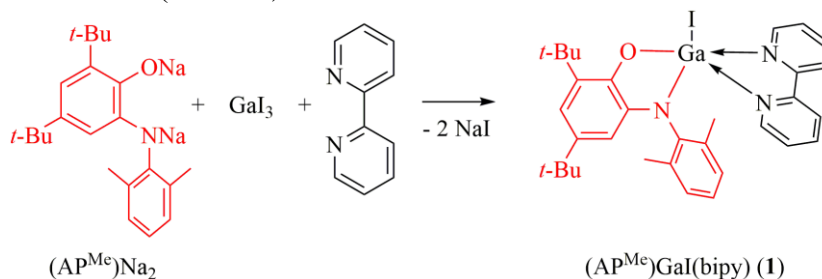


Схема 1.

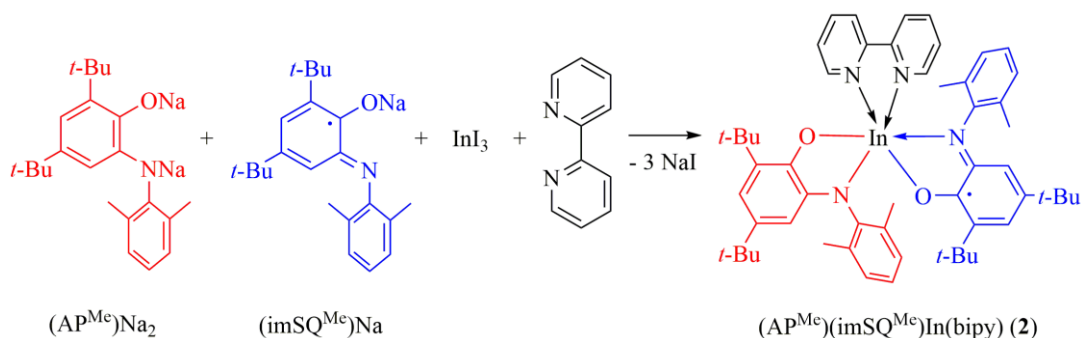


Схема 2.

Полученные соединения охарактеризованы комплексом спектральных методов исследования, а также методами РСА и элементного анализа. Наличие в координационной сфере металла разнозаряженных редокс-активных лигандов позволяет рассматривать комплексы **1** и **2** как хромофорные системы, в которых роль донора играет дианион  $AP^{Me}$ , а акцепторами являются 2,2'-бипиридил (в **1**) и анион-радикал  $imSQ^{Me}$  (в **2**). Ввиду этого оптические свойства соединений **1** и **2** были изучены в УФ-видимом и ближнем ИК-диапазонах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (Стипендия Президента РФ № СП-1538.2021.1)

## СТРОЕНИЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Ю.А. Жабанов<sup>а)</sup>, А.В. Ерошин<sup>а)</sup>, А.А. Отлёттов<sup>б)</sup>, И.А. Кузьмин<sup>а)</sup>, И.В. Рыжов<sup>а)</sup>, Д.А. Вьялкин<sup>а)</sup>

<sup>а)</sup> *Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский проспект, д.7, г. Иваново, 153000, Россия, e-mail: [zhabanov@gmail.com](mailto:zhabanov@gmail.com)*

<sup>б)</sup> *Институт химической физики им. Н. Н. Семенова, ул. Косыгина, 4, г. Москва, 119991, Россия*

Возрастающий интерес к металлокомплексам порфиринов, порфиразинов и их аналогов обусловлен тем, что эти соединения демонстрируют примеры их успешного применения для газофазного транспорта с целью получения пленок различного назначения. Структурные исследования комплексов с ионами металлов могут позволить проанализировать влияние природы атома металла на электронное и геометрическое строение лигандов, получить информацию о характеристиках химической связи между металлом и лигандом. Не менее важны сведения о влиянии периферийных заместителей на структуру макроциклического комплекса, а также на летучесть этих соединений.

В данной работе проведено исследование геометрического и электронного строения свободных молекул тетрапиррольных макроциклов с целью установления и теоретического объяснения общих закономерностей в их строении. Для комплексного изучения строения и энергетики макрогетероциклических соединений использован комплекс теоретических и экспериментальных методов. Проведены исследования процессов сублимации 21-окса-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина, 21-тиа-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина, 21,23-дитиа-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина методом масс-спектрометрии с использованием эффузионной ячейки Кнудсена, что позволило определить термостабильность и возможность конгруэнтного испарения этих веществ.

Методом газовой электронографии была определена молекулярная структура 21-тиа-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина. Электронографические исследования имеют особое значение в связи с тем, что полученная молекулярная структура свободна от коллективных взаимодействий, что позволяет с высокой достоверностью устанавливать тонкие детали геометрического строения молекул.

Важной составляющей проводимых исследований является теоретическое определение геометрического и электронного строения макрогетероциклических соединений с помощью квантово-химических расчетов, позволивших установить влияние заместителей на структуру и спектральные свойства этих соединений. Проведены квантово-химические расчеты ряда комплексов металлов с макрогетероциклическими лигандами: комплексов Fe(II) с порфирином и тетрабензопорфирином; Комплексы ванадила и титанила с порфиразином, перхлорированным и перфторированным порфиразином, тетратиа-2,3,5,10,12,13,15,20,22,23,25,30,32,33,35,40-гексадекаазаоктафирином (C<sub>40</sub>N<sub>20</sub>H<sub>16</sub>S<sub>4</sub>) и его комплекс с Cu (Cu<sub>4</sub>C<sub>40</sub>N<sub>20</sub>H<sub>12</sub>S<sub>4</sub>O), комплекс Al(III) с 3'-(п-циклогексил)феноксифталоцианином и аксиальным лигандом –Cl.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант №21-73-10126)*

## ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ФОТОИНИЦИАТОРЫ НА ОСНОВЕ БЕНЗИЛИДЕНЦИКЛОПЕНТАНОНА. ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В КОМПОЗИЦИЯХ ДЛЯ НАНОЛИТОГРАФИИ

Э.Р. Жиганшина<sup>а)</sup>, М.В. Арсеньев<sup>а)</sup>, С.А. Чесноков<sup>а)</sup>

<sup>а)</sup>Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева  
Российской академии наук  
603950, Российская Федерация, г. Нижний Новгород, ул. Тropicина, 49,  
e-mail: [zhiganshinae@mail.ru](mailto:zhiganshinae@mail.ru)

Разработка новых композиций для двухфотонной фотополимеризации является одной из актуальных проблем нанолитографии, которая позволяет синтезировать 3D-объекты сложной геометрии со сверхвысоким разрешением. Такие структуры находят применение в микро- и нанопотонике, микроэлектронике, при изготовлении биомедицинских имплантатов и микроустройств. Поэтому поиск эффективных фотоинициаторов является важной задачей. Возможность сочетания в одной молекуле фотоинициатора как хромофорных, так и дополнительных функциональных метакрилатных групп была использована нами при синтезе полифункциональных бисарилиденциклопентанонов симметричного (Схема 1) и несимметричного строения.

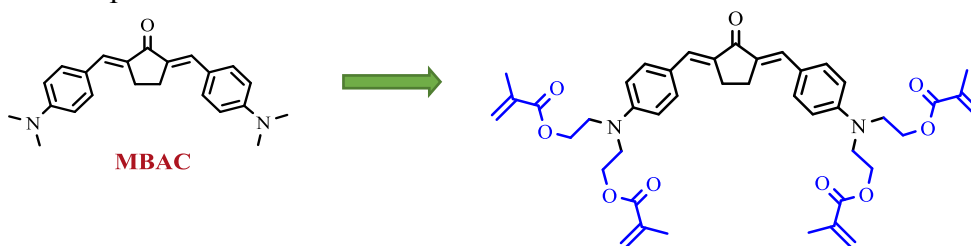


Схема 1

Полученные соединения охарактеризованы рядом физико-химических методов исследования: ИК-, ЯМР- и УФ-спектроскопий, а также методом РСА. Для указанных красителей были исследованы фотофизические и электрохимические характеристики в сравнении с их неметакрилатированным аналогом (МВАС). Методом FTIR-спектроскопии исследована кинетика однофотонной полимеризации пентаэритритол триакрилата (РЕТА) в присутствии метакрилатсодержащих бисарилиденциклопентанонов. Было показано, что последние более эффективны по сравнению с МВАС. Добавление аминов – триэтанолamina и *N,N*-диметиланилина – в состав композиции также способствует увеличению скорости и предельной конверсии. Эффективность фотоинициатора в условиях двухфотонной фотополимеризации определяется минимальным значением пороговой мощности лазерного излучения, при котором возможно рисование структур при заданной скорости сканирования. Обнаружено, что при скорости сканирования 100 мкм/с порог фотополимеризации для тетраметакрилата бисарилиденциклопентанона в РЕТА составляет 2 мВ. Методом DLW-фотолитографии (двухфотонная стереолитография) изготовлены структуры сложной архитектуры и проанализирована их морфология.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-10173-П).

## СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СПИРОБОРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ КЕТОИМИНАТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ДИБЕНЗОИЛМЕТАНА И БЕНЗОИЛАЦЕТОНА

М.А. Заводянский<sup>a)</sup>, Г.О. Третьякова<sup>a,b)</sup>, И.В. Свистунова<sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> Дальневосточный федеральный университет, п. Аякс, д.10, Владивосток, 690922, Россия,  
e-mail: [zavodianskii.ma@dvfu.ru](mailto:zavodianskii.ma@dvfu.ru)

<sup>b)</sup> Институт химии ДВО РАН, просп. 100-летия Владивостока д.159, г. Владивосток, 690022, Россия

Спиробораты нашли широкое применение в области лазерно-активных красителей, средств для измерения флуоресценции и твердотельных люминесцентных материалов, а также потенциально обладают циркулярно поляризованной люминесценцией [1].

В связи с этим, актуальным является синтез новых спироборатных комплексов с высоким выходом и изучение их люминесцентных свойств.

Исследуемые спиробораты синтезированы кипячением эквимольных количеств дикетона (или кетоимина), борной кислоты и органической кислоты-солиганда в бензоле с ловушкой Дина-Старка при перемешивании до выпадения осадка.

Изучены спектрально-люминесцентные свойства синтезированных спироборатных комплексов.

Показано, что природа кислоты, выступающей в роли солиганда, не оказывает значительного влияния на положение максимумов в спектрах люминесценции и возбуждения люминесценции разбавленных растворов исследуемых комплексов.

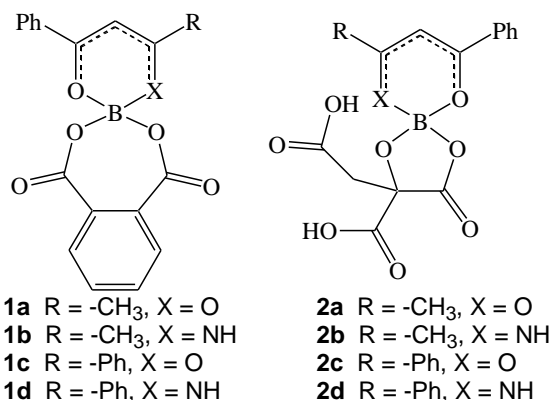


Рисунок 1. Структура полученных спироборатных комплексов

Установлено, что при переходе от разбавленных растворов к кристаллам происходит bathochromное смещение максимумов спектров люминесценции, причем для комплексов с фталевой кислотой в качестве солиганда, такое смещение оказывается более существенным.

Для исследуемых спироборатных комплексов обнаружена способность к механофлуорохроизму: при растирании порошка наблюдается гипсохромное смещение и значительное увеличение интенсивности люминесценции, а также эволюция спектров возбуждения люминесценции.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00463.

### Литература

1. W. Duan, K. Li, Y. Huo [et al.]. Dyes and Pigments. 2021, 193, 109538.
2. M. Hiromitsu. J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 9266-9269.

## 2*H*-1,2-БЕНЗОКСАФОСФИНИН В СИНТЕЗЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ ФОСФАНОФЛАВОНОИДОВ И КАРКАСНЫХ ФОСФОНАТОВ НЕСИММЕТРИЧНОГО ТИПА

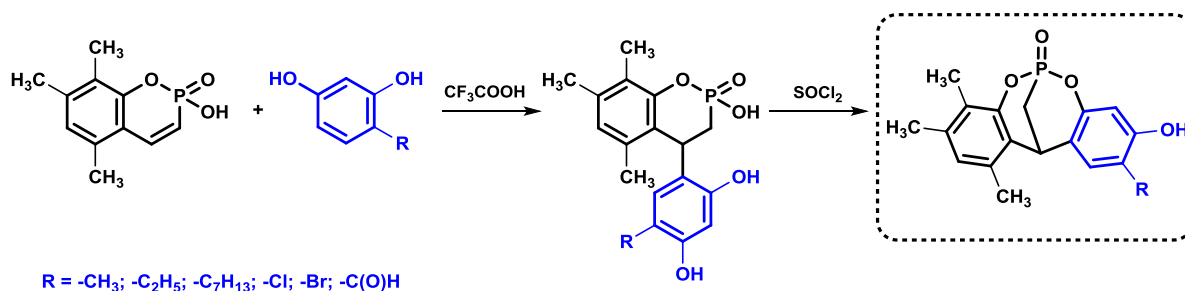
А.В. Залалтдинова<sup>a)</sup>, А.К. Смаилов<sup>b)</sup>, Ю.М. Садыкова<sup>a)</sup>, А.Р. Бурилов<sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> *Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», ул. Ак. Арбузова, д.8, г. Казань, 420088, Россия, e-mail: [azalaltdinova@mail.ru](mailto:azalaltdinova@mail.ru)*

<sup>b)</sup> *Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. К. Маркса, д.68, г. Казань, 420015, Россия*

Развитие методов синтеза новых типов фосфорсодержащих каркасных структур не теряет своей актуальности в современной органической химии. Интерес к фосфорсодержащим каркасным соединениям обусловлен в первую очередь возможностью создания на их платформе каталитических систем и лекарственных средств широкого спектра действия.

Ранее, нами была открыта реакция 2*H*-1,2-бензоксафосфинина с резорцином и его производными, что позволило получить новый класс фосфанофлавоноидов – полупродуктов для синтеза каркасных фосфонатов. [1-2]. В настоящей работе нами реализован синтез новых функционально замещенных каркасных фосфонатов несимметричного типа, полученных в результате внутримолекулярной циклизации промежуточных неофосфафлавоноидов.



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

### Литература

1. Садыкова Ю.М., Залалтдинова А.В., Смаилов А.К., Трофимова Л.М., Воронина Ю.К., Бурилов А.Р., Пудовик М.А. *XTC*, **2020**, *12*, 1605-1616.
2. Zalaltdinova A.V., Sadykova Yu.M., Smailov A.K., Trofimova L.M., Burilov A.R., Pudovik M.A. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, **2022**, *5–6*, 549–550.

Публикация материалов научной конференции осуществлена при финансовой поддержке РНФ и Кабинета Министров Республики Татарстан в рамках научного проекта № 23-23-10020, <https://rscf.ru/project/23-23-10020/>

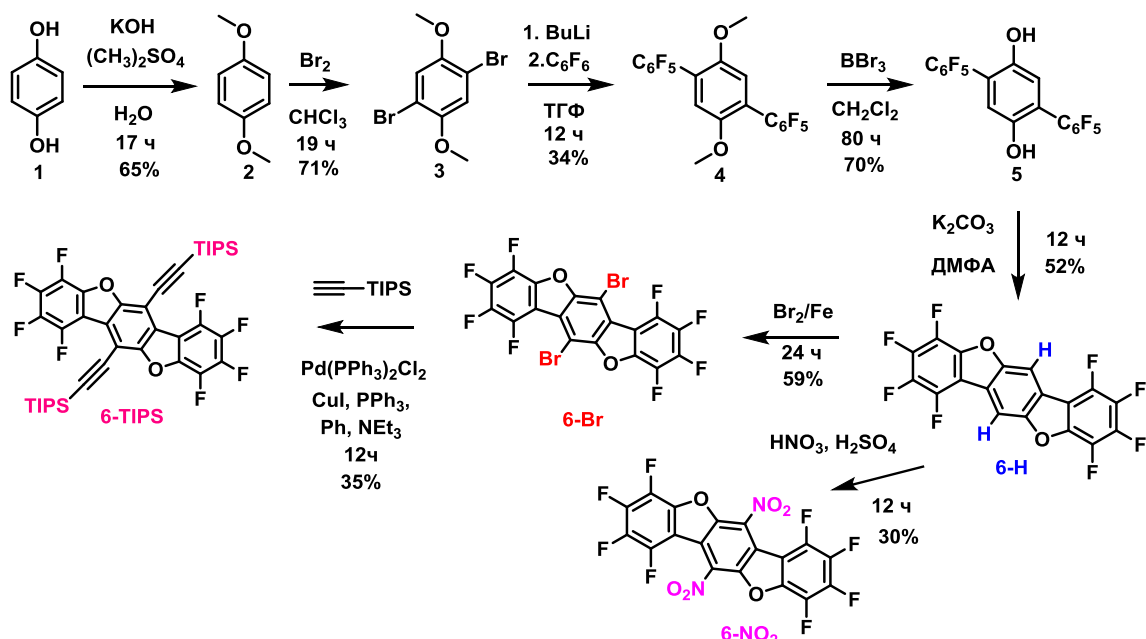


## ФТОРИРОВАННЫЕ БИС(БЕНЗОФУРО)БЕНЗОЛЫ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ ЭМИТТЕРЫ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ

Л.В. Заргарова<sup>a,b</sup>, А.Д. Сколяпова<sup>a</sup>, В.Ю. Комаров<sup>b</sup>, Е.А. Мостович<sup>a</sup>

<sup>a)</sup> Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,  
ул. Пирогова, д. 1, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: [zargarova@niic.nsc.ru](mailto:zargarova@niic.nsc.ru)

<sup>b)</sup> Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск, проспект  
академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090, Россия



Фторированные бис(бензофуоро)бензолы - перспективные соединения для органической оптоэлектроники, поскольку сочетают в себе высокую подвижность носителей зарядов, эффективную фотолюминесценцию, стабильность при эксплуатации в условиях окружающей среды, а также могут обладать гибкостью и волноводным эффектом.

Нами была разработана новая схема получения соединения 6-H [1] и изучена его дальнейшая трансформация в функциональные производные, например 6-TIPS, с целью выхода на новые производные 6-H с прогнозируемыми свойствами. Соединение 6-H обладает высокоэффективной фотолюминесценцией в растворе ( $\Phi > 95\%$ ) ультрадологой фосфоресценцией при 77K ( $\tau_{\text{Phos}}(77\text{K})=0.842\text{ c}$ ). 6-H образует кристаллы в виде протяженных плоских игл, обладающих волноводным эффектом, гибкостью и эффективной фотолюминесценцией (PL QY > 90%). Также 6-H проявляет полиморфизм в зависимости от условий роста кристаллов. Согласно теоретическим данным для 6-H возможно проявление дырочной подвижности зарядов ( $\mu_{\text{h}} = 0.22\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ).

### Литература

1. Sekino K. et al. Fluoride-Ion-Catalyzed Synthesis of Ladder-type Conjugated Benzobisbenzofurans via Intramolecular Nucleophilic Aromatic Substitution Reaction under Metal-free and Mild Conditions //Organic letters. – 2020. – Т. 22. – №. 8. – С. 2892-2896.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, проект № FSUS-2021-0014.

## ДИМЕРИЗАЦИЯ ТЕРМИНАЛЬНЫХ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ

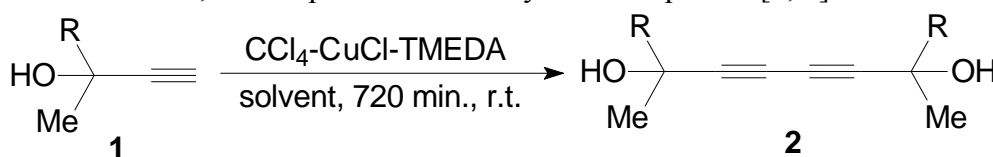
О.Э. Зиядуллаев<sup>a)</sup>, С.И. Тиркашева<sup>a)</sup>, М.В. Музалевский<sup>b)</sup>,  
Г.К. Отамухамедова<sup>a)</sup>, Ф.Х. Буриев<sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> Чирчикский государственный педагогический университет, ул. А.Темура, д.104, Чирчик,  
111700, Узбекистан, e-mail: [bulak2000@yandex.ru](mailto:bulak2000@yandex.ru)

<sup>b)</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, ул. Ленинские горы, д. 1с3,  
Москва, 119991, Россия, e-mail: [muzvas@mail.ru](mailto:muzvas@mail.ru)

Ацетиленовые спирты сегодня используются в химической, нефтегазовой, текстильной и фармацевтической промышленности для производства ингибиторов, эмульгаторов, пигментов и антибиотиков. [1-4]. Длина связи C≡C в ацетиленовых спиртах коротка по сравнению с обычной сигма-связью, при этом подвижность водорода увеличивается за счет более высокой энергии связи, что приводит к более легкому разрыву связи *sp-s*. [5].

В данной работе исследован синтез дииндиола на основе процесса димеризации ацетиленовых спиртов. В реакциях синтеза ацетиленовых спиртов реакцией окислительного сочетания в качестве катализаторов использовали CuCl, в качестве лиганда N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин (TMEDA), промотор CCl<sub>4</sub> и различные растворители, в том числе ацетонитрил, тетрагидрофуран, изопропанол, этанол и метанол. Схема реакции, основанная на литературных источниках, была предложена следующим образом. [6, 7].



R= Me (**2a**), R= <sup>t</sup>Bu (**2b**), R= <sub>n</sub>C<sub>7</sub>H<sub>15</sub> (**2c**), R= C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (**2d**), R= <sub>p</sub>ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**2e**), R= <sub>p</sub>MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**2f**), R= C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>S (**2g**), R= ClC<sub>4</sub>H<sub>2</sub>S (**2h**), R= BrC<sub>4</sub>H<sub>2</sub>S (**2i**), R= <sub>c</sub>Pr (**2j**), R= <sub>c</sub>C<sub>5</sub>H<sub>9</sub> (**2k**)  
solvent- MeCN, THF, <sup>i</sup>PrOH, EtOH, MeOH

Изучено влияние температуры, продолжительности реакции, количества исходных веществ, катализатора, промотора, лиганда и природы растворителя на выход дииндиола. На основе результатов исследований в метанольном растворе CCl<sub>4</sub>, CuCl, TMEDA, ацетиленовых спиртов при взятии в мольном соотношении 2,5:0,1:2,2:1,0 получены 2,7-диметилоктадин-3,5-диол-2,7 (**2a**), 2,2,3,8,9,9-гексаметилдекадин-4,6-диол-3,8 (**2b**), 8,13-диметилликоза-9,11-дииндиол-8,13 (**2c**), 2,7-дифенилоктадин-3,5-диол-2,7 (**2d**), 2,7-бис(4-хлорфенил)октадин-3,5-диол-2,7 (**2e**), 2,7- бис(4-метилфенил)октадин-3,5-диол-2,7 (**2f**), 2,7-ди(тиенил-2)октадин-3,5-диол-2,7 (**2g**), 2,7- бис(5-хлортиенил-2)октадин-3,5-диол-2,7 (**2h**), 2,7-бис(5-бромтиенил-2)октадин-3,5-диол-2,7 (**2i**), 2,7-дициклопропилоктадин-3,5-диол-2,7 (**2j**), 2,7-дициклопентилоктадин-3,5-диол-2,7 (**2k**) с выходом 60-89%.

### Литература

1. Uma, M.G., Jhillu, S.Y. *New J. Chem.* **2020**, *44*, 4972-4986.
2. Jia, L.Sh., Jiayang, F.Ch. *J. Agr. Food Chem.* **2020**, *68*, 2116-2123.
3. Pei, Z., Qihong, H., Yuyu, C. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 503-507.
4. Birgit, M., Jamal, M., Christophe, D. *J. Mol. Cat.* **2014**, *39*, 112-116.
5. Cadierno, V. *Catalysts*, **2022**, *12/1*, 2-48.
6. Qingwei, Z., Ruimao, H., Youzhi, W. *App. Org. Chem.* **2010**, *24*, 314-316.
7. Jesús, J., Philipp, S., Ligang, Z. *Cat. Sci. Techn.* **2014**, *4/12*, 4200-4209.

## ПЛОСКОКВАДРАТНЫЕ МЕТАЛЛАТЫ ДИАРИЛИОДОНИЯ

Д.М. Иванов<sup>a,b)</sup>, Н.С. Солдатова<sup>b)</sup>, П.С. Постников<sup>b)</sup>

<sup>a)</sup> *Институт химии СПбГУ, Университетская наб., д.7–9, Санкт-Петербург, 199034, Россия,  
e-mail: [st061233@student.spbu.ru](mailto:st061233@student.spbu.ru)*

<sup>b)</sup> *Исследовательская школа химических и биомедицинских технологий ТПУ, пр. Ленина, д. 43А,  
Томск, 634034, Россия*

Галогенная связь (ГС) – аналог водородной связи, в которой функцию атома водорода выполняет атом галогена. Согласно статье ИЮПАК по ГС [1], одним из типичных доноров ГС, то есть электрофилов являются диарилиодониевые катионы. Благодаря двум ковалентным связям и положительному заряду на атоме иода такие катионы образуют очень прочные межмолекулярные взаимодействия с противоионами и нейтральными нуклеофилами.

В серии работ [2–5] нами были исследованы особенности супрамолекулярной сборки в кристаллах диарилиодониевых солей с плоскоквдратными противоионами  $[M(CN)_4]^{2-}$  ( $M = Ni, Pd$ ),  $[AuCl_4]^-$  и  $[PtCl_4]^{2-}$ . Согласно данным рентгеноструктурного анализа, кроме ожидаемых галогенных связей с ацидолигандами, на которых сосредоточен отрицательный заряд, в ряде случаев удалось также зафиксировать крайне необычные галогенные связи с участием металла  $C-X \cdots Au^{III}$  ( $X = Cl, Br$ ) и  $C-I^{III} \cdots Pt^{II}$  (Рис. 1). Нуклеофильность  $d^8$ -центров может быть объяснена стерической доступностью  $d_{z^2}$ -орбитали на металлоцентрах  $Au^{III}$  и  $Pt^{II}$ , а также отрицательным зарядом на плоскоквдратных металлах. Наличие и природа межмолекулярных взаимодействий были подтверждены квантово-химическими расчётами.

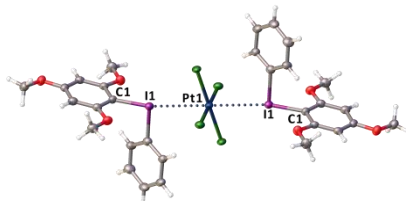


Рисунок 1. Галогенные связи  $C-I^{III} \cdots Pt^{II}$

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Науки и Высшего Образования Российской Федерации в рамках проекта 220ПП (грант 075-15-2021-585).

### Литература

1. Desiraju, G. R., Shing Ho, P., Kloo, L., Legon, A. C., Marquardt, R., Metrangolo, P., Politzer, P., Resnati, G., Rissanen, K. *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1711-1713.
2. Suslonov, V.V.; Soldatova, N.S.; Postnikov, P.S.; Resnati, G.; Kukushkin, V.Yu.; Ivanov, D.M.; Bokach, N.A. *Cryst. Growth Des.*, **2022**, *22* (4), 2749-2758.
3. Aliyarova, I.S.; Ivanov, D.M.; Soldatova, N.S.; Novikov, A.S.; Postnikov, P.S.; Yusubov, M.S.; Kukushkin, V.Yu. *Cryst. Growth Des.*, **2021**, *21* (2), 1136-1147.
4. Aliyarova, I.S.; Tupikina, E.Yu.; Soldatova, N.S.; Ivanov, D.M.; Postnikov, P.S.; Yusubov, M.; Kukushkin, V. Yu. *Inorg. Chem.*, **2022**, *61*(39), 15398-15407..
5. Suslonov, V.V.; Soldatova, N.S.; Ivanov, D.M.; Galmés, B.; Frontera, A.; Resnati, G.; Postnikov, P.S.; Kukushkin, V.Yu.; Bokach, N.A. *Cryst. Growth Des.*, **2021**, *21* (9), 5360-5372.

## КОМПЛЕКСЫ КРЕМНИЯ(IV) С ПОРФИРАЗИНАМИ И КОРРОЛАЗИНАМИ

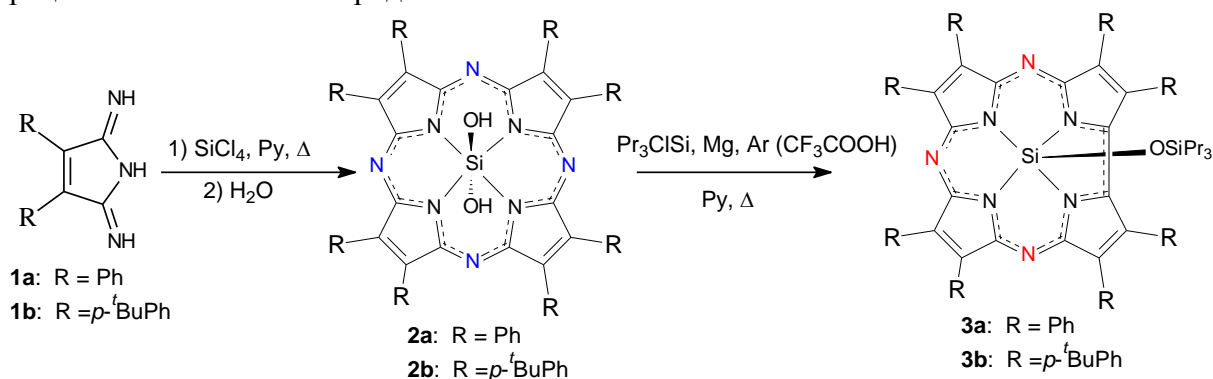
Е.Д. Рычихина<sup>a)</sup>, С.С. Иванова<sup>a)</sup>, Н.В. Сомов<sup>b)</sup>, П.А. Стужин<sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> Ивановский государственный химико-технологический университет,  
пр. Шереметевский д.7, г. Иваново 153000, Россия, e-mail: [svsiv@isuct.ru](mailto:svsiv@isuct.ru)

<sup>b)</sup> Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
пр. Гагарина д. 23, г. Нижний Новгород 603022, Россия

Порфиразины (Pzs) – 18-π электронные системы, образованные четырьмя пиррольными фрагментами, соединенными через мезо-атомы азота. Наиболее изученными являются их тетрабензоаннелированные производные – фталоцианины (Pcs). Внедрение в их внутреннюю полость атомов кремния(IV) и образование гексакоординационных комплексов  $L_2Si^{IV}Pcs$  позволяет модифицировать не только периферию молекулы, но и два аксиальных положения L, что дает возможность регулировать физико-химические свойства этих соединений [1]. Более того, SiPcs являются исходным материалом для образования таких необычных структур, как тетрабензокорролазины (TbCzs), в которых отсутствует один мезо-атом азота [2].

В данной работе методом темплатной тетрамеризации соответствующих дииминоимидов **1** были получены  $Si^{IV}$  комплексы с октаарилзамещенными порфиразинами **2**. В случае с октафенилпроизводным **2a** в качестве побочного образуется необычный продукт 1,3-циклоприсоединения дииминоимида по пиррольному фрагменту, структура которого определена с помощью РСА. Обработка **2** трипропилхлорсиланом в присутствии Mg в пиридине приводит к замещению аксиальных лигандов с последующим сжатием макроцикла и образованием соответствующих корролазиновых комплексов **3**. Показано, что добавление кислоты ( $CF_3COOH$ ) способствует превращению  $Pz \rightarrow Cz$ . Обсуждается сравнительная характеристика спектральных свойств полученных комплексов порфиразинов и соответствующих корролазинов, а также их кислотно-основные свойства и способность к генерации синглетного кислорода.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 20-53-26004.

### Литература

1. K. Mitra, M. C. T. Hartman, *Org. Biomol. Chem.* **2021**, *19*, 1168.
2. X.-F. Zhang, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *285*, 52-64.

## РАЗРАБОТКА ОСНОВ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ В ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В.А. Ионин<sup>a,b)\*</sup>, О.П. Таран<sup>a,b)</sup>

<sup>a)</sup> *Институт химии и химической технологии СО РАН, ул. Академгородок, 50/24, г. Красноярск, 660036, Россия, e-mail: [ionin.va@icct.krasn.ru](mailto:ionin.va@icct.krasn.ru)*

<sup>b)</sup> *Сибирский федеральный университет, Свободный пр., 82А, г. Красноярск, 660041, Россия*

Традиционные технологии получения функциональных материалов основаны на переработке нефтепродуктов, потребление которых увеличивается в связи с постоянно повышающимся спросом, что приводит к ухудшению экологической обстановки, необратимым изменениям климата и истощению ископаемых ресурсов. Альтернативой является вовлечение в производство материалов возобновляемого растительного сырья и применение принципов «зеленой химии» [1]. Перспективным сырьем для получения функциональных материалов являются легкоизвлекаемые из растительной биомассы таннины, обладающие высокой реакционной способностью и все чаще используемые как замена токсичным фенолам.

Цель данной работы – разработка научных основ комплексной технологии переработки кородревесных отходов с выделением экстрактивных веществ (терпенов, таннинов, пектинов), получением пористых функциональных материалов (твердых пен) на основе таннинов и переработкой твердого остатка после экстракции методом восстановительного каталитического фракционирования (ВКФ).

В данной работе из коры хвойных пород деревьев выделяли экстрактивные вещества по методике, подробно описанной в работе [2] и изучали их физико-химические свойства. Синтез твердых пен проводили с использованием 67% фурфуролового спирта, поливинилового спирта, эмульгатора Твин 80, катализатора (п-толуолсульфо кислоты) и вспенивающего агента (диэтилового эфира). Полученную отвержденную смесь изучали методами ТГА/ДСК, СЭМ, а также определяли ряд физико-механических характеристик (пористость, плотность, удельная прочность).

Твердый остаток коры после экстракции подвергли восстановительно-каталитическому фракционированию в присутствии 3% Ru/C катализатора с целью выделения ценных метоксифенолов, а также микрокристаллической целлюлозы. Полученные продукты и твердый остаток коры характеризовали методами ГХ-МС, ГПХ, ИКС, РФА, CHNSO-анализа.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Правительства Красноярского края и Красноярского краевого фонда науки в рамках государственного задания ИХХТ СО РАН (FWES-2021-0017) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования Федерального исследовательского центра «Красноярский научный центр СО РАН».

### Литература

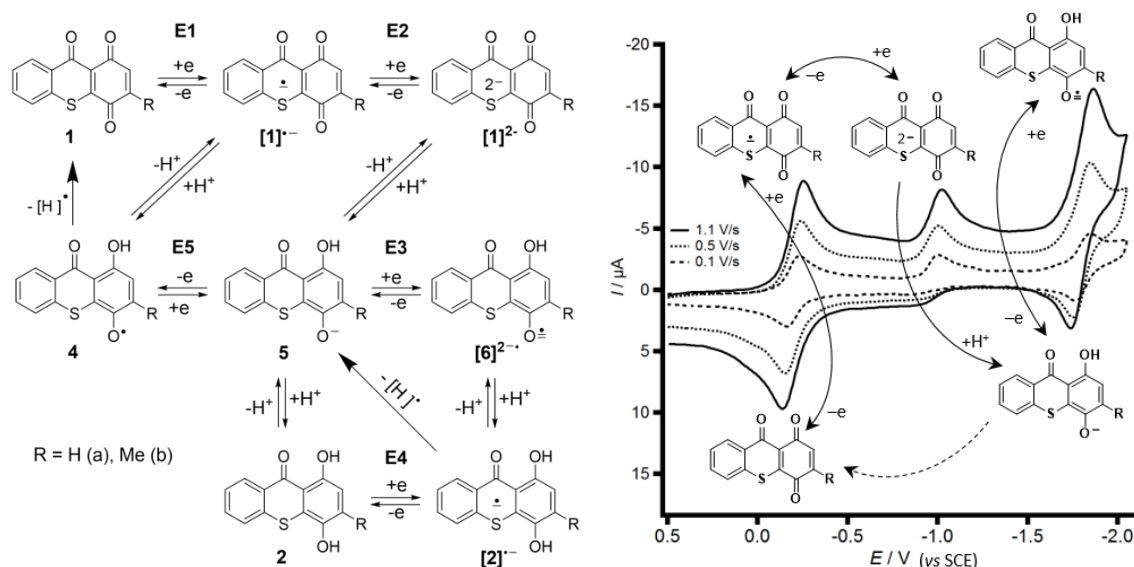
1. Химические продукты из древесной коры: монография / Б.Н. Кузнецов, В.А. Левданский, С.А. Кузнецова. – Красноярск: Сиб. Федер. Ун-т, 2012. – 260 с.
2. Веприкова, Е.В. Влияние различных способов механической активации на выход экстрактивных веществ из коры сосны / Е.В. Веприкова, В.А. Ионин, М.Ю. Белаш, А.М. Скрипников, А.В. Левданский, О.П. Таран // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2020. – 13(3). – С. 430-446.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ 1*H*-ТИОКСАНТЕН- И 3-МЕТИЛ-1*H*-ТИОКСАНТЕН-1,4,9-ТРИОНОВ – СОЕДИНЕНИЙ НОВОГО КЛАССА, СТРУКТУРНО ПОДОБНЫХ ТИОКСАНТОНАМ

Д.С. Одинцов<sup>a)</sup>, И.А. Оськина<sup>a)</sup>, И.Г. Иртегова<sup>a)</sup>, Л.А. Шундрин<sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> Институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, пр. Ак. Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: [irteg@nioch.nsc.ru](mailto:irteg@nioch.nsc.ru)

Производные тиоксанта являются синтонами электроактивных полимеров, перспективных для создания устройств резистивной памяти [1-3]. 1*H*-Тиоксантен-1,4,9-трионы (**1a,b**), сочетающие структурные элементы хиноидного и тиоксантонового циклов, представляют собой новый класс соединений, которые могут стать “строительными блоками” материалов, используемых в органической электронике.



Электрохимическое восстановление 1*H*-тиоксантен-1,4,9-трионов **1a,b** в CH<sub>3</sub>CN и ДМФА является ЕЕСЕ-процессом с последовательным образованием долгоживущих анион-радикалов **[1a,b]<sup>•-</sup>**, нестабильных дианионов **[1a,b]<sup>2-</sup>**, анионов 1-окси-4-гидрокси-9*H*-тиоксантен-9-онов (**5a,b**) и соответствующих долгоживущих дианион-радикалов **[6a,b]<sup>•-</sup>**. Конечные продукты – 1,4-дигидрокси-9*H*-тиоксантен-9-он **2a** и его 3-метил-производное **2b** — в редокс-процессах, сопровождаемых переносом протона, могут превращаться в исходные тиоксантентрионы **1a,b**. Интермедиаты электрохимического восстановления **1a,b** были охарактеризованы комплексом методов циклической вольтамперометрии, спектроскопии ЭПР, 3D-UV-Vis-NIR-спектроскопии электрохимии и квантовохимических DFT/(U)B3LYP расчетов. На основании полученных данных предложена общая схема электрохимического процесса.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 22-13-00108)

### Литература

1. Odintsov D.S., Shundrina I.K., Os'kina I.A., Oleynik I.V., Beckmann J., Shundrin L.A., *Polymer Chemistry* **2020**, *11*, 2243-2251.
2. Odintsov D.S., Shundrina I.K., Gismatiulin A.A., Azarov I.A., Andreev R.V., Gritsenko V.A., Shundrin L.A. *J. Struct. Chem.* **2022**, *63*, 1811-1819.
3. Шундрин И.К., Бухтоярова А.Д., Оськина И.А., Одинцов Д.С., Шундрин Л.А. *Химия в интересах устойчивого развития* **2022**, *30*, 688-696.

## СЕЛЕКТИВНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНОЛА НА ВАНАДИЙ-ЦЕРИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

К.А. Литвинцева<sup>a,b)</sup>, В.В. Каичев<sup>a,b)</sup>

<sup>a)</sup> *Институт катализа СО РАН, пр-т Ак. Лаврентьева, д.5, г. Новосибирск, 630090, Россия,  
e-mail: [yvk@catalysis.ru](mailto:yvk@catalysis.ru)*

<sup>b)</sup> *Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, д.1, г. Новосибирск, 630090,  
Россия*

В докладе представлены результаты исследования механизма селективного окисления метанола в диметоксиметан и метилформиат на монослойных катализаторах  $V_2O_5/CeO_2$  методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и ИК-Фурье спектроскопии. Показано, что реакция протекает по окислительно-восстановительному механизму в ходе которой как ванадий, так и церий восстанавливаются метанолом и затем окисляются кислородом газовой фазы. Следовательно, оксид церия выполняет не только роль носителя, но и участвует в каталитическом процессе. В тоже время, катализатор менее активен, чем, например, катализатор  $V_2O_5/TiO_2$ , в котором не наблюдалось восстановления катионов титана метанолом [1-3]. ИК-исследования проведены в режиме *operando*. Конверсия метанола наблюдалась при температурах выше 180°C. Среди продуктов в газовой фазе обнаружены метилформиат, диметоксиметан, формальдегид, СО и СО<sub>2</sub>. На поверхности катализатора в ходе реакции образуются формиаты, метокси-группы и диоксиметилен. На основании полученных данных предложен механизм реакции окисления метанола на ванадий-цериевых катализаторах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерство науки и высшего образования Российской Федерации: Соглашение № 075-15-2022-263.

### Литература

1. Kaichev V. V., Popova G. Ya., Chesalov Yu. A., Saraev A. A., Zemlyanov D. Y., S. A., Knop-Gericke A., Schlögl R., Andrushkevich T. V., Bukhtiyarov V. I. *J. Catal.* **2014**, *311*, 59-70.
2. Каичев В. В., Попова Г. Я., Чеслов Ю. А., Сараев А. А., Андрушкевич Т. В., Бухтияров В. И. *Кинетика и Катализ* **2016**, *57*, 84-93.
3. Andrushkevich T. V., Kaichev V. V., Chesalov Yu. A., Saraev A. A., Bukhtiyarov V. I. *Catal. Today* **2017**, *279*, 95-106.

## ИМИДАЗОЛИН-2-ОНЫ В ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ [4+2]-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ

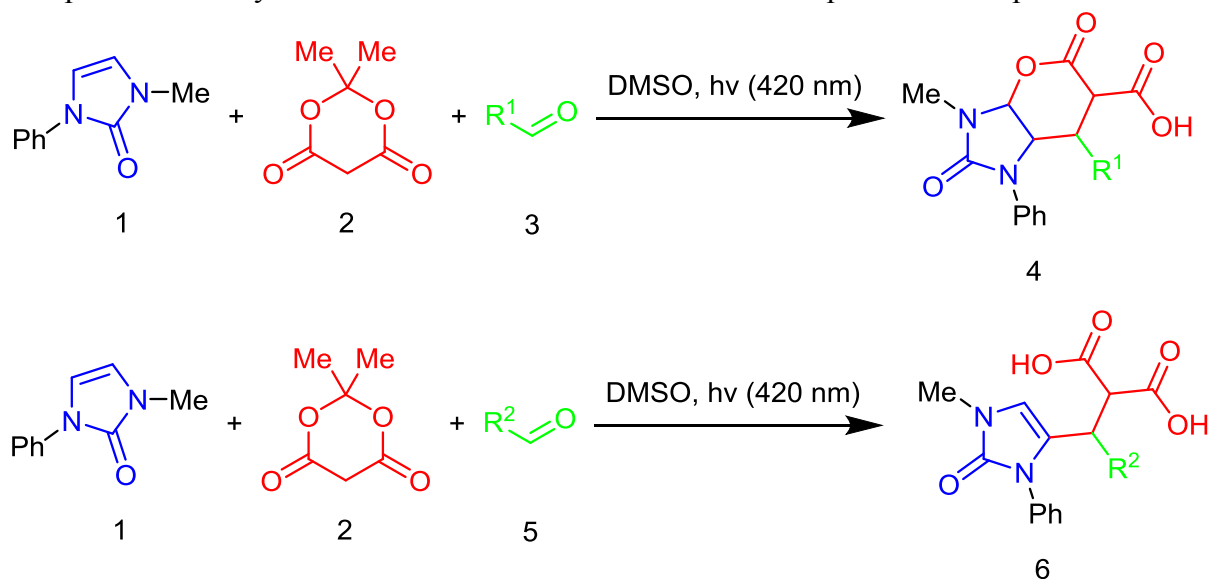
А.З. Камалетдинов<sup>a)</sup>, А.В. Смолобочкин<sup>b)</sup>, А.С. Газизов<sup>b)</sup>, А.Р. Бурилов<sup>b)</sup>, М.А. Пудовик<sup>b)</sup>

<sup>a)</sup> ФГБОУ ВО Казанский Национальный Исследовательский Технологический Университет,  
ул. Карла Маркса, д.68, Казань, 420015, Россия, e-mail: [kamaletdinov07@gmail.com](mailto:kamaletdinov07@gmail.com)

<sup>b)</sup> Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ул. Арбузова д.8, г. Казань,  
420088, Россия

Многие лекарственные препараты содержат в себе имидазолидин-2-оновые циклы. Например, Азлоциллин – антибиотик, антагонисты рецепторов NK1 и домперидон – противорвотные препараты, Биотин – витамин группы Б, Фотобиотин – маркер белков. Новые, а также похожие на них лекарства можно получить путем присоединения заместителей к имидазолин-2-онам.

Предложенный метод основан на фотокатализируемой реакции 1-метил-3-фенил-1,3-дигидро-2Н-имидазол-2-она с кислотой Мельдрума и различными циклическими альдегидами. К преимуществам метода можно отнести высокий выход целевых соединений 4 и 6, мягкие условия реакции и отсутствие необходимости использования дорогостоящих реагентов.



Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда (проект № 21-73-20020).



## СИНТЕЗ НОВЫХ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИУРЕТАН-ТРИАЗОЛОВ

С.В. Карпов, Г.В. Малков, Э.Р. Бадамшина

*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,  
проспект академика Семенова, д.1, Черноголовка, Московская область, 142432, Россия,  
e-mail: [svkarpov@icp.ac.ru](mailto:svkarpov@icp.ac.ru)*

В результате использования комплексного подхода, включающего кинетические исследования и математическое моделирование, были разработаны физико-химические основы синтеза сверхразветвленных полиуретан-триазолов с контролируемыми молекулярно-массовыми, структурными характеристиками, а также размером частиц.

Схема получения сверхразветвленных полиуретан-триазолов из трех стадий. На первой стадии осуществляется синтез диазидоуретанизоцианатного прекурсора по реакции 1,3-дiazидопропанола-2 (ДАПОЛ) с изофорондиизоцианатом (ИФДИ). Вторая стадия предполагает синтез мономера типа АВ<sub>2</sub>, содержащего в своем составе одну ацетиленовую (А) и две азидных (В<sub>2</sub>) группы, по реакции прекурсора с 2-пропинолом-1. Третья стадия – синтез сверхразветвленных полиуретан-триазолов по реакции азидо-алкинового циклоприсоединения [1].

Известно, что различия в реакционной способности NCO-групп ИФДИ в реакции с ДАПОЛ могут достигать 40. Нами получена теоретическая зависимость состава продуктов этой реакции от соотношения реагирующих групп ([NCO]/[OH]), которая была подтверждена экспериментально. Установлено, что в зависимости от условий синтеза прекурсора на второй стадии кроме мономера типа АВ<sub>2</sub> могут образовываться мономеры типа А<sub>2</sub> и В<sub>4</sub>, наличие которых скажется как на топологическом механизме формирования сверхразветвленных полимеров, так и на их молекулярно-массовых характеристиках.

Для определения оптимальных условий синтеза сверхразветвленных полимеров была разработана новая структурно-кинетическая модель полиприсоединения смеси мономеров АВ<sub>2</sub>+А<sub>2</sub>+В<sub>4</sub>, позволяющая прогнозировать зависимость молекулярно-массовых характеристик, степень разветвленности (DB) и критическую конверсию гелеобразования полиуретан-триазолов от состава смеси мономеров.

Экспериментально установлено, что степень разветвления, молекулярная масса, характеристическая вязкость и размер частиц сверхразветвленных полиуретан-триазолов возрастают с увеличением соотношения [NCO]/[OH] на первой стадии трехстадийного *one pot* синтеза, что и было предсказано с использованием разработанной модели. Таким образом, могут быть получены как олигомерные уретан-триазолы со средневесовой молекулярной массой молекулярной массой ( $M_w$ ) ~ 10<sup>4</sup>, DB = 0.21, средним размером частиц ( $R_{cp}$ ) ~ 1.9 нм ([NCO]/[OH] = 1.50), так и полиуретан-триазолы с  $M_w$  ~ 1.8·10<sup>5</sup>, DB = 0.44,  $R_{cp}$  ~ 5.7 нм ([NCO]/[OH] = 1.88).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение № 075-15-2020-803) и в рамках государственного задания по тематической карте № 0089-2019-0008 (номер государственной регистрации АААА-А19-119041090087-4).

### Литература

1. Karpov, S. V.; Iakunkov, A.; Akkuratov, A. V.; Petrov, A. O.; Perepelitsina, E. O.; Malkov, G. V.; Badamshina, E. R. *Polymers* **2022**, *14*, 4514.

## СИНТЕЗ, СТРУКТУРНЫЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ОЛОВА(IV) НА ОСНОВЕ o-БЕНЗОХИНОНОВ С ТРЕТ-ОКТИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ И ЛИГАНДОВ $\alpha$ -ДИИМИНОВОГО ТИПА

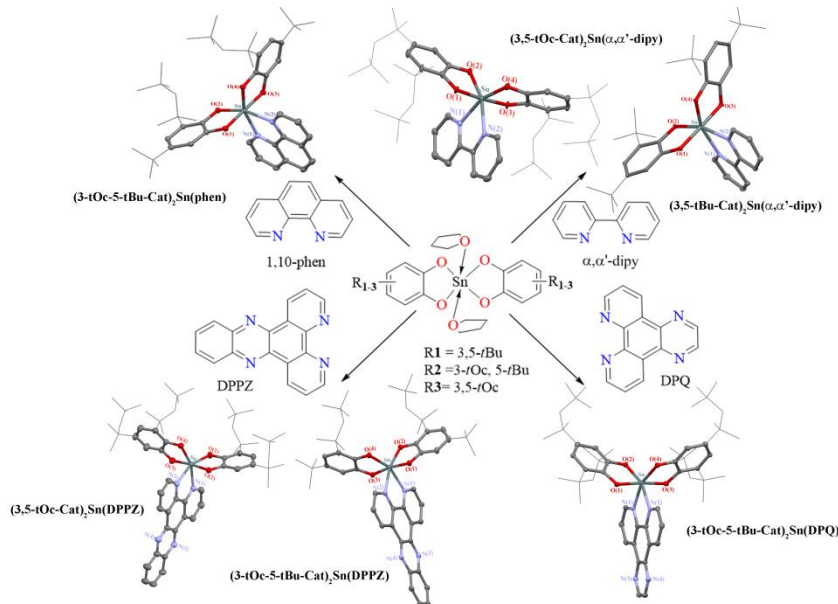
А.В. Климашевская, К.В. Арсеньева, А.В. Пискунов

ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Российская Федерация, 603137, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49.

Факс: +7 (831) 4627 497, e-mail: [klimash@iomc.ras.ru](mailto:klimash@iomc.ras.ru)

Синтез *o*-хиноновых производных непереходных металлов с практически полезными химическими и физико-химическими свойствами является одним из новых и перспективных направлений. Координация на металлоцентр бис-катехолата металла дополнительных дииминовых лигандов позволяет получать комплексы с переносом заряда (LL'CT-хромофоры, «ligand-to-ligand charge transfer»), в которых перенос заряда осуществляется между разнозаряженными редокс-активными лигандами. Это открывает возможность создания новых донорно-акцепторных хромофоров, фото- и электрохромных материалов.

В рамках данного исследования синтезированы гетеролептические комплексы Sn(IV), показана возможность реализации внутримолекулярного переноса заряда между дианионами *o*-бензохинонов, используемых в качестве донора, и серией  $\alpha$ -дииминовых лигандов, используемых как акцептор. Изучено влияние заместителей в катехолатном фрагменте, а также природы диимина на энергию переноса заряда.



Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых и по государственной поддержке ведущих научных школ. Проект № НШ-403.2022.1.3/

## ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ Ni/(Ni+Mo) НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА NiMo/ZSM-23 КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ ГИДРОПЕРЕРАБОТКИ СМЕСИ ЖИРНЫХ КИСЛОТ С ПОЛУЧЕНИЕМ ИЗО-АЛКАНОВ

К.С. Ковалевская, Р.Г. Кукушкин, О.О. Заикина, В.А. Яковлев

Институт катализа СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, 630090, Россия,  
e-mail: [shinkevich@catalysis.ru](mailto:shinkevich@catalysis.ru)

Одним из подходов получения биотоплив является гидродеоксигенация растительных липидов, позволяющая удалять кислород из жирных кислот с получением линейных алканов. Для улучшения низкотемпературных характеристик получаемых топлив, а также повышения октанового числа, целесообразно проведение последующего процесса гидроизомеризации [1]. Используемые в настоящий момент в данном процессе никельсодержащие катализаторы подвержены сильной дезактивации. Одним из подходов к увеличению стабильности данных систем является модифицирование активного компонента различными металлами [2]. При этом увеличение активности и стабильности катализатора достигается при оптимальном соотношении металлов. А в совместном процессе ГДО+ГИ состав катализатора должен обеспечивать приемлемый выход целевых продуктов – изо-алканов.

Была приготовлена серия Ni-Mo катализаторов на цеолите ZSM-23 с различным соотношением Ni/(Ni+Mo). Все катализаторы были приготовлены методом пропитки по влагеёмкости последовательно – сначала наносился никель, затем молибден. Образцы исследовались в процессе гидропереработки смеси жирных кислот в проточном реакторе при 300 °С при давлении 2,5 МПа в течение 10 часов при нагрузке на катализатор 8,4 ч<sup>-1</sup>. Катализаторы до и после процесса были исследованы методами низкотемпературной адсорбции N<sub>2</sub>, ТПВ, UV-vis, РФЭС.

Показано, что биметаллические катализаторы проявляют более высокую активность, чем монометаллические никелевые катализаторы. Модифицирование молибденом снижает дезактивацию  $((X_{\text{макс}} - X_{\text{мин}}) * 100 \% / X_{\text{макс}})$  катализаторов за счет преимущественной сорбции предшественников углеродистых отложений на частицах молибдена. Оптимальным соотношением металлов оказалось значение равное 0,75. Данный катализатор показал наивысшую среди всех образцов конверсию, стабильность и выход изо-алканов (Рис. 1). Данный образец обладает оптимальным соотношением доступных центров никеля, молибдена и кислотных центров носителя.

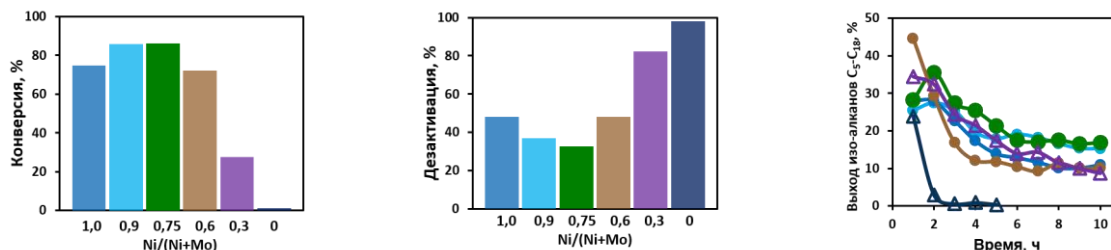


Рисунок. 2. Конверсия смеси жирных кислот, дезактивация и выход изо-алканов, достигаемые на Ni-Mo/ZSM-23 катализаторах

### Литература

- [1] P.M. Yeletsky, *Fuel* **2020**, 278, 1-83.
- [2] A.N. Kay Lup, *J. Ind. Eng. Chem.* **2017**, 56, 1-34.

## ЛАЗЕР-ОПОСРЕДОВАННАЯ КАРБОНИЗАЦИЯ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОГО КАРКАСА UiO-66 НА ПОВЕРХНОСТИ ВТОРИЧНОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Д.А. Коголев, Н.М. Метальникова, П.С. Постников

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина, д.30,  
Томск, 634050, Россия, e-mail: [kogolev@tpu.ru](mailto:kogolev@tpu.ru)

Лазер-опосредованная карбонизация тонкослойных металл-органических каркасов (МОК), иммобилизованных на полимерных подложках, является перспективной для формирования на поверхности проводящих графеноподобных структур. В свою очередь, использование полимеров в качестве подложки благотворно влияет на фототермические свойства композита за счёт их теплоизоляционных свойств [1]. В данной работе мы предложили новый подход к функциональной переработке полиэтилентерефталата (ПЭТ) путём предварительного роста кристаллов UiO-66 на поверхности и последующей лазерной карбонизацией с образованием композитного углеродного материала (рисунок 1А) [2]. Структура полученного материала (PET@LB-UiO-66) исследовалась с использованием современных физико-химических методов анализа (XRD, Raman, XPS, SEM-EDX) (рисунок 1Б,В). Кроме того, при анализе фототермического отклика наблюдалось быстрое повышение температуры материала, что свидетельствует о его высокой способности преобразовывать видимое и инфракрасное излучение в тепло (Рисунок 1Г).

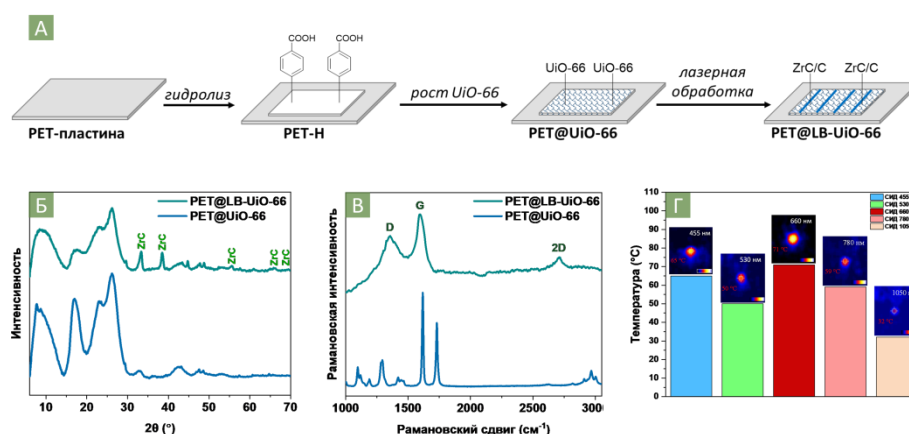


Рисунок 1. (А) принципиальная схема карбонизации UiO-66 на поверхности ПЭТ. Исследование структуры материала PET@LB-UiO-66: (Б) рентгеновская дифрактограмма; (В) спектр комбинационного рассеивания. (Г).

Фототермическая активность PET@LB-UiO-66 на примере пяти различных длин волн

Таким образом, было показано, что лазерная карбонизация PET@LB-UiO-66 приводит к образованию композитного материала из расплавленного ПЭТ с импрегнированным графеноподобным материалом и частицами ZrC, проявляющего фототермические свойства.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки России, Соглашение № 075-15-2022-244 от 15.04.2022.

### Литература

1. Wu, Q. Y. et al. *Adv. Energy Sustain. Res.* **2021**, 2, 2000056.
2. Kogolev, D. et al. *J. Mater. Chem. A.* **2023**, 11, 1108-1115.

## УСТАНОВЛЕНИЕ СТРУКТУР ДВУХ НОВЫХ ИЗОМАЛАБАРИКАНОВЫХ ТРИТЕРПЕНОИДОВ – МЕТАБОЛИТОВ МОРСКОЙ ГУБКИ *RHABDASTRELLA GLOBOSTELLATA*

А.Б. Кожушная, С.А. Колесникова, Н.В. Иванчина

Тихоокеанский институт биоорганической химии им. Г.Б. Елякова ДВО РАН, проспект 100 лет  
Владивостоку, д. 159, г. Владивосток, 690022, Россия, e-mail: [kozhusnaia.AB@mail.ru](mailto:kozhusnaia.AB@mail.ru)

Изомалабарикановые тритерпеноиды, известные как вторичные метаболиты четырех родов морских тропических губок, интересны необычными окислительными и деградационными трансформациями скелета, изомерией двойных связей под действием света и перспективными биологическими активностями, проявляемыми в микро- и наноконцентрациях. Всего известно около 200 таких соединений. [1]

Из вьетнамской губки *Rhabdastrella globostellata* нами выделены новые гликозиды с изомалабарикановыми тритерпеновыми агликонами и дисахаридной углеводной цепью при C-3. Структуры рабдастреллозидов А (1) и В (2) установлены методами тандемной ИР масс-спектрометрии высокого разрешения и одно- и двумерными ЯМР экспериментами. Молекулярные формулы соединений 1 и 2 и наблюдаемые фрагментарные ионы соответствовали тритерпеноидной природе агликонов и последовательному отщеплению N-ацетилгексозы и гексозы. Для 1 НМВС экспериментом были определены положения углеводной цепи при C-3, 14-OH, 26-COOH и позиции двух двойных связей. Новые соединения 1 и 2 различаются присутствием в агликоне 26-карбоксылной или 26-альдегидной группы соответственно. С помощью ROESY корреляций винильных протонов установлена 22*E*,24*E* стереохимия боковых цепей агликонов. Ключевые ROESY корреляции протона H-3, метилов и ангулярных протонов показали 3β-ориентацию углеводной цепи и типичную стереохимию 3*S*,5*R*,8*S*,9*S*,10*R*,13*R* изомалабариканового кора соединений 1 и 2.

Анализ ЯМР сигналов и сравнение опубликованных данных для моносахаридных звеньев показали, что углеводная цепь в 1 и 2 состоит из 1→2 связанных 2-NAc-β-D-Glc<sub>p</sub> и β-D-Glc<sub>p</sub>. D-конфигурацию моносахаридных остатков установили сравнением ГЖХ и ГЖХ-МС спектров полученных ацетилированных 2-октилгликозидов и соответствующих производных стандартных моносахаридов.

Новые метаболиты 1 и 2 являются первыми 12-дигидроизомалабариканами. Все ранее известные тритерпеноиды и *nor*-тритерпеноиды этого класса содержат 12-кето группу. Рабдастреллозиды А (1) и В (2) – первые изомалабарикановые 3-*O*-биозиды. До их обнаружения были известны только три изомалабарикановых гликозида из губок *Geodia globostellifera* [2] и *R. globostellata* [3], все они являются монорибозидами, гликозилированными по 22-положению боковой цепи.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-44-10009.

### Литература

1. Stonik, V. A., Kolesnikova, S. A. *Mar. Drugs*. **2021**, *19*, 327.
2. Tabudravu, J. N.; Jaspars, M. // *J. Nat. Prod.* **2001**, *64*, 813-815.
3. Fouad, M., Edrada, R. A., Ebel, R., Wray, V., Müller, W. E. G., Lin, W. H., Proksch, P. // *J. Nat. Prod.* **2006**, *69*, 211-218.

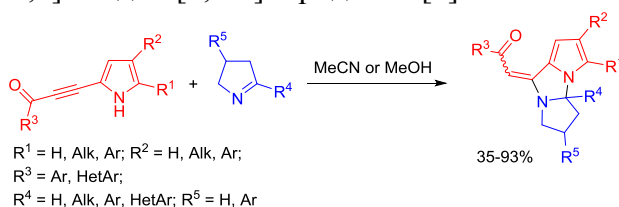
## НОВАЯ МЕТОДОЛОГИЯ ПОСТРОЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ПИРРОЛО[1,2-*c*]ИМИДАЗОЛИДИНОВ

Н.А. Колыванов, Л.А. Опарина, К.В. Беляева, С.А. Степанова, Б.А. Трофимов

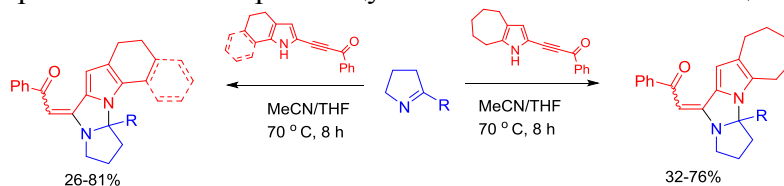
Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1, Иркутск, 664033, Россия, e-mail: [kolyvanov@irioch.irk.ru](mailto:kolyvanov@irioch.irk.ru)

Предложена и успешно апробирована методология сборки конденсированных пирроло[1,2-*c*]имидазолидиновых структур, базирующаяся на реакции [3+2]-циклоприсоединения доступных ацилпирролилацетиленов [1] к циклической C=N связи.

Реакция ацилпирролилацетиленов с 1-пирролинами протекает без катализаторов и переходных металлов в большинстве случаев при комнатной температуре, имеет широкий субстратный охват по замещенным ацилпирролилацетиленам и 1-пирролинам с отличной масштабируемостью. Показана возможность использования 1-пиперидинов в синтезе тетрагидропирроло[1',2':3,4]имидазо[1,2-*a*]пиридинов [2].



Продемонстрированы перспективы синтеза пирроло[1',2':2,3]имидазо[1,5-*a*]индолов и циклопента[4,5]пирроло[1,2-*c*]пирроло[1,2-*a*]имидазолов с использованием пирролил-ацетиленов, аннелированных по гетерокольцу шести- и семичленными циклами [3].



Сборку пирроло-имидазолидиновых структур запускает нуклеофильное присоединение иминного атома азота к тройной связи, приводящее к образованию 1,3-дипольного интермедиата. Перенос протона от пиррольного атома азота к карбанионному центру и атака N-центрированного пиррольного аниона на электрофильный (карбокатионный) атом углерода  $^+C-N$  связи завершают образование имидазолидинового цикла.

Мы надеемся еще больше расширить масштабы реакции за счет вовлечения в нее тетрагидро-2Н-азепинов, 3Н-индолов, бициклических амидинов и др.

### Литература

1. Trofimov, B. A.; Stepanova, Z. V.; Sobenina, L. N.; Mikhaleva, A. I.; Ushakov, I. A. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 6513-6516.
2. Oparina L.A., Belyaeva K.V., Kolyvanov N.A., Ushakov I.A., Gotsko M.D., Sobenina L.N., Vashchenko A.V., Trofimov B.A. *J. Org. Chem.* **2022**, 87, 9518–9531.
3. Oparina L.A., Kolyvanov N.A., Ushakov I.A., Nikitina L.P., Petrova O.V., Sobenina L.N., Petrusenko K.B., Trofimov B.A. *Int. J. Mol. Sci.* **2023**, 24, 3404.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ (№ 21-73-10134).

## КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ(II) И РУТЕНИЯ(II) С ИМИНОАЦЕНАФТЕНАМИ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

В.И. Комлягина<sup>a,b)</sup>, Н.Ф. Ромашев<sup>b)</sup>, И.В. Бакаев<sup>b)</sup>, А.Л. Гуцин<sup>b)</sup>

- <sup>a)</sup> *Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, ул. Пирогова, д. 1, г. Новосибирск, 630090, Россия. e-mail: [v.komlyagina@g.nsu.ru](mailto:v.komlyagina@g.nsu.ru)*
- <sup>b)</sup> *Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, просп. Академика Лаврентьева, д. 3, г. Новосибирск, 630090, Россия.*

Иминоаценафтены относятся к хорошо изученному классу ароматических акцепторных моно- и дииминов (Ar-mian и Ar-bian соответственно), обладающих необычайно богатой координационной и окислительно-восстановительной химией. Однако на сегодняшний день наиболее развитой областью являются комплексы с бисарилиминоаценафтенами, в то время как количество соединений с монозамещенными аналогами нельзя назвать внушительным. Их важной особенностью является способность обратимо принимать до четырех электронов и обратимо обмениваться электронами с координирующим металлом, что может запускать различные окислительно-восстановительные процессы [1].

В данной работе были синтезированы 6 гетеролептических комплексов палладия(II) вида  $[Pd(Ar-bian)(4,4'-R_2-2,2'-bipy)](CF_3SO_3)_2$ , где Ar = 2,4,6-триметилфенил или 2,6-диизопропилфенил, R = H, OMe, COOMe. Циклическая вольтамперометрия растворов комплексов в дихлорметане выявила наличие двух последовательных обратимых процессов восстановления, полупотенциалы которых находятся в биологически доступном окне редокс-потенциалов. Исходя из данных DFT-расчетов, было показано, что эти процессы локализованы на дииминовом фрагменте Ar-bian.

Исследования, направленные на изучение биологической активности, показали, что эти комплексы обладают более высокой противораковой активностью в отношении агрессивных клеток рака молочной железы, чем клинически используемый препарат цисплатин. Кроме того, было показано, что механизм действия данных комплексов включает в себя интеркаляцию в структуру ДНК и генерацию активных форм кислорода, что является совершенно не типичным для комплексов палладия. [2].

Также в рамках данной работы были получены бисхелатные комплексы рутения состава  $[Ru(Ar-mian)_2Cl_2]$  (Ar = 2,4,6-триметилфенил, 2,6-диизопропилфенил, 3,5-ди(трифторметил)фенил). Для них была исследована кристаллическая и электронная структура, а также окислительно-восстановительные свойства.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (Грант № 21-13-00092).

### Литература

1. Fedushkin, I.L. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, 42, 28, 3294-3298.
2. Komlyagina, V.I. et al. *Inorg. Chem.* 2023, 62, 29, 11541-11553.

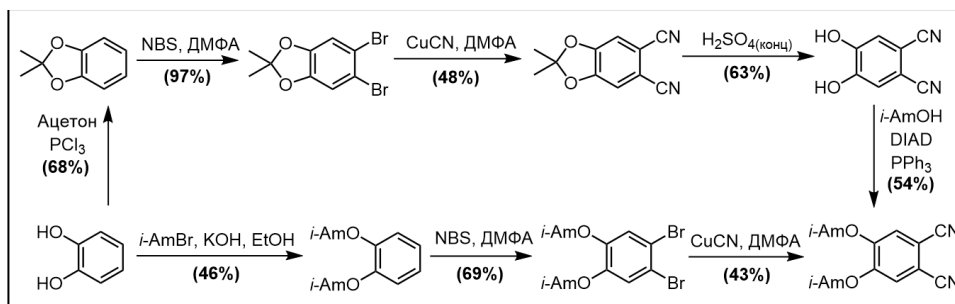
## СИНТЕЗ ОКТАИЗОАМИЛОКСИ-ЗАМЕЩЕННОГО ФТАЛОЦИАНИНОВОГО КОМПЛЕКСА ЦИНКА И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО ФОТОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Н.Е. Кононенко, Е.А. Горбунова, Т.В. Дубинина

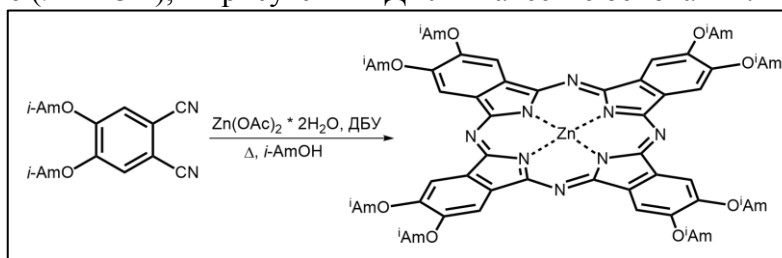
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Химический факультет, Москва, Россия. E-mail: [nikita.kononenko@chemistry.msu.ru](mailto:nikita.kononenko@chemistry.msu.ru)

Фталоцианины являются крайне перспективными соединениями для применения в фотодинамической терапии рака за счет нахождения максимума поглощения в «терапевтическом окне» (650-900 нм) и способности генерировать синглетный кислород. Увеличение липофильности молекулы фотосенсибилизатора способствует прохождению через плазматическую мембрану клетки. Данная работа посвящена синтезу комплекса октаизоамилокси-замещенного фталоцианината цинка и изучению его фотохимических свойств.

4,5-Бис(изоамилокси)-фталоцианин для синтеза фталоцианинового комплекса получали с использованием двух подходов; в качестве исходного соединения использовался пирокатехин. Первый подход заключался в синтезе 4,5-дигидроксифталоцианина и последующую реакцию Мицунобу с изоамиловым спиртом. Второй, более оптимальный, подход включал введение алкильных заместителей на первой стадии с последующим бромированием и цианированием по Розенмунду.



Синтез фталоцианинового комплекса проводился темплатным методом в кипящем изоамиловом спирте (*i*-AmOH), в присутствии ДБУ в качестве основания.



Изучены фотохимические свойства целевого комплекса. Определен квантовый выход генерации синглетного кислорода в ТГФ и ДМФА.

Соединение	ΦΔ в ТГФ	ΦΔ в ДМФА
( <i>i</i> -AmO) <sub>8</sub> PcZn	0.53	0.56
PcZn	0.53	0.56

Также исследована способность полученного комплекса к генерации супероксид анион-радикала.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 21-73-00162.

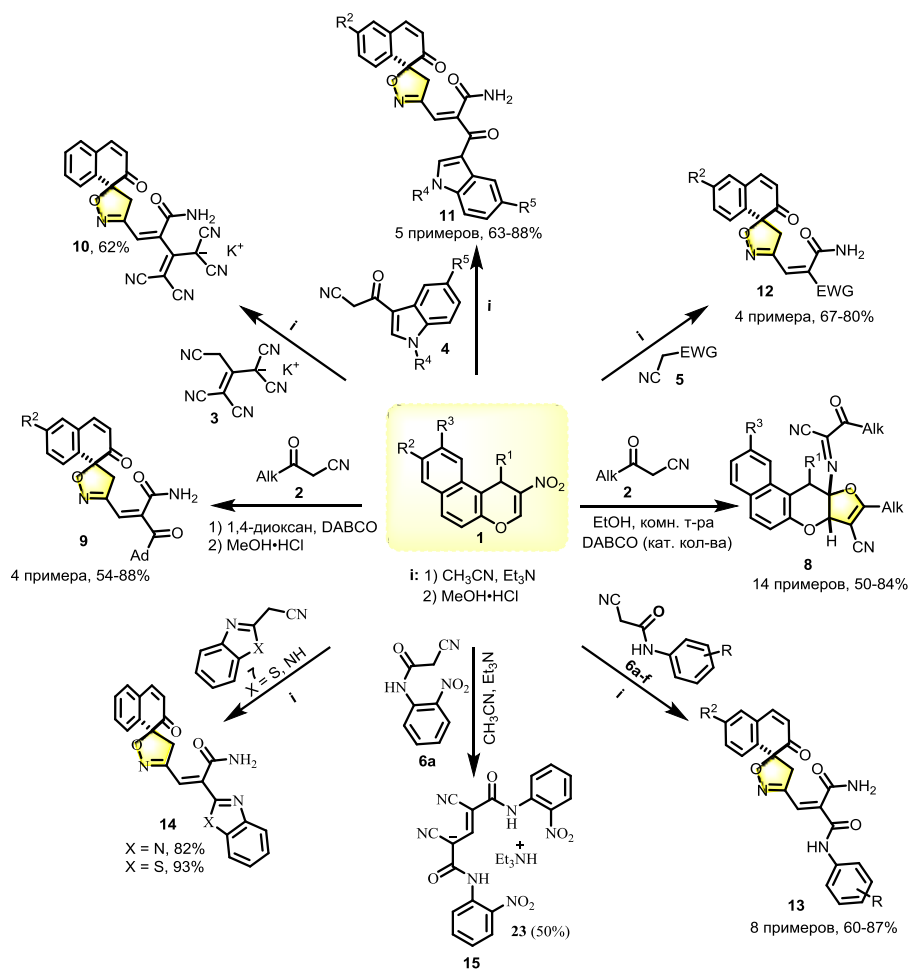


## РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОНОДЕФИЦИТНЫХ 1*H*-БЕНЗО[*f*]ХРОМЕНОВ С МЕТИЛЕНАКТИВНЫМИ НИТРИЛАМИ

К.С. Корженко, В.А.Осянин, А.С.Юшкова

Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская д. 244, г.  
Самара, 443100, Россия, e-mail: [kirill.korzhencko@yandex.ru](mailto:kirill.korzhencko@yandex.ru)

Фрагмент спироизоксазолина встречается в структурах многих природных биологически активных соединений. На сегодняшний день в литературе описано ограниченное количество методов синтеза дигидроизоксазолов, спироочлененных с циклогексадиеновым фрагментом. Нами показано, что реакция 2-нитро-1*H*-бензо[*f*]хроменов с метиленактивными нитрилами **2-7** в присутствии основания приводит к раскрытию пиранового цикла и образованию солей, которые в кислой среде перегруппировываются в спироизоксазолины **9-14**. Установлено, что реакция бензо[*f*]хромена **1a** с избытком *N*-(2-нитрофенил)-2-цианоацетамида **6a** в присутствии основания приводит к образованию 1,3-дицианопрор-2-ен-1-ида триэтиламмония **15**. В то же время проведение реакции бензо[*f*]хроменов **1** с β-кетонитрилами алифатического ряда **2** в спиртовой среде в присутствии каталитических количеств основания обеспечивает доступ к 1*H*-бензо[*f*]фуоро[3,2-*b*]хроменам **8**.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 22-13-00253 (<https://rscf.ru/project/22-13-00253/>).

## ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ФОТОДЕГРАДАЦИИ ТЕТРААРИЛПОРФИРИНОВ

С.М. Коробков<sup>a,b)</sup>, К.П. Бирин<sup>a)</sup>, А.Ю. Цивадзе<sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, Ленинский проспект д. 31 корп. 4, Москва, 119071, Россия, e-mail: [skor42@inbox.ru](mailto:skor42@inbox.ru)*

<sup>b)</sup> *Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Ленинские горы д.1, Москва, 119991, Россия.*

Тетрапиррольные макрогетероциклы - порфирины и родственные соединения, занимают особое место в современной химии. Возможность генерации активных форм кислорода, в первую очередь  $^1\text{O}_2$ , при фотовозбуждении находит применение в фотодинамической терапии и фотокатализе [1,2]. В последнем случае наряду с квантовым выходом генерации активных форм кислорода не менее важна информация о стационарной концентрации  $^1\text{O}_2$  в процессе реакции, а также о фотостабильности и склонности к окислительной деструкции фотосенсибилизаторов в присутствии генерируемых активных форм кислорода [3].

В работе предложен подход к определению стационарных концентраций  $^1\text{O}_2$  в растворах на примере серии фотосенсибилизаторов порфириновой природы (Рисунок 1). Обнаружена зависимость фотостабильности макроцикла от среднего времени жизни  $^1\text{O}_2$  в конкретном растворителе и природы периферийных заместителей.

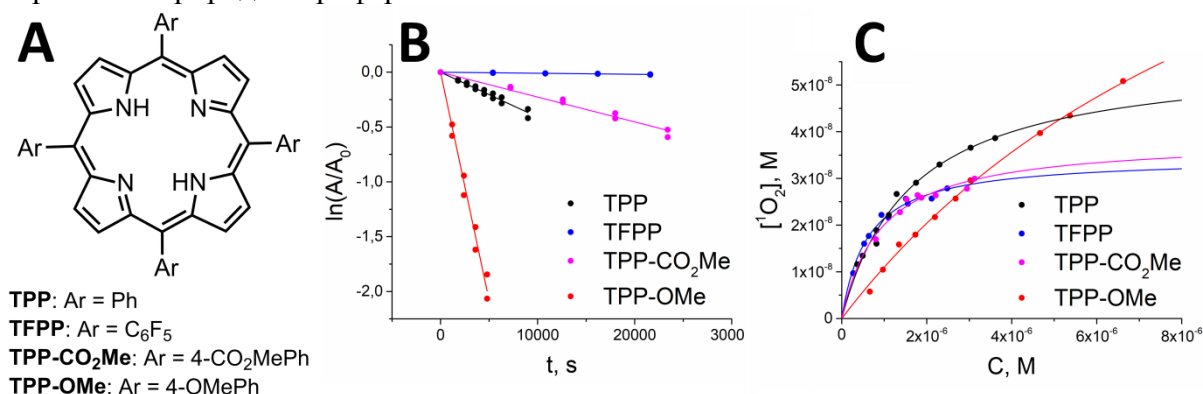


Рисунок 1. А – используемые в работе порфирины; В – кинетика фотодеградации порфиринов; С – зависимость концентрации  $^1\text{O}_2$  от концентрации фотосенсибилизатора.

Использование 9,10-дифенилантрацена (DPA) в качестве селективной ловушки синглетного кислорода позволило установить взаимосвязь стационарной концентрации  $^1\text{O}_2$  и концентрации порфирина. С использованием квазистационарного приближения формальной кинетики было выведено выражение для определения концентрации синглетного кислорода в растворе, достоверно описывающее полученные данные.

Таким образом, предложенный подход предоставляет возможность комплексной оценки потенциальной применимости фотосенсибилизаторов на основе порфиринов в органическом фотокатализе.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00542.

### Литература

1. Pibiri, I. et al. *ChemPhotoChem*. **2018**, 2, 535-547.
2. Rodrigo, S. et al. *Beilstein J. Org. Chem.* **2020**, 16, 917-955.
3. Bonnett, R. et al. *Tetrahedron*. **2001**, 57, 9513-9457.

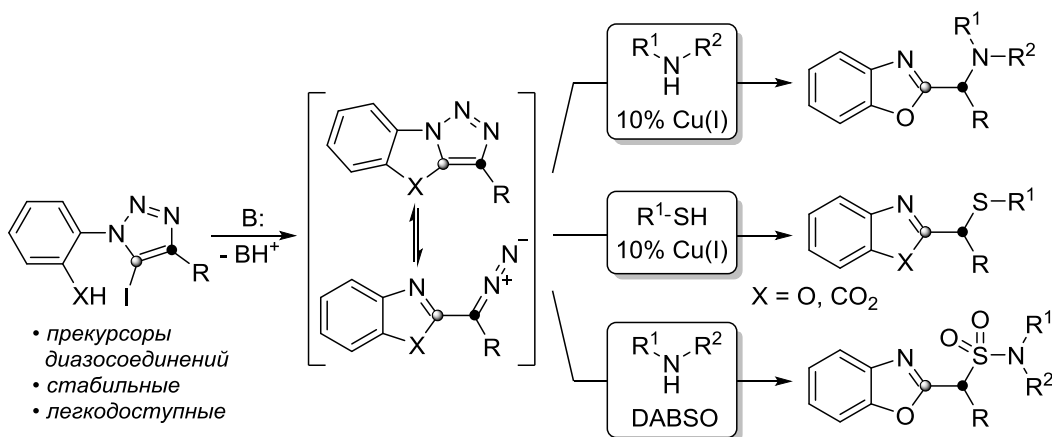
## КАСКАДНЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ 1,2,3-ТРИАЗОЛОВ КАК ЭФФЕКТИВНЫЙ ИНСТРУМЕНТ В СИНТЕЗЕ АЗАГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

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

МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет  
119991 Россия, Москва, ул. Ленинские горы, 1/3, e-mail: [yuri-chem@mail.ru](mailto:yuri-chem@mail.ru)

Одним из актуальных направлений развития химии 1,2,3-триазолов является их использование в качестве удобных предшественников таутомерных диазоиминов. Данные реагенты весьма востребованы в синтезе разнообразных структур, однако круг подходящих субстратов остаётся достаточно узким. Наиболее активно в этой области исследуются *N*-сульфонилтриазолы и триазоло[1,5-*a*]пиридины [1].

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



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-73-10043).

### Литература

1. Akter M., Rupa K., Anbarasan P. *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 13108-13205.
2. (a) Kotovshchikov Y. N., Latyshev G. V., Navasardyan M. A., Erzunov D. A., Beletskaya I. P., Lukashov N. V. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 4467-4470; (b) Kotovshchikov Y. N., Latyshev G. V., Kirillova E. A., Moskalenko U. D., Lukashov N. V., Beletskaya I. P. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 9015-9028; (c) Gevondian A. G., Kotovshchikov Y. N., Latyshev G. V., Lukashov N. V., Beletskaya I. P. *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 5639-5650; (d) Kotovshchikov Y. N., Sultanov R. H., Latyshev G. V., Lukashov N. V., Beletskaya I. P. *Org. Biomol. Chem.* **2022**, *20*, 5764-5770.
3. Voloshkin V. A., Kotovshchikov Y. N., Latyshev G. V., Lukashov N. V., Beletskaya I. P. *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 7064-7075.

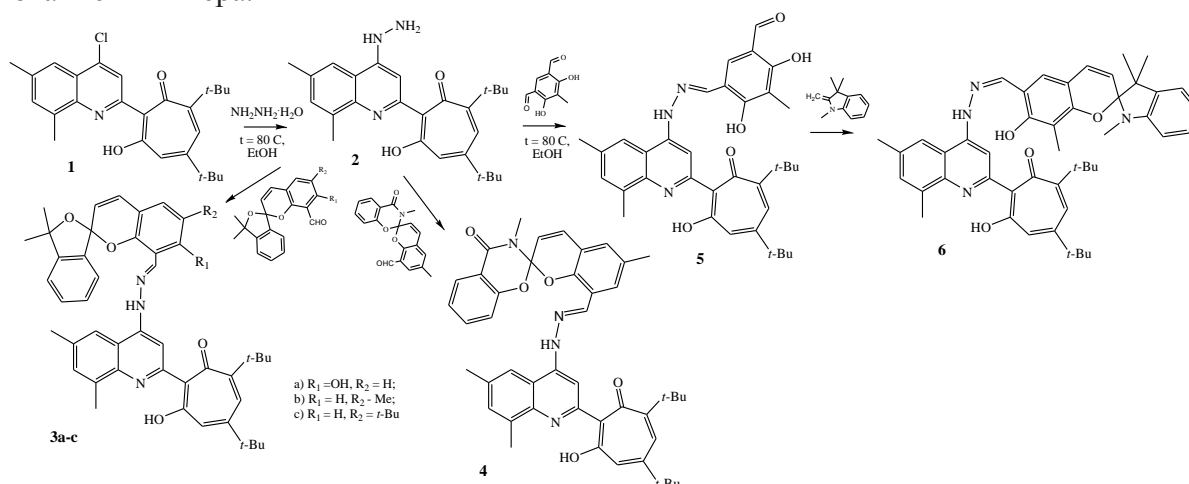
## НОВЫЕ ГИБРИДНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ФОТОХРОМНЫХ ОБЪЕКТОВ И 2-ХИНОЛИН-2-ИЛ-1,3-ТРОПОЛОНА

Т.А. Красникова, Ю.А. Саяпин, И.В. Ожогин, А.Д. Пугачев, А.А. Зантман, А.О. Буланов,  
И.О. Тупаева, Е.А. Гусаков, В.И. Минкин

Южный федеральный университет, НИИ физической и органической химии, пр. Стачки 194/2,  
Ростов-на-Дону, 344090, e-mail: [krasnikovachem@gmail.com](mailto:krasnikovachem@gmail.com)

Направленное получение молекулярных тандемов на основе фотохромных и биоактивных соединений – актуальное и инновационное направление для получения новых препаратов с широким спектром лечебно-диагностического действия в концепции тераностики и фотофармакологии. В нашей работе в качестве сигнально-диагностической составляющей выступают фотохромные соединения индолинового, бензоксазинонового и оксоинданового рядов – перспективные и широко изучаемые классы органических фотохромов, а в качестве биоактивного scaффолда – 2-хинолин-2-ил-1,3-трополоновый остов. Широкий спектр фармакологической активности алкалоидов трополонового ряда является предметом интенсивных исследований медицинской химии. Некоторые производные 1,3-трополонов проявляют высокую цитотоксическую активность на клеточные линии рака [1, 2].

В результате функционализации 1,3-трополона **1** по реакции нуклеофильного замещения с гидразин-гидратом был синтезирован гидразин **2**. Целевые соединения **3a-c** и **4** получены конденсацией гидразина **2** с формилзамещенными спиропиранами оксоинданового и бензоксазинонового ряда. Хотя взаимодействие гидразина **2** с формилзамещенным спироиндолинохроменом не приводило к целевому продукту **6**, гибридный спиропиран **6** был получен по двухстадийной реакции, включавшей взаимодействие гидразина **2** с биссалициловым альдегидом и последующую циклоконденсацию промежуточного гидразона **5** с основанием Фишера.



Строение гидразида **2** и гидразонов **3-6** на его основе установлено методами ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии, а также рентгеноструктурного анализа.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФ № 21-73-10300, <https://rscf.ru/project/21-73-10300/>, в Южном федеральном университете.

### Литература

1. Саяпин Ю.А., et al.// Патент РФ № 2702648. Дата приоритета **11.07.2019**.
2. Минкин В.И., et al.// Патент РФ № 2741311. Дата приоритета **17.07.2020**.

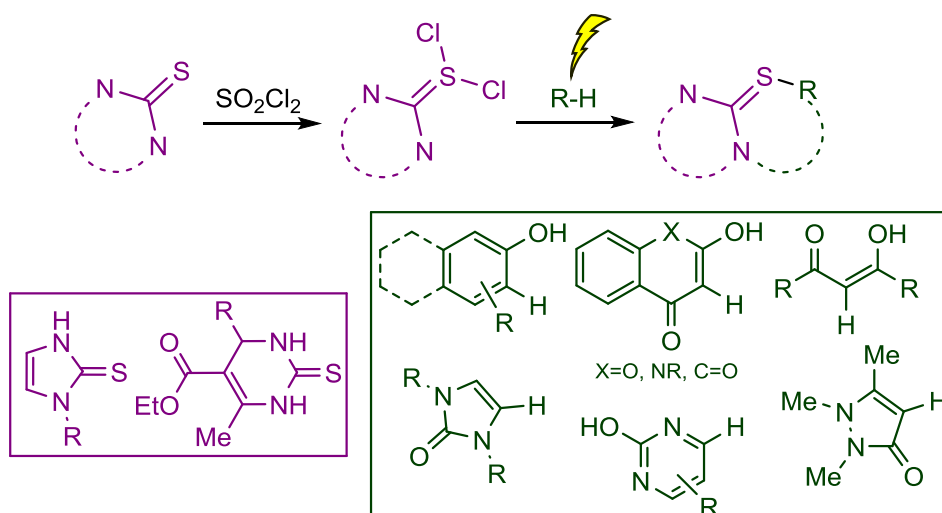
## СУЛЬФЕНИЛИРОВАНИЕ АКТИВИРОВАННЫХ АЛКЕНОВ ПРОИЗВОДНЫМИ ГИПЕРВАЛЕНТНОЙ СЕРЫ

Е.А. Кузнецова<sup>a</sup>, Р.Р. Рысаева<sup>b</sup>, А.В. Смолобочкин<sup>a</sup>, А.С. Газизов<sup>a</sup>, А.Р. Бурилов<sup>a</sup>,  
М.А. Пудовик<sup>a</sup>

<sup>aИнститут органической и физической химии им. А. Е. Арбузова  
ФИЦ Казанский научный центр РАН, 420029, Казань, Академика Арбузова, 8, Россия,  
e-mail: [lizaveta1406@icloud.com](mailto:lizaveta1406@icloud.com)</sup>

<sup>bКазанский (Приволжский) федеральный университет, 420008, Казань,  
ул. Кремлевская, 18, корп. 1, Россия</sup>

Сульфураны – это интересный класс гипервалентных соединений на основе серы, которые обладают трехцентровой четырехэлектронной связью. Реакционная способность сульфуранов по отношению к двойной углерод-углеродной связи изучена мало. В настоящей работе собраны результаты наших исследований, направленных на применение дигалогенсульфуранов для тиолирования олефиновой связи С-Н. Предлагаемый метод подходит для широкого круга субстратов, включая электронно-насыщенные арены, 5- и 6-членные азотсодержащие гетероциклы, нафтохиноны и 1,3-дикарбонильные соединения.



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-7320020)

## СИНТЕЗ ФОТОРАСЩЕПЛЯЕМЫХ ПРОТИВООПУХОЛЕВЫХ КОНЬЮГАТОВ НА ОСНОВЕ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРА BODIPY И АНАЛОГА ДУОКАРМИЦИНА

Н.С. Кузьмина, В.Ф. Отвагин, А.В. Нючев, А.Ю. Федоров

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, д.23, Нижний Новгород, 603022, Россия,  
e-mail: [kuzmina.ns2014@gmail.com](mailto:kuzmina.ns2014@gmail.com)

Один из основных недостатков противоопухолевой терапии – системная токсичность применяемых препаратов. Для решения указанной проблемы в данной работе предложена новая про-пролекарственная форма **1** аналога цитостатика дуокармицина (*seco*-СВ1) (рис. 1). Высвобождение пролекарственной формы цитостатика будет происходить под действием света красной области видимого спектра за счет разрыва связи в *мезо*-метильном положении конъюгата **1** фотосенсибилизатора BODIPY и *seco*-СВ1 **2** [1]. При этом в условиях живого организма будет происходить циклизация Винштейна, что обеспечит увеличение активности цитостатика примерно в 10000-100000 раз по сравнению с про-пролекарственной формой **1** [2]. Сочетание в составе фоторасщепляемого конъюгата **1** фотосенсибилизатора и цитостатика позволит реализовать одновременно и фотодинамическую терапию, и химиотерапию.

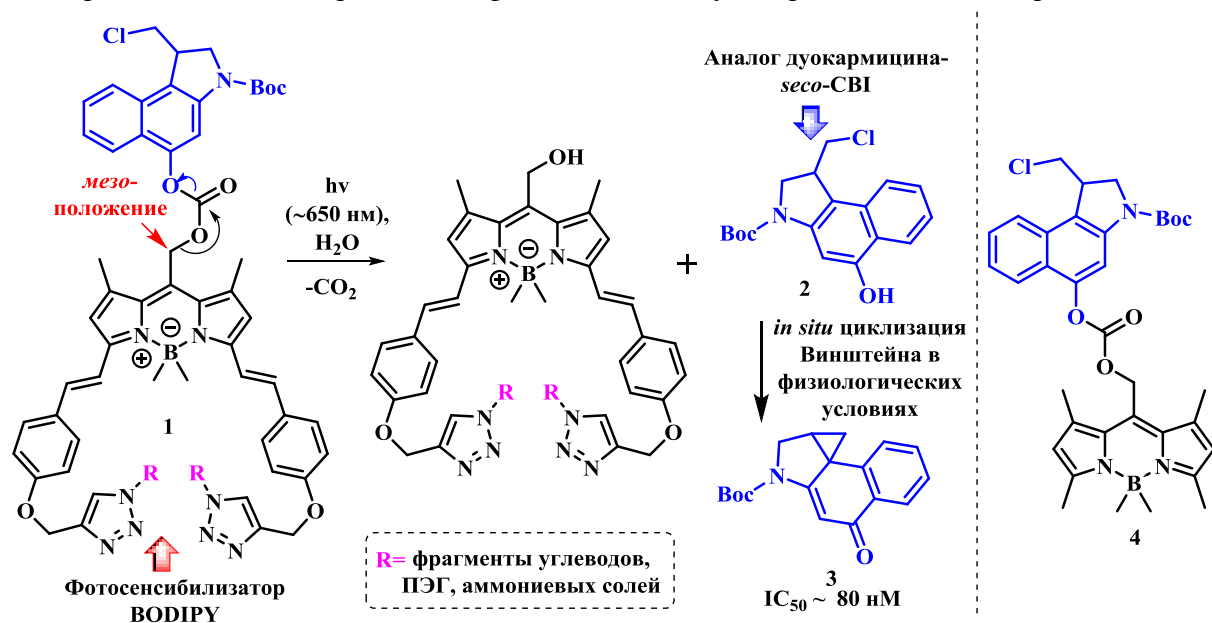


Рисунок 1. Фоторасщепляемые конъюгаты **1** и **4**

Предложены различные подходы к синтезу фоторасщепляемых конъюгатов **1**, для модельного соединения **4** методом ВЭЖХ показана возможность высвобождения цитостатика *seco*-СВ1 **2**.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ (проект № 21-73-10230).

### Литература

1. Slanina, T. Shrestha, P. *Chem. Soc. J.* **2017**, 139, 15168-15175.
2. Boger, D.L. *J. Am. Chem. Soc. J.* **1997**, 119, 4977-4986.

## ЛИПОФИЛЬНЫЕ КОМПОНЕНТЫ БИОАКТИВНОГО ГЕКСАНОВОГО ЭКСТРАКТА РОДОДЕНДРОНА АДАМСА

Т.П. Кукина<sup>а)</sup>, И.А. Елшин<sup>а), б)</sup>, О.И.Сальникова<sup>а)</sup>, Д.Н. Щербаков<sup>а), в), г)</sup>

<sup>а)</sup> Новосибирский институт органической химии СО РАН им. Н.Н. Ворожцова,  
пр. Акад. Лаврентьева, 9, г. Новосибирск, 630090, Россия

<sup>б)</sup> Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1, г. Новосибирск, 630090, Россия

<sup>в)</sup> Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, г. Барнаул, 656049, Россия

<sup>г)</sup> ФБУН ГНЦ ВБ «Вектор» Роспотребнадзора, НСО, р.п. Кольцово, 630559, Россия

Лекарственные растения, повышающие умственную и физическую работоспособность, дающие энергию, но с минимумом побочных эффектов и привыкания все больше и больше пользуются спросом. К одному из таких растений и относится рододендрон Адамса *Rhododendron adamsii* Rehd.[1,2]. Исследуя экстракт, полученный СО<sub>2</sub>-экстракцией с добавлением этанола, авторы работы [3] идентифицировали более 50 компонентов. Работа [4] подробно описывает динамику накопления биоактивных метаболитов в *Rh. adamsii* на разных этапах вегетации. Авторы идентифицировали более 170 компонентов экстрактов сырья метанолом, водой и водным метанолом. Мы сосредоточили своё внимание на малополярных метаболитах, изучив состав и активность в тесте ингибирования основной протеазы (3CLpro)SARS-CoV-2. Ранее липофильные экстракты практически не изучались. Подробно исследованы лишь компоненты эфирных масел [5] и кислоты [6-7]. В кислой части идентифицировано 33 алифатических компонента, а также урсоловая и олеаноловая тритерпеновые кислоты. Нами изучен состав липофильных компонентов *Rh. adamsii* Rehd. Кислые и нейтральные компоненты идентифицировали при помощи газо-жидкостной хроматографии с масс-спектрометрической детекцией. В качестве экстрагента сырья использован гексан, т.к. полученные с помощью его экстракты наименее токсичны. В результате сравнением с базами данных идентифицированы тритерпеновые, фенолкарбоновые и алифатические кислоты с длиной цепи от 8 до 30 атомов углерода, включая насыщенные, ненасыщенные и двухосновные кислоты. Идентифицировано более 100 терпеновых и алифатических компонентов неомыляемого остатка и более 120 составляющих кислых фракций. Тестирование биоактивности проведено для цельного экстракта и продуктов его фракционирования.

Исследование выполнено в рамках научного проекта РФФИ № 20-54-44016.

### Литература

1. Дикорастущие полезные растения флоры Монгольской Народной Республики. Л. - 1985. - 236 с.
2. Растительные ресурсы России. Т.2. Отв. Ред. А.Л. Буданцев. СПб., М.: Товарищество научных изданий КМК, 2009. 513с.
3. Razgonova, M., Zakharenko, A., Ercisli, S., et al. *Molecules*. **2020**, 25, 3774.
4. Olennikov, D.N., Nikolaev, V.M., Chirikova N.K. *Antioxidants*. **2021**. 10, 6, 863
5. Rogachev, A.D., Fomenko V.V., Sal'nikova O.I., Pokrovskii L.M., Salakhutdinov N.F. *Chem. Nat. Comp.* **2006**. 42, 4, 426-430.
6. Рогачев, А.Д., Морозов, С.В., Вялков, А.И., Фоменко, В.В., Салахутдинов, Н.Ф. *ХВИУР*. **2007**.15, 5, 575-579.
7. Рогачев А.Д., Комарова Н.И., Морозов С.В., Фоменко В.В., Салахутдинов Н.Ф. *ХВИУР*. **2007**.15, 5, 571-574.

## ГИДРОПЕРЕРАБОТКА ЛИПИДОВ В НОРМАЛЬНЫЕ И ИЗОМЕРИЗОВАННЫЕ АЛКАНЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕСУЛЬФИДИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ Ni, Mo, Cu И W.

Р.Г. Кукушкин, К.С. Ковалевская, О.О. Заикина, В.О. Родина, В.А. Яковлев

*Институт катализа СО РАН им. Г.К. Борескова, пр-т Академика Лаврентьева 5,  
Новосибирск, Россия, 630090, e-mail: [roman@catalysis.ru](mailto:roman@catalysis.ru)*

Для получения биотоплив из растительных липидов и их производных можно использовать процесс гидродеоксигенации, который позволяет получать нормальные алканы. Однако ряд особенностей нормальных алканов ограничивает их использование в качестве топлива [1]. Для получения биотоплив с низкотемпературными характеристиками близкими к характеристикам традиционных видов моторных топлив целесообразно подвергать гидроизомеризации нормальные алканы, полученные на стадии гидродеоксигенации.

В данной работе рассмотрено влияние различных модификаторов активного компонента катализаторов на основе Ni на их активность в процессе гидродеоксигенации и одностадийном процессе гидродеоксигенации и гидроизомеризации жирных кислоты и их производных. Также в работе показано влияние носителя ( $Al_2O_3$  и цеолиты) на выход нормальных и изомеризованных алканов. Исследование активности никелевых катализаторов проводили в реакторе проточного типа (при  $T = 300$  °C,  $P_{\text{водорода}} = 0,25$  МПа, нагрузка =  $3 \text{ ч}^{-1}$ ). Ряд экспериментов был проведён в реакторе периодического действия при  $350$  °C и начальном давлении водорода  $6,0$  МПа. Исследование образцов показало, что модифицирование катализаторов на основе Ni медью приводит к снижению конверсии эфиров и выхода метана, являющегося нежелательным продуктом [2]. Модифицирование молибденом и вольфрамом катализаторов на основе никеля, нанесённых на  $Al_2O_3$ , приводит к увеличению конверсии липидов, а также к увеличению соотношения селективностей образования алканов C16/C15 при конверсии метилового эфира пальмитиновой кислоты (модельное соединение). В целом увеличение конверсии, а также выхода алканов с большей длиной цепи может быть связано с увеличением содержания в поверхностном слое молибдена и вольфрама со степенями окисления  $Mo^{6+}$ ,  $Mo^{4+}$  и  $W^{6+}$  соответственно [3], [4]. Переход от оксида алюминия к цеолитам различной типологии (MFI, MTT, MOR, BEA) закономерно позволил расширить перечень возможных целевых продуктов, получаемых из растительных липидов. Катализаторы на основе Ni-Mo активного компонента, нанесённые на цеолиты (ZSM-23, ZSM-5, Y, морденит, бета) демонстрируют высокую активность в процессе гидрообработки смеси жирных кислот ( $T = 350$  °C) с образованием нормальных и изомеризованных алканов, а также ароматических соединений. Для дальнейших исследований был выбран образец Ni-Mo/ZSM-23.

Работа выполнена при финансовой поддержке ЦНТИ «Водород как основа низкоуглеродной экономики».

### Литература

1. Yeletsky, P.M., *Fuel*, **2020**, 278, 118255.
2. Кукушкин Р.Г., *Катализ в промышленности*, **2019**, 19(1), 40-49.
3. Kukushkin R.G., *Applied Catalysis B: Environmental*, **2015**, 163, 531-538.
4. Kukushkin R.G., *Chemical Engineering Journal*, **2020**, 396, 125202:1-8.



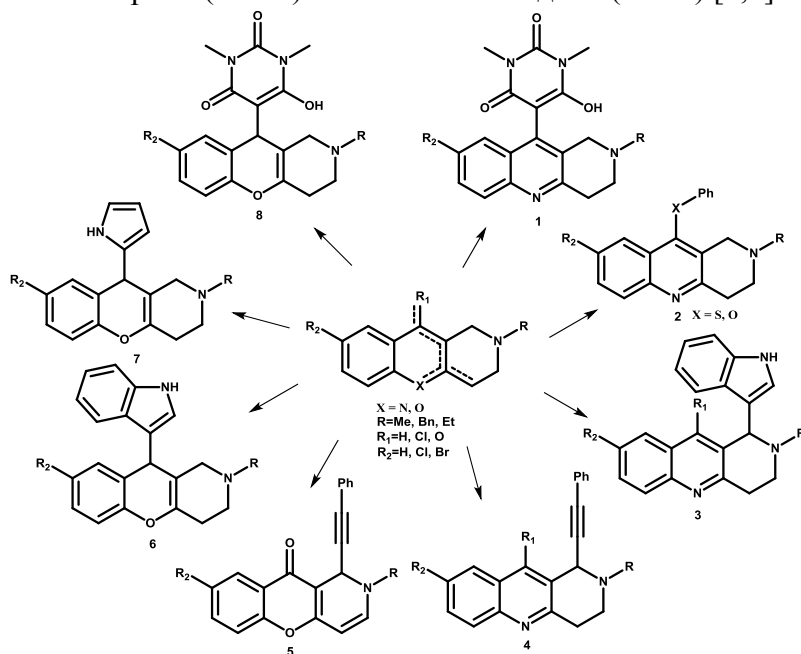
## ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ХРОМЕНО[3,2-с]ПИРИДИНОВ И БЕНЗО[*b*][1,6]НАФТИРИДИНОВ, ОЦЕНКА ИХ ПОТЕНЦИАЛА В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРОВ MAO

Л.Н. Куликова

Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы, ул. Миклухо-Маклая, д.6, г.  
Москва, 117198, Россия, e-mail: [mail@lnkulikova.ru](mailto:mail@lnkulikova.ru)

Синтез новых производных аза- и оксагетероциклов, таких как хроменопиридины и бензонафтиридины является перспективным благодаря различному спектру биологической активности данных гетероциклических соединений и широкому использованию их в фармацевтической химии.

Нами были получены различные производные тетрагидрохромено[3,2-с]пиридинов и тетрагидробензо[*b*][1,6]нафтиридинов. Функционализация, в основном, 1- и 10- положения в хроменопиридинах и бензонафтиридинах позволяет получать новые соединения, содержащие разнообразные фармакофорные группы. Полученные производные продемонстрировали потенциал для дизайна многоцелевых лигандов в лечении нейродегенеративных заболеваний, а именно болезни Альцгеймера или Паркинсона, в качестве ингибиторов ацетилхолинэстеразы (AChE) и бутирилхолинэстеразы (BChE) и моноаминоксидазы (MAO) [1,2].



### Литература

1. Kulikova L.N., Raesi G.R., Levickaya D.D., Purgatorio R., La Spada G., Catto M., Altomare C.D., Voskressensky L.G. Synthesis of novel benzo[*b*][1,6]naphthyridine derivatives and investigation of the potential thereof as scaffolds of MAO inhibitors. *Mol.* **2023**, 28, 1662.
2. Kulikova L.N, Purgatorio R, Beloglazkin A.A, Tafeenko V.A, Reza R.G, Levickaya D.D, Sblano S, Boccarelli A, de Candia M, Catto M, Voskressensky LG. Chemical and Biological Evaluation of Novel 1 H-Chromeno[3, 2-c]pyridine Derivatives as MAO Inhibitors Endowed with Potential Anticancer Activity. *International Journal of Molecular Sciences.* **2023**, 24, 7724.

## РЕАКЦИЯ ЧАНА-ЛАМА В СИНТЕЗЕ N- АРИЛПРОИЗВОДНЫХ АДАМАНТАНСОДЕРЖАЩИХ АМИНОВ, ЛИНЕЙНЫХ ДИАМИНОВ И ОКСАДИАМИНОВ

Д.С. Кулюхина, А.С. Малышева, А.А. Якушев, А.Д. Аверин, И.П. Белецкая

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Химический факультет, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 3, 119991, Москва, Россия,  
e-mail: [kuliukhinadaria03@gmail.com](mailto:kuliukhinadaria03@gmail.com)

Одним из ключевых процессов в синтезе разнообразных биологически активных соединений, а также молекулярных сенсоров, является образование связи  $C(sp^2)-N$ . Аминирование арилборных кислот, катализируемое солями  $Cu(II)$  по Чану-Ламу хорошо зарекомендовало себя в создании такой связи наряду с хорошо изученным  $Pd(0)$ -катализируемым аминированием арилгалогенидов (реакция Бухвальда-Хартвига) [1]. Ранее нами были подробно исследованы  $Pd(0)$ - и  $Cu(I)$ -катализируемые реакции в синтезе  $N,N'$ -ди(гетеро)арильных производных различных диаминов, оксадиаминов и полиаминов, интересных с точки зрения их координации катионов металлов и возможности их применения в качестве флуоресцентных детекторов. В настоящем исследовании мы сосредоточились на применении реакции Чана-Лама для синтеза различных  $N,N'$ -диарилпроизводных диаминов и оксадиаминов, поскольку данная реакция характеризуется рядом преимуществ, таких как проведение реакции при комнатной температуре, с использованием дешевой соли  $Cu(II)$ , отсутствие дорогостоящих лигандов, а также достаточно короткое время протекания реакции. Были подобраны оптимальные условия синтеза: ДБУ в соответствующем избытке (3-4 экв.) вместе с определенным избытком (2.5-4 экв.) *n*-толилборной кислоты, MeCN в качестве растворителя. Данная реакция была использована и для N-арилрования адамантансодержащих аминов и диаминов различными борными кислотами. (Схема 2).

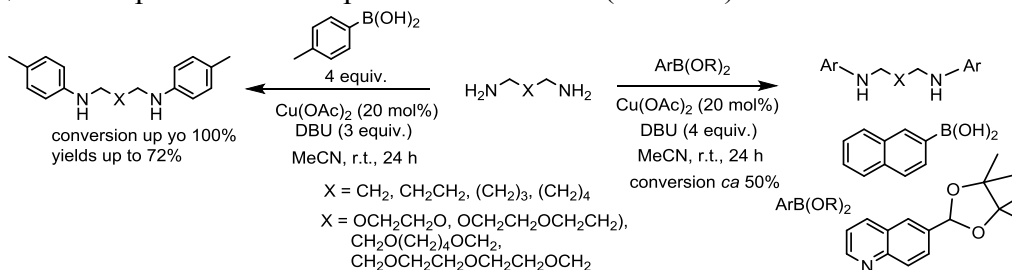


Схема 1. Синтез  $N,N'$ -диарилпроизводных диаминов и оксадиаминов

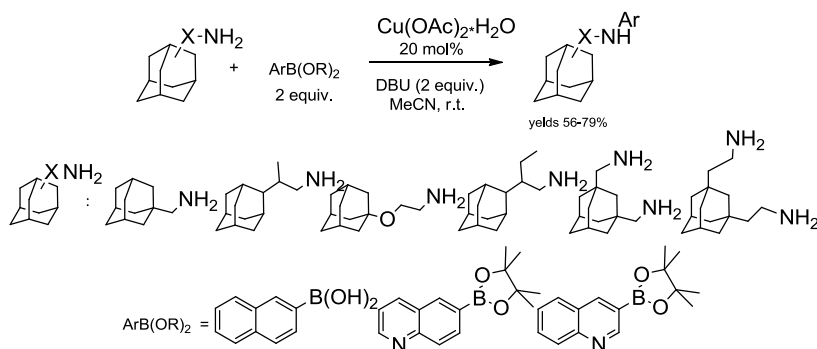


Схема 2. Синтез N-арилпроизводных адамантансодержащих аминов.

### Литература

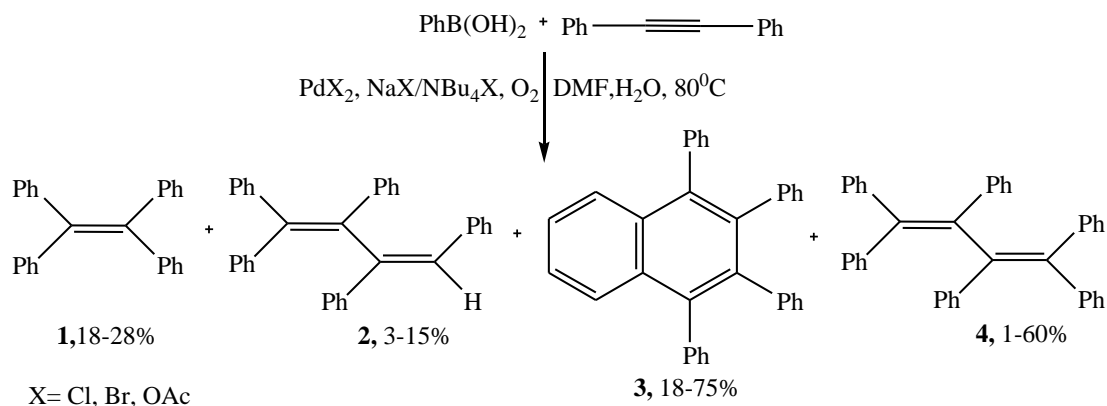
1. Beletskaya, I.P.; Averin, A.D. // *Russ. Chem. Rev.*, 2021, 90, 1359.

## ПРИРОДА АКТИВНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ В ОБРАЗОВАНИИ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ ПРОДУКТОВ СОЧЕТАНИЯ АЛКИНОВ С АРИЛБОРНЫМИ КИСЛОТАМИ

А.А. Курохтина, Е.В. Ларина, Н.А. Лагода, А.Ф. Шмидт

*Иркутский государственный университет, химический факультет, ул. К. Маркса, д.1,  
Иркутск, 664003, Россия, e-mail: [kurokhtina@chem.isu.ru](mailto:kurokhtina@chem.isu.ru)*

Катализируемое соединениями палладия арилирование моно- и дизамещенных алкинов арилборными кислотами с образованием, соответственно, ди- и тризамещенных алкенов известно как реакция гидроарилрования [1]. В то же время показано, что в реакционных системах такого типа при использовании дизамещенных алкинов возможно образование тетразамещенных алкенов в результате тандемной реакции арилирования (через стадию карбопалладирования) и кросс-сочетания (через стадию трансметаллирования) [2]. Нами показано, что при использовании простой каталитической системы на основе соли Pd(II) без применения добавок стабилизирующих органических лигандов при использовании кислорода в качестве окислителя в реакционной системе «арилборная кислота – дизамещенный алкин» наряду с реакцией гидроарилрования, приводящей к образованию продукта типа **2**, может протекать тандемное арилирование/кросс-сочетание с образованием продуктов типа **1** и **4**, а также тандемное арилирование/С-Н активация с образованием тетраарилнафталина **3**. При этом варьирование природы и концентрации добавки солей щелочных металлов или тетраалкиламмония позволяет принципиально изменять селективность по продуктам кросс-сочетания или С-Н активации. Полученные результаты указывают на участие добавляемых солей в процессах превращения активного палладиевого катализатора.



Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 23-23-00035.

### Литература

1. Xu, X., Chen, J., Gao, W., Wu, H., Ding, J, Su, W. *Tetrahedron*. **2010**, 66, 2433-2438.
2. Zhou, C., Larock, R. C. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 3184-3191.

## ДИЗАЙН РЕЗИСТИВНОГО СЕНСОРА НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Е.А. Курцевич, Д.А. Коголев, М.И. Фаткуллин, П.С. Постников

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», пр. Ленина, д.30, Томск, 634050, Россия, e-mail: [katyacha95@mail.ru](mailto:katyacha95@mail.ru)

Функциональная переработка полимеров – основополагающий путь создания «умных» материалов [1]. Благодаря своим технологическим свойствам, полиэтилентерефталат (ПЭТ) используется при изготовлении различных материалов и изделий. В своей структуре ПЭТ имеет звенья терефталевой кислоты, являющейся структурным элементом одного из наиболее распространенных классов металл-органических каркасов (МОК). К примеру, к таким МОК относятся Ni-BDC. МОК могут быть использованы как источник для получения резистивных материалов в процессе карбонизации [2].

В данной работе использовался метод лазерной карбонизации Ni-BDC на поверхности ПЭТ для получения проводящих материалов для применения в качестве резистивного сенсора.

Схема карбонизации Ni-BDC представлена на рис. 1.

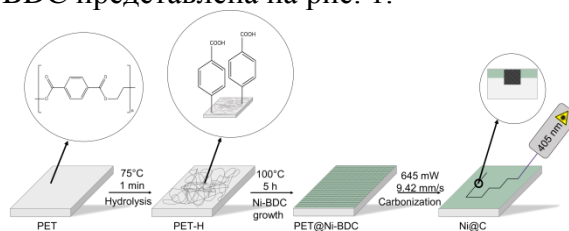


Рис. 1. Принципиальная схема карбонизации Ni-BDC на поверхности ПЭТ

Фотография полученного материала, изображения сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и результаты испытания резистивного сенсора на прочность при сгибании представлены на рис. 2.

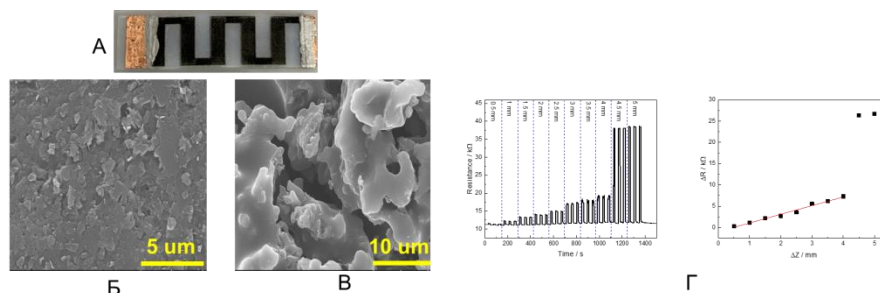


Рис. 2. Изображение материала после карбонизации лазером (А), СЭМ изображения PET@Ni-BDC (Б) и Ni@C (В), испытания датчика деформации на долговечность (Г)

Таким образом, полученный материал может быть использован в качестве резистивного сенсора (угол изгиба  $2.04 \pm 0.10$  кОм/мм).

Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки России, Соглашение №075-15-2022-244 от 15.04.2022.

### Литература

1. Guselnikova, O. A. et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2023**.
2. Postnikov, P. S. et al. *J. Mat. Chem. A.*, **2023**, *11*, 1108-1115.

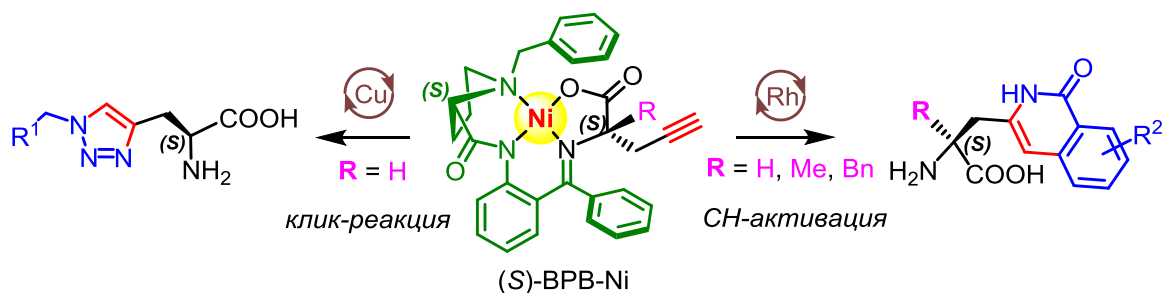
## КАТАЛИТИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ТРОЙНОЙ СВЯЗИ В ХИРАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСАХ Ni(II) С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ ЭНАНТИОМЕРНО ЧИСТЫХ АМИНОКИСЛОТ НЕБЕЛКОВОГО СТРОЕНИЯ

В.А. Ларионов, М.А. Арсенов, Д.А. Логинов, В.И. Малеев, Ю.Н. Белоконь

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской Академии Наук (ИНЭОС РАН), ул. Вавилова, д. 28, Москва, 119334, Россия, e-mail: [larionov@ineos.ac.ru](mailto:larionov@ineos.ac.ru)*

На сегодняшний день синтетические небелковые (или неприродные) аминокислоты (АК) вызывают значительный интерес в биохимии и фармацевтической промышленности. Их очень часто используют при разработке новых лекарственных препаратов (в частности, антибиотиков), для модификации структуры пептидов и белков с целью улучшения фармакофорных свойств и стабильности.

Недавно мы разработали практически полезные методы для асимметричного синтеза труднодоступных АК комплексного строения [1-3]. С помощью каталитической модификации тройной связи в хиральных комплексах никеля(II) с пропаргильным фрагментом (*S*)-BPB-Ni удалось синтезировать важные классы АК, некоторые из которых были получены впервые (Схема). В частности, были синтезированы энантиомерно чистые небелковые  $\alpha$ -АК (*ee* >99%), содержащие триазольные и изохинолоновые кольца.



### Литература

1. Larionov, V.A.; Adonts, H.V.; Gugkaeva, Z.T.; Smol'yakov, A.F.; Saghyan, A.S.; Miftakhov, M.S.; Kuznetsova, S.A.; Maleev, V.I.; Belokon, Y.N. *ChemistrySelect* **2018**, *3*, 3107-3110.
2. Larionov, V.A.; Stashneva, A.R.; Titov, A.A.; Lisov, A.A.; Medvedev, M.G.; Smol'yakov, A.F.; Tsedilin, A.M.; Shubina, E.S.; Maleev, V.I. *J. Catal.* **2020**, *390*, 37-45.
3. Arsenov, M.A.; Stoletova, N.V.; Savel'yeva, T.F.; Smol'yakov, A.F.; Maleev, V.I.; Loginov, D.A.; Larionov, V.A. *Org. Biomol. Chem.* **2022**, *20*, 9385-9391.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 20-13-00155-П.

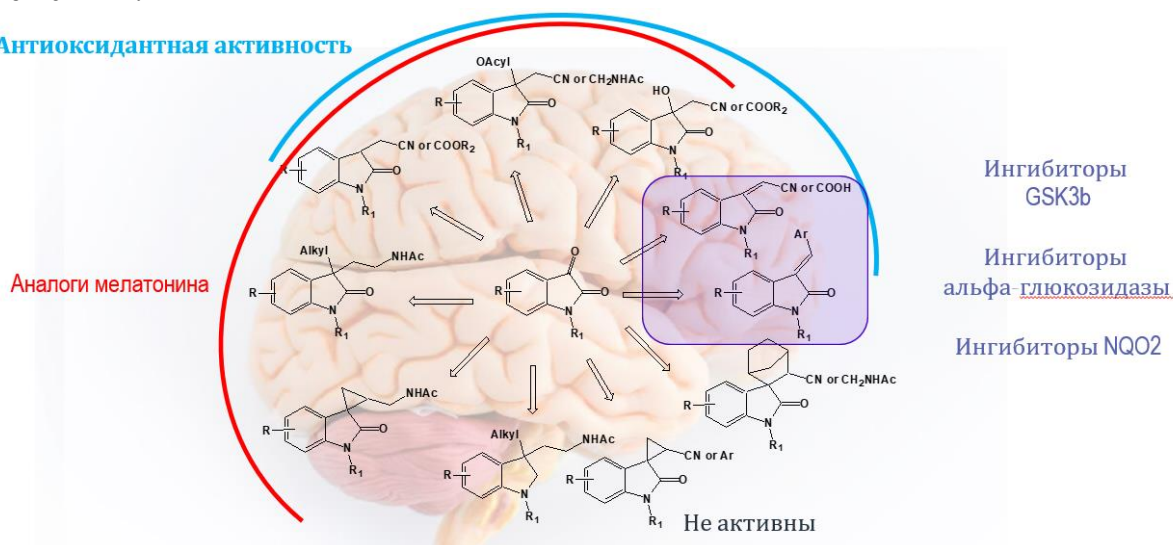
## ИНДОЛИН-2-ОНЫ КАК ПРИВИЛЕГИРОВАННЫЕ СТРУКТУРЫ ДЛЯ КОНСТРУИРОВАНИЯ НОВЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Н.А. Лозинская<sup>а)</sup>, Е.Н. Безсонова<sup>а)</sup>, М.А. Салыкина<sup>а)</sup>, А.М. Ефремов<sup>а)</sup>, Д.Р. Базанов<sup>а)</sup>  
Д.А. Бабков<sup>б)</sup>, В.Г. Клочков<sup>б)</sup>, О.В. Безнос<sup>в)</sup>, С.Е. Сосонюк<sup>а)</sup>

- <sup>а)</sup> ФБОУ ВО Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, ул. Ленинские горы, ГСП-1, Москва, 119234, Россия, e-mail: [natalylozinskaya@mail.ru](mailto:natalylozinskaya@mail.ru)  
<sup>б)</sup> ФБОУ ВО Волгоградский государственный медицинский университет Минздрава России, площадь Павших Борцов, д. 1, Волгоград 40013, Россия.  
<sup>в)</sup> ФГБУ НМИЦ глазных болезней им. Гельмгольца, ул. Садовая-Черногрозская, 14/19, Москва, 105062, Россия

Благодаря относительной легкости синтеза производных оксиндола и их выраженной биологической активности, оксиндол часто применяется как скаффолд в мишень-ориентированном дизайне новых лекарственных препаратов. Предложен универсальный метод синтеза разнообразно замещенных производных оксиндола. Показано, что производные 2-оксиндола могут выступать как аналоги мелатонина [1] и проявляют антитромботическую[2], противораковую[3], антидиабетическую[4,5], антиоксидантную активности, а также могут быть использованы в терапии глазных болезней таких как глаукома, увеит и ретинопатия недоношенных.

### Антиоксидантная активность



### Литература

1. Volkova, M. S. *Molecules*, **2022**, 27, 21, 7462.
2. Babkov, D. A. *Bioorg. and Med. Chem. Lett.*, **2023**, 87, 129283.
3. Lozinskaya, N. A. *Molecules*, **2023**, 28, 3, 1174.
4. Klochkov, V.G. *Bioorg. and Med. Chem. Lett.*, **2022**, 55, 128449.
5. Lozinskaya, N. A. *Bioorg. and Med. Chem.*, **2019**, 27, 9, 1804-1817.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 22-23-20141.

## КОМПОЗИТНЫЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ И $\text{TiO}_2$ ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПОД ИЗЛУЧЕНИЕМ УФ- И ВИДИМОГО ДИАПАЗОНА

М.Н. Люлюкин, М.Е. Морозова, М.И. Соловьева, Д.А. Польских, Д.С. Селищев, Д.В. Козлов

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева 5,  
Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: [lyulyukin@catalysis.ru](mailto:lyulyukin@catalysis.ru)*

Разработка активных и стабильных фотокатализаторов для разложения летучих органических соединений при использовании света видимого диапазона важна для эффективного использования света и защиты окружающей среды. Наиболее распространённый и подходящий для процессов окисления диоксид титана активен только под УФ-излучением, которого сравнительно мало в солнечном свете, а существующие искусственные источники УФ-излучения или дорогие, или попадают под ограничения на использование (например, ртутные лампы). Поэтому постоянно ведутся научные поиски путей по сенсibilизации диоксида титана к видимому свету.

Расширения спектра действия титаноксидных систем обычно добиваются с использованием трёх различающихся подходов: сенсibilизации модифицированием поверхности частицами различных материалов [1]; объёмного модифицирования (допирования, легирования) различными элементами (N, F, S, и др) [2]; создания гетероструктур, объединяющих различные материалы [3]. Создание гетеропереходов между относительно широкозонным  $\text{TiO}_2$  и узкозонными полупроводниками на данный момент считается наиболее выигрышным подходом, поскольку позволяет сочетать положительные качества и при этом нивелировать отрицательные. Последнее время всё больше внимания получают оксосоединения висмута, которые позволяют создавать эффективные композитные структуры с гетеропереходами.

Для проведения исследований процесса окисления был выбран обладающий высокой опасностью для живых организмов бензол, поскольку он является одним из наиболее проблемных среди ароматических молекулярных загрязнителей воздуха: в процессе его фотоокисления на поверхности катализатора образуется большое количество промежуточных продуктов, которые блокируют адсорбцию исходного соединения, что приводит к значительному снижению активности фотокатализатора.

Систематические исследования позволили изучить зависимость активности композитных фотокатализаторов, состоящих из вольфрамата висмута и азот-допированного диоксида титана ( $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2\text{-N}$ ) от их соотношения в композите и от используемого излучения. Изучены спектры действия и рассмотрена кинетика накопления продуктов окисления бензола в статическом реакторе, демонстрирующая взаимосвязь обратимой дезактивации фотокатализатора промежуточными продуктами окисления с общей скоростью процесса полного окисления паров бензола.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00505, <https://rscf.ru/project/23-23-00505/>

### Литература

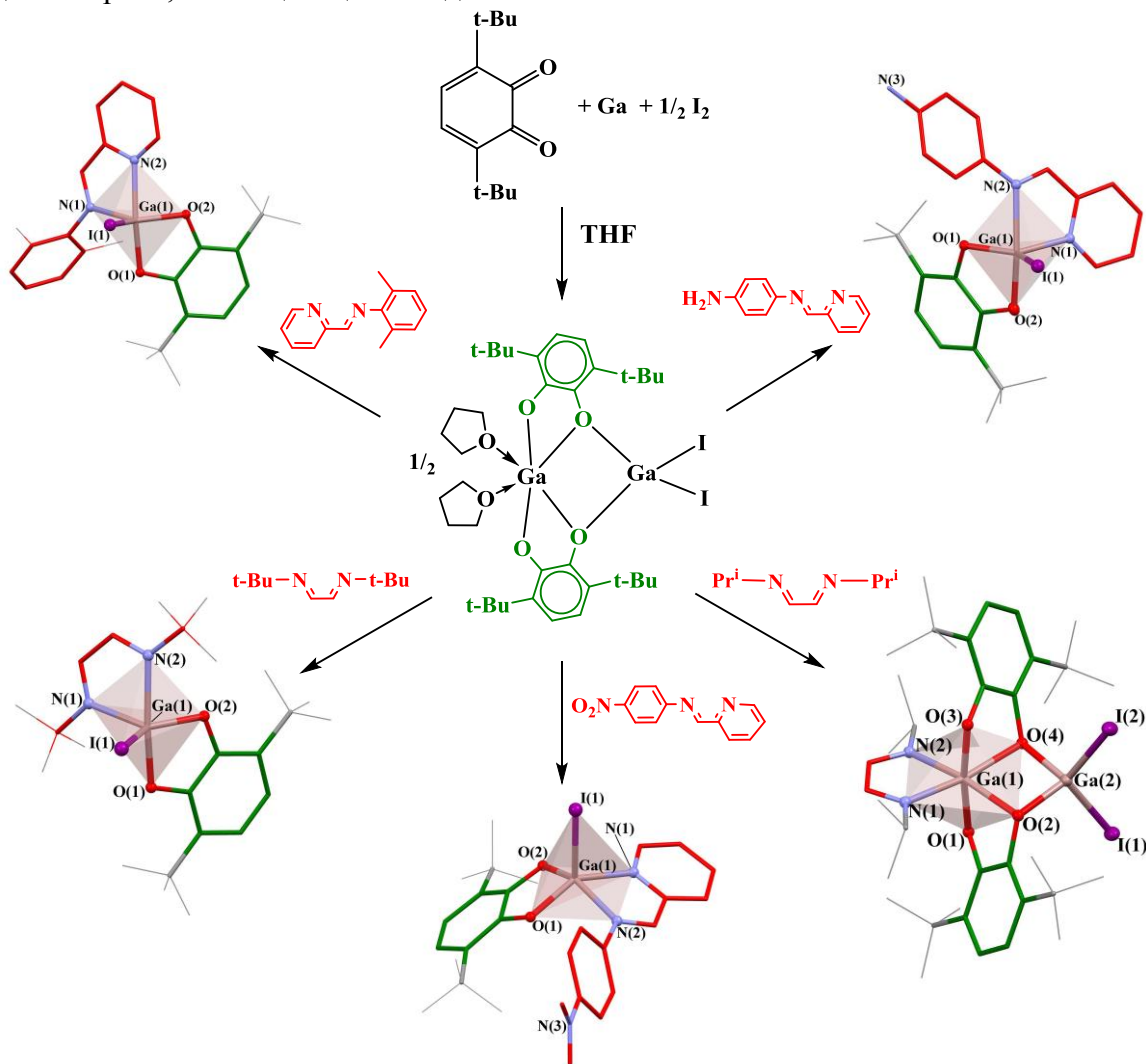
1. Kowalska, E. *Journal of Physical Chemistry C*. **2008**, *112*(4), 1124-1131.
2. Asahi, R. *Science*. **2001**, *293*, 269-271
3. Huang, Y. *Applied Surface Science*. **2017**, *423*, 119-130

## КАТЕХОЛАТЫ ГАЛЛИЯ С ДИИМИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ КАК КОМПЛЕКСЫ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА НА ПРИМЕРЕ ПРОИЗВОДНЫХ НЕПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

А.В. Малеева, А.В. Пискунов

ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, ул. Троицкая, д.49,  
Нижний Новгород, 603137, Россия, e-mail: [arina@iomc.ras.ru](mailto:arina@iomc.ras.ru)

Серия 3,6-ди-трет-бутилкateхoлатов йодида галлия с координированными на металлоцентр азот-содержащими лигандами иминопипридинового и диазадиенового типов получена в рамках развития направления по поиску комплексов с внутримолекулярным межлигандным переносом заряда/электрона, поглощающих в видимой и ближней ИК-областях.



Все полученные соединения выделены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы физико-химическими методами анализа, включая РСА. По данным УФ-спектроскопии все синтезированные комплексы демонстрируют сольватохромную полосу переноса заряда с максимумом в интервале 500-800 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект РФФ № 22-13-00351).



## Cu- и Ni -СОДЕРЖАЩИЕ КОМПОЗИТЫ, НАНОЧАСТИЦЫ Cu И Ni В КАТАЛИТИЧЕСКОМ АМИНИРОВАНИИ АРИЛГАЛОГЕНИДОВ: СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ

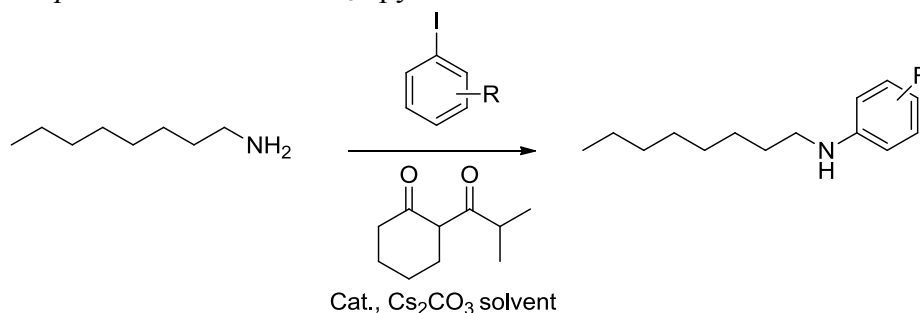
А.С. Малышева, С.А. Малышев, А.Д. Аверин, И.П. Белецкая, О.А. Шляхтин

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет,  
119991, Москва, Ленинские Горы, д. 1, стр.3, e-mail: [annette9513@yandex.ru](mailto:annette9513@yandex.ru)

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

В данной работе проведено исследование возможности использования никель- и медьсодержащих металлооксидных наноконкомпозитов в качестве катализаторов аминирования арилгалогенидов с образованием связи C(sp<sup>2</sup>)-N. Синтез композитных катализаторов проводили с помощью восстановления никелата Nd<sub>1.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>NiO<sub>4</sub> и сложного оксида CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> со структурой шпинели. Никельсодержащие композиты были получены восстановлением никелата Nd<sub>1.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>NiO<sub>4</sub> в токе водорода при 400 и 600 °С (композиты R-Ni-400 и R-Ni-600 соответственно). Медьсодержащие композиты были получены восстановлением шпинели CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (CF) в токе водорода при 250 и 350 °С (композиты CF-250 и CF-350 соответственно).

Проведена серия экспериментов по исследованию аминирования иодбензола и его производных, а также 2-иодпиридина модельным *n*-октиламином с использованием в качестве катализаторов как исходной шпинели, так и металлооксидных наноконкомпозитов. Установлено, что наиболее высокие выходы аминирования (до 80%) наблюдаются в случае наноконкомпозитов CF-250 и CF-350, а в случае никелатов R-Ni-400 и R-Ni-600 выходы варьируются от 40-62%. Показано, что в качестве растворителя могут применяться ДМСО и ДМФА, а в качестве лиганда эффективным является 2-изобутирилциклогексанон. В ходе исследования Cu-катализируемого аминирования изучена зависимость выходов продуктов аминирования от положения заместителей в арилиодидах. Показано, что при введении в реакцию *meta*- и *para*-замещенных иодбензолов наибольшие выходы наблюдаются для соединений с метокси-заместителем в *para*-положении и с CF<sub>3</sub> группой в *meta*-положении.



R = H, 3-OMe, 4-OMe, 4-CN, 3-CF<sub>3</sub>, 4-CF<sub>3</sub>, 4-F, 4-Ph, 4-C(O)Ph

### Литература

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

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ СИЛАТРАНОВ И ГЕРМАТРАНОВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ СИЛИКАТЕНА

Ю.В. Матвейчук, Р.Л. Регель, Е.В. Барташевич

Южно-Уральский государственный университет, пр. Ленина, д. 76, Челябинск, 454080, Россия,  
e-mail: [matveichukyv@susu.ru](mailto:matveichukyv@susu.ru)

Проведено моделирование систем «силикатен–атран» для изучения характеристик физической сорбции, как начальной стадии процесса [1] в задачах разработки эффективных иммобилизаторов. Особенности нековалентных взаимодействий органосиликатных групп на поверхности кремнийоксидных материалов изучены на примерах фтор-, винил, хлорметил- и этил-производных сила- и герматранов. Расчёты электронных характеристик проводились на уровне PBE0/rob-DZVP-rev2 с периодическими граничными условиями в CRYSTAL17 и TOPOND. Сравнивались особенности сорбции на чистом и частично гидроксильированном силикатене. В случаях разной начальной ориентации молекулы атрана наибольшая энергия взаимодействия, за счёт формирования большего числа связей, получена при боковой ориентации атранов и расположения двух атомов О над центром шестичленного кольца ( $\text{Si}_6\text{O}_6$ ), по сравнению с вертикальной ориентацией (Рис. 1).

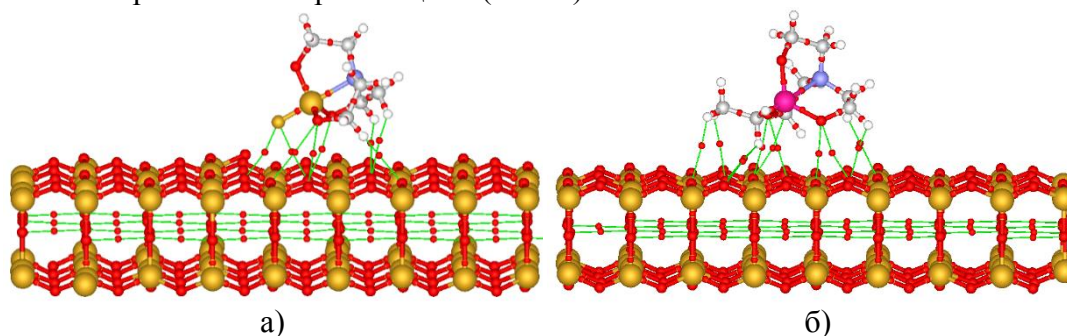


Рис. 1. Расположение молекул атранов на поверхности силикатена в оптимизированной системе с указанием связевых критических точек: а) фторсилатран, б) этилгерматран.

Сравнение с кристаллическими структурами атранов показало, что на силикатене тетрельные связи (TtB)  $\text{Si}\dots\text{N}$  и  $\text{Ge}\dots\text{N}$  заметно ослабляются, причем в наибольшей степени для относительно слабых TtB в винилсилатране и этилгерматране. При взаимодействии с силикатеном ковалентные связи  $\text{Ge}-\text{O}$  и  $\text{Si}-\text{O}$  не ослабляются, а слегка усиливаются. Уточнение свойств взаимодействий  $\text{O}\dots\text{O}$  показало, что кислород атранов является носителем нуклеофильных областей, а кислород силикатена – предоставляет свою электрофильную область, о чем свидетельствует суперпозиция минимумов электростатического потенциала и электронной плотности вдоль линии связи. По тенденции к ослаблению TtB и связей Tt–O, а также росту (~3 раза) энергии взаимодействия с частично гидроксильированным силикатеном можно предположить большую вероятность депротекции атранов на поверхности предварительно активированных 2D кремнийоксидных материалов.

Работа проведена в рамках проекта РНФ № 22-13-00170.

### Литература

1. Troiano, J.L.; Crabtree, R.H.; Brudvig, G.W. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 6582-6589.

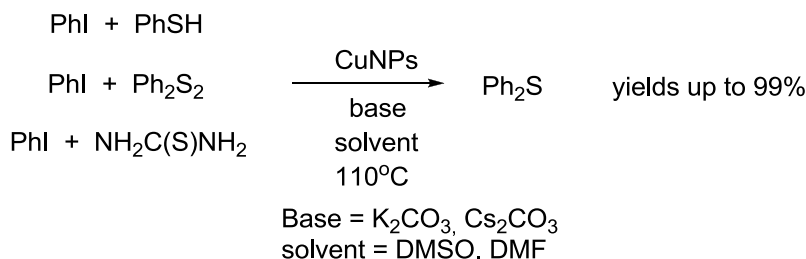
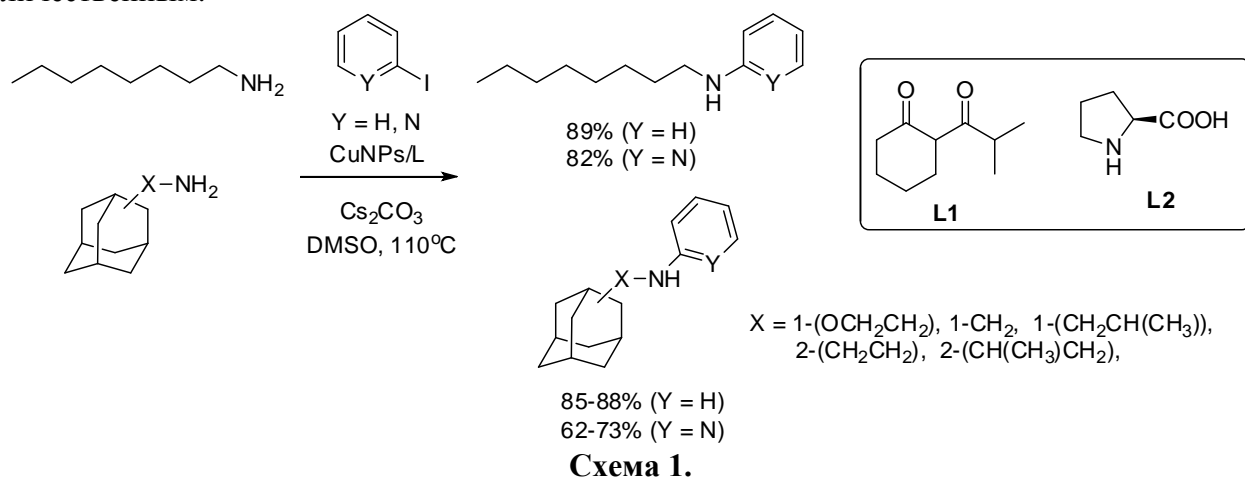
## НАНОЧАСТИЦЫ МЕДИ В РЕАКЦИЯХ C-N И C-S КРОСС-СОЧЕТАНИЯ

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

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Химический факультет,  
ул. Ленинские горы, д.1, строение 3, Москва, 119991, Россия, e-mail: [arinamr@mail.ru](mailto:arinamr@mail.ru)

В настоящей работе рассмотрено применение коммерчески доступных наночастиц меди (CuNPs) в качестве гетерогенных регенерируемых катализаторов для реакций образования связей C(sp<sup>2</sup>)-N и C(sp<sup>2</sup>)-S. Образование связи C(sp<sup>2</sup>)-N исследовано в модельной реакции *n*-октиламина с йодбензолом и 2-йодпиридином, показано, что CuNPs со средним размером частиц 25 нм в присутствии лигандов L1 и L2 (Схема 1) приводят к образованию продуктов N-арилрования с наилучшими выходами более 80% [1]. Условия реакции были успешно использованы для арилрования адамантан-содержащих аминов, что привело к образованию соответствующих N-арилпроизводных с высокими выходами, в то время как выходы N-пиридин-2-илпроизводных в этих же условиях были ниже из-за побочных реакций. Катализатор рециклизован 8 раз без существенного снижения активности.

Наночастицы меди также оказались эффективны в образовании связей C(sp<sup>2</sup>)-S (Scheme 2). Арилрование тиофенола, дифенилдисульфида, тиомочевины не требовало добавления лигандов и проходило одинаково эффективно и в ДМСО, и в ДМФА с выходами, близкими к количественным.



### Литература

1. Murashkina, A.V.; Kuliukhina, D.S.; Averin, A.D.; Abel, A.S.; Savelyev, E.N.; Orlinson, B.S.; Novakov, I.A.; Correia, C.R.D.; Beletskaya, I.P. *Mendeleev Commun.* **2022**, *32*, 91-93.

## ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИЦИРУЮЩЕГО АГЕНТА НА СВОЙСТВА МАССИВНЫХ NiMoW-КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ

П.П. Мухачёва, Ю.В. Ватутина, К.А. Надеина, С.В. Будуква, О.В. Климов, А.С. Носков

*Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук,  
пр. Академика Лаврентьева, д.5, Новосибирск, 630090, Россия  
e-mail: [mukhacheva.polina@mail.ru](mailto:mukhacheva.polina@mail.ru)*

В качестве катализаторов гидроочистки используют Co(Ni)Mo(W)-системы, нанесенные на гамма-оксид алюминия. Для улучшения эффективности процесса и возможности перерабатывать более тяжелое сырье перспективнее использовать массивные катализаторы. На данный момент отечественных аналогов массивных катализаторов нет. Помимо этого, в литературе нет информации о методе приготовления гранулированных массивных катализаторов.

В работе было выполнено исследование влияния пластифицирующего агента (ПА) на свойства гранулированных массивных NiMoW-катализаторов с целью получения катализатора наиболее активного в реакциях гидрообессеривания (ГДС) и гидродеазотирования (ГДА) с необходимыми эксплуатационными характеристиками. Пластичную пасту для грануляции готовили путем смешения триметаллического предшественника, синтезированного методом распылительной сушки раствора [1], со связующим и ПА. В качестве ПА использовали уксусную (УК), азотную (АК), фосфорную (ФК), лимонную (ЛК) кислоты и диэтиленгликоль (ДЭГ). Далее пасту подвергали экструзии, а полученные экструдаты термообработывали при 375°C. Тестирование фракции катализатора (0,1-0,25 мм) проводили в гидроочистке модельных смесей (МС) – дибензотиофен (ДБТ) (МС-1) и ДБТ+хинолин (МС-2) в ундекане при условиях:  $p=35$  атм,  $MCPC=80$  ч<sup>-1</sup>,  $N_2/MC=500$  Нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>,  $T=250, 260^\circ\text{C}$ .

В ходе работы было установлено, что использование в качестве ПА азотной кислоты приводит к увеличению  $S_{уд}$  и  $V_{пор}$  в сравнении с остальными образцами (Таблица 1). Использование уксусной кислоты привело к увеличению объемной прочности на раздавливание (ОПР) (0,54 МПа) (Таблица 1).

Таблица 1. Результаты исследования массивных NiMoW-катализаторов

ПА	Текстурные характеристики			ОПР, МПа	Конверсия ДБТ (МС-1), %		Конверсия ДБТ (МС-2), %		Конверсия N, %	
	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{пор}$ , см <sup>3</sup> /г	D, нм		250°C	260°C	250°C	260°C	250°C	260°C
УК	124	0,19	6,2	0,54	26	39	37	54	6	9
ЛК	121	0,17	5,5	0,38	25	42	31	44	12	12
ФК	119	0,19	6,5	0,30	29	49	36	48	8	12
АК	129	0,23	7,1	0,33	33	52	39	58	15	14
ДЭГ	120	0,22	7,3	0,27	34	52	37	55	4	5

По результатам тестирования установлено, что наибольшая активность в реакциях ГДС и ГДА достигается на катализаторе, полученном пластификацией азотной кислотой (Таблица 1). Это связано с более развитой  $S_{уд}$  и наибольшим  $V_{пор}$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 22-73-10144, <https://rscf.ru/project/22-73-10144/>».*

### Литература

1. Nadeina K.A. et al. *Inorg. for Cat.: Design, Syn. and Appl.* **2023**, 11(2), 89.

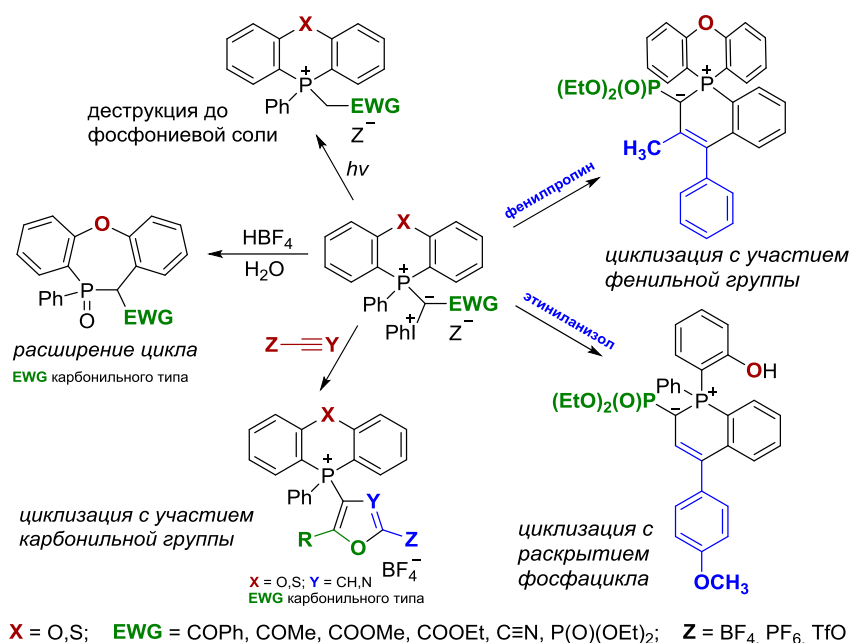
## НОВЫЙ СТРУКТУРНЫЙ ТИП СМЕШАННЫХ ИЛИДОВ НА ОСНОВЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ ФОСФИНОВ КАК ИНСТРУМЕНТ СИНТЕТИЧЕСКОГО ДИЗАЙНА ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

А.С. Ненашев, Д.А. Доспехов, М.В. Заваруев, Т.А. Подругина

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, химический факультет, Ленинские горы, д.1, с.3, Москва, 119991, Россия, e-mail: [anton.nenashev@chemistry.msu.ru](mailto:anton.nenashev@chemistry.msu.ru)

Среди огромного разнообразия соединений поливалентного иода одним из наиболее необычных и редких классов структур являются смешанные фосфониево-иодониевые илиды. Систематическое изучение синтетического потенциала данного класса илидов показало, что фенилиодониевый фрагмент выступает в качестве уходящей группы в процессах гетероциклизации, приводящих к уникальным фосфорсодержащим гетероциклам. Реакционная способность илидов и хемоселективность реакций циклизации определяются комбинацией структуры фосфониевого и иодониевого фрагментов, и природой акцепторного заместителя при илидном атоме углерода [1].

До недавнего времени неизвестными оставались смешанные илиды, содержащие циклический конформационно закрепленный фосфониевый фрагмент [2]. В настоящей работе показано, что такая модификация фосфониевого узла существенным образом влияет на направление гетероциклизации илидов с соединениями, содержащими тройную связь  $C\equiv C$ , и расширяет спектр реакционной способности смешанных илидов, приводя к неизвестным ранее процессам в ряду илидов.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-23-00166.

### Литература

1. Matveeva, E. D., Podrugina, T. A., Taranova, M. A., Vinogradov, D. S., Gleiter, R., Zefirov, N. S. *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 23, 11691–11697.
2. Ненашев, А. С., Виноградов, Д. С., Миронов, А. В., Подругина, Т. А. *Изв. АН, Сер. хим.*, **2020**, 12, 2333.

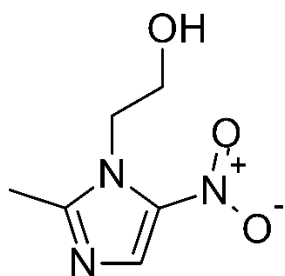
## МЕХАНИЗМ ФОТОДЕГРАДАЦИИ ОРГАНИЧЕСКОГО ЗАГРЯЗНИТЕЛЯ МЕТРОНИДАЗОЛА

М.В. Новиков<sup>a),b)</sup>, О.А. Снытникова<sup>b),c)</sup>, И.П. Поздняков<sup>a),b)</sup>

<sup>a)</sup> *Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН,  
ул. Институтская, д.3, г. Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: [m.novikov@kinetics.nsc.ru](mailto:m.novikov@kinetics.nsc.ru)*

<sup>b)</sup> *Новосибирский государственный университет,  
ул. Пирогова, д.1, г. Новосибирск, 630090, Россия*

<sup>c)</sup> *Международный томографический центр СО РАН,  
ул. Институтская, д.3а, г. Новосибирск, 630090, Россия*



Метронидазол (MNZ) – противобактериальное лекарственное средство, относящееся к группе «фармацевтические препараты и средства личной гигиены» (pharmaceuticals and personal care products, PPCP). Он нашел свое распространение в терапии болезней, как человека, так и животных. В конце 20 века, с ростом популярности экологических исследований, MNZ, как и многие другие лекарственные вещества, обнаружили в сточных и природных водах. Подобно многим PPCP, метронидазол слабо подвержен биодеградации, и для его удаления из природных и сточных вод требуется разработка новых, эффективных методов водоочистки, в том числе и фотохимических подходов.

В докладе будут представлены недавние результаты по изучению механизма фотолиза MNZ в водных растворах при pH = 7 с использованием света длины волн 254, 282, 308 и 365 нм, что позволяет охарактеризовать поведение загрязнителя в условиях современных систем УФ-дезинфекции.

Используя методы ВЭЖХ, оптической спектроскопии, стационарного и импульсного лазерного фотолиза были получены следующие результаты:

- 1) Зафиксированы основные интермедиаты, возникающие при возбуждении MNZ.
- 2) Определены константы скорости основных реакций данных интермедиатов.
- 3) Рассчитаны квантовые выходы для различных длин волн облучения, определены конечные продукты и предложен механизм фотодеградации MNZ

Полученные данные представляют интерес для разработки методов водоочистки от устойчивых экотоксикантов, относящихся к классу PPCP.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 21-43-00004).

### 3-АМИНОПРОПИЛСИЛАТРАН В РЕАКЦИИ АЗА-МИХАЭЛЯ

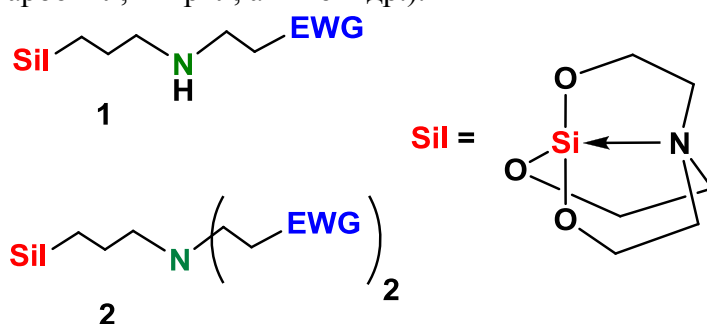
С.Н. Адамович<sup>а)</sup>, Е.Н. Оборина<sup>а)</sup>, М.Д. Катеринич<sup>а)</sup>, С.В. Лукьянова<sup>б)</sup>

<sup>а)</sup> Иркутский институт химии имени А. Е. Фаворского Сибирского отделения  
Российской академии наук, Иркутск, Россия,

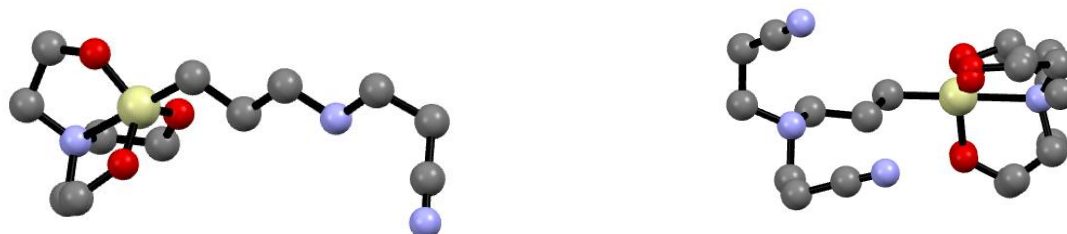
e-mail: [oborina@irioch.irk.ru](mailto:oborina@irioch.irk.ru)

<sup>б)</sup> Иркутский научно-исследовательский противочумный институт Роспотребнадзора,  
Иркутск, Россия

Биологически активный 3-аминопропилсилатран (соединение с пента-координированным атомом кремния) вступает в реакцию аза-Михаэля с различными акрилатами и другими акцепторами Михаэля. В зависимости от молярного соотношения в результате реакции образуются моно- (**1**) или диаддукты (**2**) Михаэля (11 примеров), содержащие функциональные группы (силатранил, карбонил, нитрил, амино и др.).



Эти соединения охарактеризованы методами ИК-, ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, элементного, а также рентгеноструктурного анализа, например, моно- и ди-производные, где EWG = (C≡N):



*In silico* расчеты (программы ProTox-II, PASS и SwissADMET) показывают, что эти функционализованные (гибридные) силатраны являются абсолютно нетоксичными, биодоступными лекарственными соединениями, обладающими выраженным противоопухолевым действием.

*In vitro* изучено влияние силатранов на рост патогенных бактерий (листерии, стафилококки, чумные палочки). Установлено, что синтезированные соединения в микро-концентрациях оказывают значительное стимулирующее действие.

Таким образом, они могут быть использованы в качестве перспективных стимуляторов роста бактериальной биомассы для ускоренного анализа и экспресс-диагностики заболеваний, вызванных этими и другими патогенами.

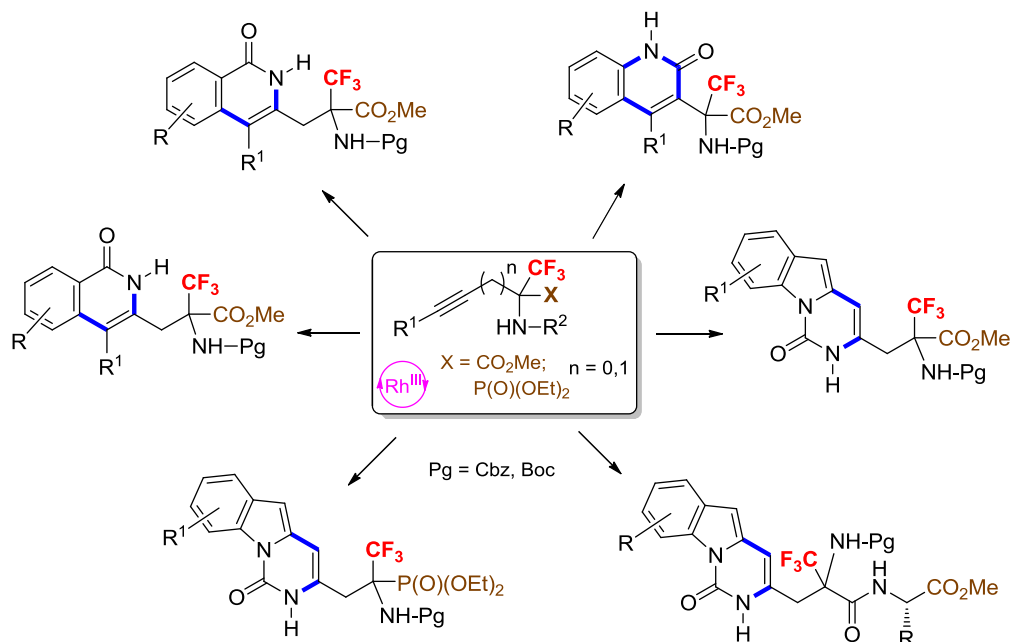
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ и Правительства Иркутской области (проект № 23-26-10007).

## РОДИЙ(III) КАТАЛИЗИРУЕМАЯ C-H АКТИВАЦИЯ/АННЕЛИРОВАНИЕ В СИНТЕЗЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

С.Н. Осипов, Д.В. Воробьева, А.Н.Бубнова

Институт элементорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д.28,  
Москва, 119334, Россия, e-mail: [osipov@ineos.ac.ru](mailto:osipov@ineos.ac.ru)

Разработан эффективный синтетический подход к новым CF<sub>3</sub>-замещенным производным α-аминокислот и их фосфорных аналогов с фармакофорными хинолиновым, изохинолиновым и пиримидоиндолоновым циклами в боковой цепи. Метод основан на Cr<sup>\*</sup>Rh(III)-катализируемой реакции C-H активации/[4+2]-аннелирования арилгидроксаматов и индолилкарбоксамидов с α-алкинил-α-аминокарбоксилатами и α-алкинил-α-аминофосфонатами. Продемонстрирована возможность использования в данной каталитической трансформации пропаргил-содержащих пептидов [1-3].



Работа была выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант РФФ № 21-13-00328).

### Литература

1. Petropavlovskikh, D.A.; Vorobyeva, D.V.; Godovikov, I.A.; Nefedov, S.E.; Filippov, O.A.; Osipov, S.N. *Org. Biomol. Chem.* **2021**, *19*, 9421.
2. Vorobyeva, D.V.; Petropavlovskikh, D.A.; Godovikov, I.A.; Dolgushin, F.M.; Osipov, S.N. *Molecules*, **2022**, *27*(23), 8488.
3. Vorobyeva, D.V.; Bubnova, A.S.; Godovikov, I.A.; Danshina, A.A.; Osipov, S.N. *Asian J. Org. Chem.* **2022**, e202200485



## НОВЫЕ ФОТО- И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ВИНИЛАЗИДОВ

С.А. Павельев<sup>a)</sup>, О.О. Сегиди<sup>a)</sup>, А. Дворецкий<sup>a)</sup>, У.В. Федорова<sup>a),b)</sup>, А.О. Терентьев<sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> *Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский пр-кт., д.47, Москва, 119991, Россия, e-mail: [spavelyev@yandex.ru](mailto:spavelyev@yandex.ru)*

<sup>b)</sup> *Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Миусская пл., д.9, г. Москва, 125047, Россия*

Селективная функционализация алкенов – одно из самых быстроразвивающихся и наиболее привлекательных направлений исследований в современной органической химии. Подходы к функционализации алкенов по ионным механизмам хорошо изучены и предсказуемы. Свободнорадикальные процессы изучены в гораздо меньшей степени несмотря на то, что они открывают принципиально новые возможности.

Винилазиды представляют собой соединения, содержащие двойную С=С связь и азидогруппу в геминальном положении. Эти субстраты обладают интересной реакционной способностью в радикальных реакциях: присоединение радикалов к связи С=С винилазидов приводит к отщеплению молекулярного азота и образованию нестабильных N-центрированных иминильных радикалов. В зависимости от условий проведения реакции дальнейшие превращения иминильных радикалов могут приводить к образованию разнообразных продуктов – енаминов, кетонов, азинов, N-гетероциклических соединений.

В настоящей работе обнаружены новые фото- и электрохимические процессы радикальной функционализации винилазидов (рис. 1). Фотохимическое гидроацилирование винилазидов под действием ацильных радикалов приводит к образованию енаминов. [1] Продуктами электрохимического оксиаминирования винилазидов под действием N-оксильных радикалов являются O-замещенные оксимы с редким для органической химии фрагментом N-O-N. [2]

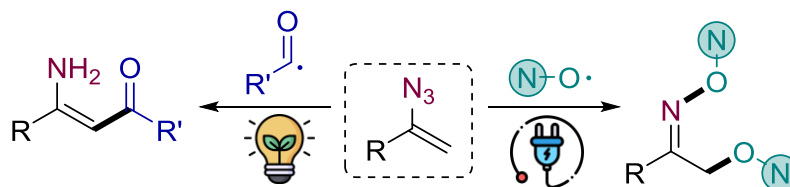


Рисунок 1. Фото- и электрохимическая радикальная функционализация винилазидов.

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

### Литература

1. Paveliev, S. A.; Segida, O.O.; et. al. *Org. Lett.* **2022**, *24*, 8942-8947.
2. Paveliev, S. A.; Churakov, A.I.; et. al. *Adv. Synth Catal.* **2020**, *18*, 982-987.

## НОВЫЕ ПИКОМОЛЯРНЫЕ МОДУЛЯТОРЫ АМРА-РЕЦЕПТОРОВ: МОДЕЛИРОВАНИЕ, СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЯ

В.А. Палюлин<sup>а)</sup>, Е.А. Голубева<sup>а)</sup>, П.Н. Веремеева<sup>а)</sup>, М.И. Лавров<sup>а)</sup>, Е.В. Радченко<sup>а)</sup>,  
В.Л. Замойский<sup>б)</sup>, В.В. Григорьев<sup>а,б)</sup>

<sup>а)</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, 119991, Россия,  
e-mail: [vap@qsar.chem.msu.ru](mailto:vap@qsar.chem.msu.ru)

<sup>б)</sup> Институт физиологически активных веществ Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия

Важнейшую роль в функционировании центральной нервной системы млекопитающих играет глутаматэргическая система. Одним из типов ионотропных глутаматных рецепторов являются АМРА-рецепторы, которые состоят из четырех субъединиц, образующих аминоконцевые домены, лиганд-связывающие домены и ионный канал. В качестве весьма перспективных нейропротекторных веществ рассматриваются положительные аллостерические модуляторы, сайт связывания которых располагается между лиганд-связывающими доменами [1]. Важным эффектом, вызываемым такими модуляторами, является запуск механизма экспрессии генов, отвечающих за синтез факторов роста нервной ткани. Кроме того, такие соединения оказывают существенное влияние на процессы обучения и формирования памяти. Дополнительным преимуществом аллостерических модуляторов является проявление эффекта только в присутствии агониста (глутамата), что нивелирует эффекты возможных передозировок. С учетом вышесказанного, лекарственные вещества, действующие таким образом на АМРА-рецепторы, могут быть весьма перспективны для терапии целого ряда нейродегенеративных заболеваний.

В данном сообщении обсуждаются предложенные авторами новые классы аллостерических модуляторов АМРА-рецепторов, проявляющие активность уже в пикомолярном диапазоне концентраций. Структуры новых модуляторов были сконструированы с помощью методов молекулярного моделирования лиганд-рецепторных комплексов с учетом разработанных ранее авторами фармакофорных моделей, прогнозов фармакокинетических параметров и исследования поведения таких комплексов методами молекулярной динамики. Для наиболее перспективных модуляторов были разработаны и детально оптимизированы синтетические подходы. Экспериментальные исследования полученных соединений электрофизиологическим методом patch clamp на нейронах Пуркинье продемонстрировали их ярко выраженное влияние на каинат-индуцированные ионные токи в субнанолярных и пикомолярных концентрациях [2]. Таким образом, результаты молекулярного моделирования были успешно подтверждены экспериментально, а найденные соединения могут служить основой для разработки перспективных нейропротекторных препаратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 22-15-00041.

### Литература

1. Golubeva, E. A., Lavrov, M. I., Radchenko, E. V., Palyulin, V. A. *Biomolecules* **2023**, *13*, 56.
2. Golubeva, E. A., Lavrov, M. I., Veremeeva, P. N., Bovina, E. M., Radchenko, E. V., Topchiy, M. A., Asachenko, A. F., Zamoyski, V. L., Grigoriev, V. V., Palyulin, V. A. *Mendeleev Communications* **2023**, *33*, 70-72.

## ПОЛИХРОМКРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СЕТЧАТЫЕ ПОЛИМЕРЫ. СОСТАВ И СТРОЕНИЕ

К.А. Перваков, Н.П. Шапкин, В.И. Разов

Дальневосточный федеральный университет, п. Аякс, 10, о. Русский, г. Владивосток, 690922,  
Россия, e-mail: [pervakov.ka@students.dvfu.ru](mailto:pervakov.ka@students.dvfu.ru)

Ранее было показано, что в результате 1,2-присоединения сульфенилхлоридной группы 3-хлорсульфенил-2,4-пентандионата хрома(III) к поливинилсилоксану образуются пространственные полимеры [1], однако строение полученных полиметаллорганосилоксанов не было изучено, в связи с этим данная работа продолжает исследование ПМОС на примере продуктов реакции взаимодействия сульфенилхлорида ацетилацетоната хрома(III) с поливинилсилесквиоксаном и поливинил-, полидиметилсилоксаном.

Состав и строение исходных и полученных соединений были установлены по результатам элементного анализа, данным ИК-спектроскопии, дифференциально-термического анализа, дифрактометрии и СЭМ.

Реакция присоединения в случае использования как одного полисилоксана, так и другого приводит к промежуточному образованию раствора-золя, при стоянии переходящего в гель. Использование сополимера необходимо было для того, чтобы оценить повлияет ли структура исходного диметилсилоксана на структуру получающегося металлохелатного полимера в сравнении с первым продуктом присоединения.

Межцепочечные расстояния  $d_{100}$  продуктов присоединения и исходных веществ были определены согласно формуле Селякова-Шеррера, площади сечения полимерных цепей рассчитаны по методу Миллера-Бойера [2].

Данные дифрактометрического анализа показали, что усложнение структуры *трис*(3-хлорсульфенил-2,4-пентандионата) хрома и на винилсилоксановую, и на винилдиметилсилоксановую компоненты приводит к уменьшению межцепочечного расстояния, площади сечения полимерной цепи и объёма основной плоскости. В полученных полимерах происходит стягивание цепей за счёт реакций присоединения. В частности, во втором продукте присоединения сказывается влияние диметилсилокси-группы, внедряющейся в фрагмент Si-O-Si.

Также было проведено исследование структуры изученных металлохелатных силоксансодержащих полимеров с помощью ПАС, найдены времена жизни позитрония, интенсивности аннигиляции и удельный объём аннигиляции позитрония.

Данные ДТА показали наличие для исходных и синтезированных веществ экзоэффектов. Для сополимера наблюдается 2 экзоэффекта, положение единственного экзоэффекта на кривой ДТА и потеря массы на кривой ТГА совпадают для обоих продуктов присоединения, что говорит об окислении одного и того же фрагмента.

1. Шапкин, Н.П. Синтез и исследование пространственных полимеров на основе трифункциональных комплексов металлов и соединений кремния, содержащих винильную группу / Н.П. Шапкин, Г.М. Свистунов, В.Я. Шапкина // Высокомолекулярные соединения. – 1989. – Т 31 (А). – С. 573-576.

2. Miller, R.L. Regularities in X-Ray Scattering Patterns From Amorphous Polymers / R.L. Miller, R.F. Boyer // Journal of polymer science. Part A-2, Polymer physics – 1984. – Vol. 22 – № 12 – P. 2043–2050.

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 1,3,5-ТРИАЗИНОВЫХ МОНОМЕРОВ ТИПА АВ<sub>2</sub> И СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

А.О. Петров<sup>a)</sup>, Г.А. Подрезов<sup>a),b)</sup>, С.В. Карпов<sup>a)</sup>, Г.В. Малков<sup>a)</sup>, А.В. Шастин<sup>a)</sup>,  
Т.А. Пугачева<sup>a)</sup>, Е.О. Перепелицына<sup>a)</sup>, В.А. Мумятова<sup>a)</sup>, Н.В. Филатова, Э.Р. Бадамшина<sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> *Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии  
РАН, пр-кт акад. Семенова, д.1, Черноголовка, 142432, Россия, e-mail: [petrov\\_ao@icp.ac.ru](mailto:petrov_ao@icp.ac.ru)*

<sup>b)</sup> *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, д. 1,  
Москва, 119991, Россия*

Разработка новых высокомолекулярных соединений для использования в различных областях деятельности человека является фундаментальной и важной задачей химической науки. Интерес представляют сверхразветвленные полимеры (СРП), макромолекулы которых обладают статистически разветвленной пространственной структурой. Активное исследование этих полимеров обусловлено рядом уникальных свойств [1]: лучшая, по сравнению с полимерами линейного строения, растворимость в органических растворителях и более низкая вязкость растворов; наличие в структуре полостей для инкапсулирования молекул-гостей, большое количество функциональных групп и возможность их модифицирования. Последнее свойство дает возможность варьирования физико-химических свойств полученных полимеров для решения различных задач [2].

Одним из перспективных подходов к образованию СРП является поликонденсация или полиприсоединение полифункциональных мономеров типа АВ<sub>2</sub> с использованием “клик” реакций, которые протекают быстро и количественно. Такой подход позволит достаточно быстро получать полимер в мягких условиях без процессов гелеобразования вплоть до глубоких степеней превращения. Однако требуется разработка эффективных методов получения мономеров, которые не будут вступать в реакцию образования полимера в ходе их синтеза и хранения.

Ранее были получены азидо-пропаргилэфирные мономеры типа АВ<sub>2</sub> на основе 1,3,5-триазины, показана возможность образования СРП на их основе [3].

Разработка новых мономеров и СРП является важной задачей, позволяющей расширить класс сверхразветвленных полимеров, получить новые фундаментальные корреляции типа “свойство-структура” а также найти прикладное применение полимеров и мономеров.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках договора № 075-15-2020-803 с ИОХ РАН и государственных заданий АААА-А19-119041090087-4 и АААА-А19-119101590029-0.

### Литература

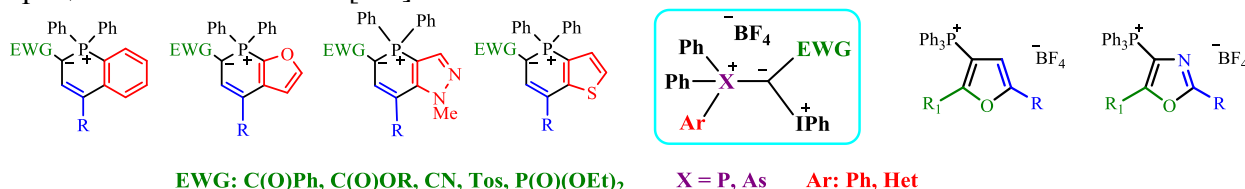
1. Zheng, Y. et al. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *12*, 4091-4130.
2. Ramli, R. A., Laftah, W. A., Hashim, S. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 15543-15565.
3. Малков, Г. В. и др. *Изв. АН. Сер. хим.*, **2011**, *9*, 1907.

## СМЕШАННЫЕ ИЛИДЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО ДИЗАЙНА НОВЫХ МОЛЕКУЛ

Т.А. Подругина, А.С. Павлова, А.С. Ненашев, И.Д. Потапов

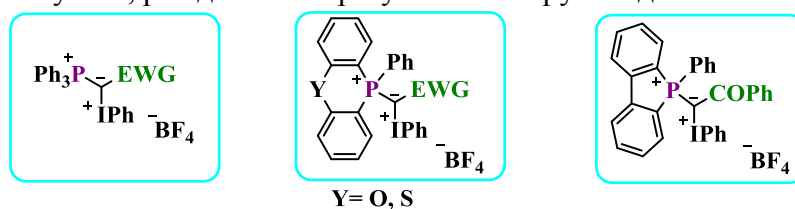
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Химический факультет,  
Ленинские горы, д.1, стр. 3, Москва 119991 Россия E-mail: [podrugina@mail.ru](mailto:podrugina@mail.ru)

Илиды как класс соединений, содержащий структурный фрагмент с разделенными зарядами, и, следовательно, имеющий несколько реакционных центров разной природы, представляют собой соединения с уникальными возможностями с точки зрения создания новых структурных типов молекул. Последние 20 лет под руководством академика Николая Серафимовича Зефинова проводились систематические исследования наименее изученного класса илидов – смешанных илидов, содержащих рядом с отрицательно заряженным атомом углерода два разных гетероатома с положительным зарядом: фосфониево-иодониевых, арсониево-иодониевых и diaзониево-иодониевых илидов. Данные исследования имели своим результатом открытие нескольких новых реакций, приводящих к образованию неизвестных ранее гетероциклических систем. [1-3]



Было показано, что от характера разрыва связи C-I (гомолиз) зависит сценарий дальнейшего развития реакций с нуклеофилами, гетероциклизации с алкинами и нитрилами. [4,5].

В настоящем сообщении подводятся итоги нашего многолетнего труда по исследованию смешанных фосфониево-иодониевых илидов и обсуждается анализ новых результатов по механизму реакций гетероциклизации, а также синтезу и исследованию свойств нового структурного типа смешанных фосфониево-иодониевых илидов на основе циклических фосфинов, к сожалению, уже без участия Николая Серафимовича Зефинова, но, несомненно, под воздействием импульса, рожденного в результате его руководства.



Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 23-23-00166

### Литература

1. Podrugina T.A., Alferova V.A., Mironov A.V., Matveeva E.D., Gleiter R., Zefirov N.S. *Tetrahedron*, **2016**. V. 72, № 44, p. 6955-6962.
2. Matveeva E.D., Vinogradov D.S., Podrugina T.A., Nekipelova T.D., Mironov A.V., Gleiter R., Zefirov N.S. *Eur. J. Org. Chem.*, **2015**. № 33, p. 7324-7333.
3. Matveeva E.D., Podrugina T.A., Pavlova A.S., Mironov A.V., Borisenko A.A., Gleiter R., Zefirov N.S. *Journal of Organic Chemistry*, **2009**. Vol. 74, №24, p. 9428–9432.
4. Levina I.I., Tarasov V.F., Podrugina T.A., Nekipelova T.D. *RSC advances*, **2019**. V.9, p. 26219-26223.
5. Levina I.I., Klimovich O.N., Vinogradov D.S., Podrugina T.A., Bormotov D.S., Kononikhin A.S., Dement'eva O.V., Senchikhin I.N., Nikolaev E.N., Kuzmin V.A., Nekipelova T.D. *J. Phys. Org. Chem.*, **2018**. V.31, № 7, p. 3844.

## ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ ПИРАЗИНОПОРФИРИНЫ - ЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ФОТООКИСЛЕНИЯ

Д.А. Поливановская, И.А. Абдулаева, К.П. Бирин, А.Ю. Цивадзе

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН, Ленинский пр-т, д.31,  
корп. 4, Москва, 119071, Россия, e-mail: [dpolivanovskaya@mail.ru](mailto:dpolivanovskaya@mail.ru)

Порфирины представляют собой класс тетрапиррольных макроциклов, обладающих рядом уникальных физико-химических характеристик. Одним из таких свойств является способность передаче энергии и электронов при фотовозбуждении, а также активация малых молекул. Возможность эффективной фотоиндуцированной генерации синглетного кислорода  $^1\text{O}_2$  - мягкого и селективного окислителя, делает порфирины перспективными фотокатализаторами окислительных трансформаций.

Разработанный в нашей лаборатории подход [1] позволяет получать пирозин-аннелированные порфирины, содержащие различные терминальные функциональные группы. В настоящей работе изучена фотокаталитическая активность фосфонат-замещенного пирозинпорфирина в реакции окисления органических сульфидов. Показано, при облучении маломощным синим светодиодом (3 Вт) в присутствии крайне низкой загрузки фотокатализатора ( $10^{-3}$  мол.%) достигалась конверсия сульфида 90-100% (**TON до 100000, TOF до 6250 ч<sup>-1</sup>**) при сохранении высокой селективности образования соответствующих сульфоксидов [2].

Анализ фотокаталитической активности пирозинпорфирина в реакции окисления ряда органических сульфидов, содержащих заместители различной природы, показал, что в большинстве случаев использование  $10^{-3}$  мол.% приводит к близкой к количественной конверсии субстратов при сохранении высокой селективности образования соответствующих сульфоксидов. Полученные данные свидетельствуют о высокой активности данного типа фотокатализаторов и общности реакции (Схема).

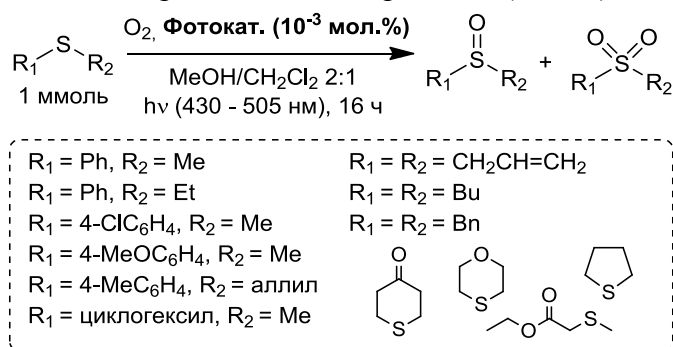
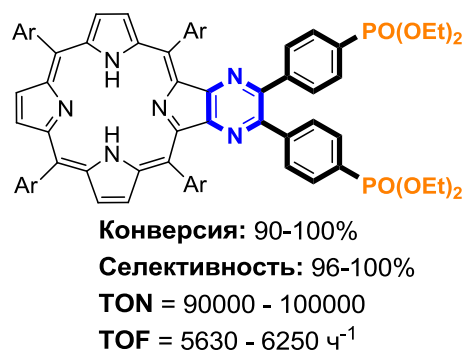


Схема 1.



Введение катиона In(III) в координационную полость пирозинпорфирина существенно повысило его фотостабильность и фотокаталитическую активность. Так, при использовании  $5 \cdot 10^{-4}$  мол.% порфирина In(III) была достигнута полная конверсия тиоанизола (TON=200000). Наличие терминальных функциональных групп позволит в дальнейшем осуществить иммобилизацию пирозинпорфиринов на поверхность различных материалов, что открывает перспективы разработки новых эффективных гетерогенных фотокатализаторов окисления.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 23-23-00542.

### Литература

1. Abdulaeva I.A. et.al. *RSC Adv.* **2020**, 10(69), 42388-42399.
2. Polivanovskaya D.A. et.al. *J. Cat.* **2022**, 413, 342-352.

## СИНТЕЗ СПИРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ БАРБИТУРОВОЙ КИСЛОТЫ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИЙ 1,3-ДИПОЛЯРНОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ

Е.А. Попова<sup>a),b)</sup>, А.А. Пузырьков<sup>b)</sup>, А.С. Филатов<sup>c)</sup>, А.В. Степаков<sup>a, c)</sup>

<sup>a)</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический Университет), Московский проспект 24-26/49, Санкт-Петербург, 190013, Россия,  
e-mail: [ekaterinaapopova@yandex.ru](mailto:ekaterinaapopova@yandex.ru)

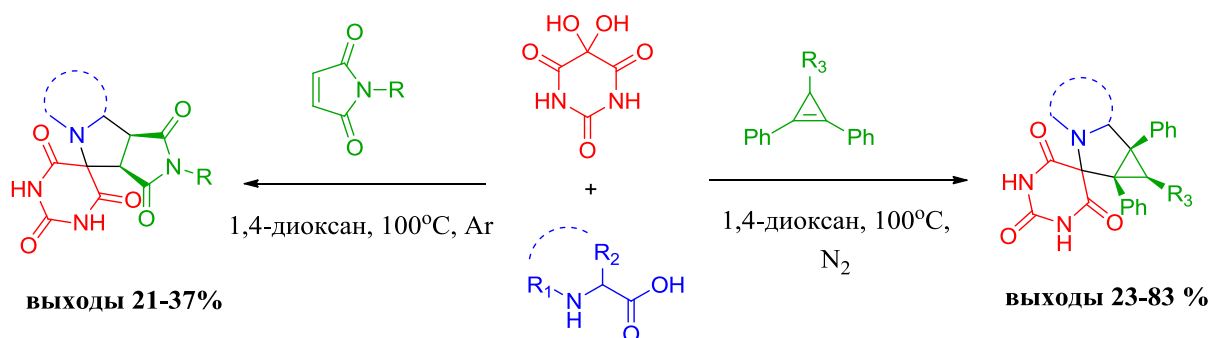
<sup>b)</sup> Институт Высокмолекулярных соединений РАН, Большой проспект В.О. д 31, 199004, Санкт-Петербург, Россия

<sup>c)</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская набережная д.7-9, Санкт-Петербург, 199034, Россия

Производные барбитуровой кислоты привлекают повышенное внимание исследователей благодаря их биологической и фармакологической активности. Среди них спиробарбитураты занимают особое место: известны соединения, проявляющие седативный эффект, антиконвульсанты, ингибиторы ферментов и т.д.

Используя *one-pot* процедуру для 1,3-диполярного циклоприсоединения алкенов к азометинилидам мы разработали новый метод синтеза сложных спиросочлененных систем, содержащих фрагмент барбитуровой кислоты. В данном случае азометин-илиды генерируются в реакционной смеси *in situ* при взаимодействии аллоксана с соответствующей  $\alpha$ -аминокислотой, и сразу реагируют с находящимся в реакционной смеси диполярофилом - малеимидом или циклопропеном [1]. Выходы циклоаддуктов составили 21-83%.

Строение полученных соединений было доказано методами ЯМР-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.



R=H, CH<sub>3</sub>, Ph, 4-NO<sub>2</sub>Ph, 4-CH<sub>3</sub>Ph, 4-Cl-Ph  
R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>= Pro, Gly, Ala, Phe, Leu, Met, H-DL-PHG-OH  
R<sub>3</sub>= Ph, CO<sub>2</sub>Me, CONH*i*-Pr

### Литература

1. Stepakov, A. V. et al. *Synthesis*, 54(07), 2021, pp 1803-1816.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (госзадание FSEN-2023-0002).

## РЕАКЦИЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИИ СМЕШАННЫХ ФОСФОНИЕВО-ИОДОНИЕВЫХ ИЛИДОВ С АЦЕТИЛЕНАМИ: ХЕМОСЕЛЕКТИВНОСТЬ И МЕХАНИСТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

И.Д. Потапов<sup>1,2</sup>, М.В. Мотякин<sup>2,3</sup>, Т.Д. Некипелова<sup>2</sup>, Т.А. Подругина<sup>1</sup>

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

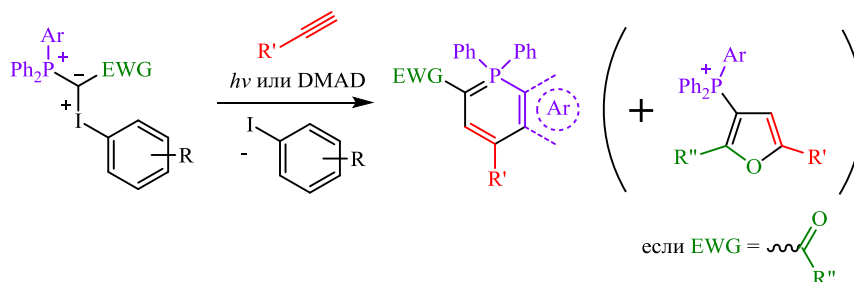
<sup>2</sup>Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Российская Федерация, 119334 Москва, ул. Косыгина, 4

<sup>3</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, 119991 Москва, ул. Косыгина, 4

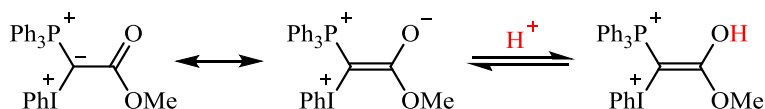
e-mail: [redtum@mail.ru](mailto:redtum@mail.ru)

Смешанные фосфониево-иодониевые илиды представляют перспективную платформу для синтеза различных классов соединений. В последние 15 лет активно изучается фотохимическая реакция смешанных фосфониево-иодониевых илидов с ацетиленами, приводящая к образованию фосфорсодержащих аннелированных гетероциклов либо фосфонийзамещенных фуранов [1,2].

В рамках настоящего исследования была изучена реакция гетероциклизации смешанных фосфониево-иодониевых илидов с ацетиленами не только в условиях инициирования УФ облучением, но и при активации дипольярофилами. Было показано, что на хемоселективность реакции влияют как условия проведения, так и заместители во всех трех фрагментах смешанного илида: фосфониевого, иодониевого и электроноакцепторного заместителя.



Было установлено, что еще одним фактором, активирующим взаимодействие илидов с алкинами является протонирование илида.



Квантово-химическими расчетами было показано, что образование протонированной формы илида приводит к увеличению длины связи C-I, гомолитический разрыв которой является ключевой стадией процессов гетероциклизации. Изучение реакции с помощью метода ЭПР позволило предположить строение радикальных частиц, образующихся во время реакции.

Работа выполнена в рамках гранта РФФ, № 23-23-00166.

### Литература

1. Nekipelova T.D., Podrugina T.A. *Kinet. Catal.*, 2020, 61, 2, 159-173.
2. Matveeva E.D., Vinogradov D.S., Podrugina T.A., Nekipelova T.D., Mironov A.V., Gleiter R., Zefirov N.S. *Eur. J. Org. Chem.*, 2015, 33, 7324-7333.



## СТЕРЕОХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ КРЕМНИЯ В СТРУКТУРАХ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Д.В. Пушкин, М.О. Карасев

Самарский национальный исследовательский университет  
им. академика С.П. Королева, Московское шоссе, д.34, Самара, 443086, Россия,  
e-mail: [pushkin@samsu.ru](mailto:pushkin@samsu.ru)

Соединения, структуры которых содержат связи  $M-C$  ( $M = Si, Ge, Sn, Pb$ ), активно изучаются в последние десятилетия, поскольку такие вещества широко применяются в органическом синтезе, поэтому установление основных закономерностей стереохимии элементов подгруппы кремния в углеродном окружении является важной задачей кристаллохимии. С помощью метода пересекающихся секторов [1] и полиэдров Вороного-Дирихле (ПВД) осуществлен кристаллохимический анализ 1852 соединений, содержащих в своем составе 1777, 476, 910 и 56 кристаллографически разных атомов Si, Ge, Sn и Pb соответственно, которые формируют координационные полиэдры (КП)  $MC_n$ .

Согласно методу пересекающихся секторов, координационное число атомов  $M$  в КП  $MC_n$  принимает следующие значения: 2–4 и 10 в случае КП  $SiC_n$ , 2–6 и 10 в случае КП  $GeC_n$ , 2–6, 10 и 11 в случае КП  $SnC_n$ , и 2–4, 7, 10, 11 и 15 для КП  $PbC_n$ . Таким образом, с ростом радиуса атома  $M$  происходит увеличение его координационных возможностей. При этом, независимо от природы центрального атома, наиболее характерным координационным числом оказывается 4 (3017 атомов  $M$  из 3219).

Объемы ПВД атомов элементов подгруппы кремния закономерно уменьшаются при переходе от  $M(II)C_n$  к  $M(IV)C_n$  ( $M = Si, Ge, Sn, Pb$ ) и не зависят от величины  $n$ . Отметим, что при движении по группе сверху вниз происходит закономерный рост величины объема ПВД атома  $M$ , так в ряду  $Si(IV)C_4 - Ge(IV)C_4 - Sn(IV)C_4 - Pb(IV)C_4$  величина объема ПВД принимает значения 9.2(5), 10.7(5), 13.6(5) и 15.1(9) Å<sup>3</sup> соответственно. Безразмерная величина второго момента инерции ПВД ( $G_3$ ), характеризующая степень его сферичности [2], уменьшается при переходе от кремния к свинцу, что указывает на склонность лигандов к более сферическому расположению относительно центрального атома. Отметим, что значения параметра  $G_3$  для всех представителей подгруппы кремния лежат в области  $G_3 > 0.082$ , что указывает на сильное искажение координационной сферы и свидетельствует о значительной ковалентности связи  $M-C$  ( $M = Si, Ge, Sn, Pb$ ). Для количественной оценки нецентросимметричности окружения атомов  $M$  в структурах кристаллов использовали величину вектора смещения атома из центра тяжести его ПВД ( $D_A$ ) [3]. В случае КП  $M(IV)C_n$  величина  $D_A = 0$  в пределах  $2\sigma(D_A)$ , в то время как для КП  $M(II)C_n$  параметр  $D_A$  оказывается существенно ненулевым, что указывает на наличие градиента электронной плотности в области ядер атомов  $M$  ( $M = Si, Ge, Sn, Pb$ ), обусловленного присутствием стереоактивной неподеленной электронной пары.

### Литература

1. Blatova, O.A., Blatov, V.A., Serezhkin, V.N. *Russ. J. Coord. Chem.* **2000**, *12*, 847-856.
2. Блатов, В.А., Полькин, В.А., Сережкин, В.Н. *Кристаллография*. **1994**, *3*, 457-463.
3. Serezhkin, V.N., Buslaev, Yu. A. *Russ. J. Inorg. Chem.* **1997**, *7*, 1064-1071.

## СИНТЕЗ НОВЫХ ЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАГИДРОПИРИМИДИНОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ПРОИЗВОДНЫХ 1-(3,3-ДИЭТОКСИПРОПИЛ)МОЧЕВИН С С-НУКЛЕОФИЛАМИ

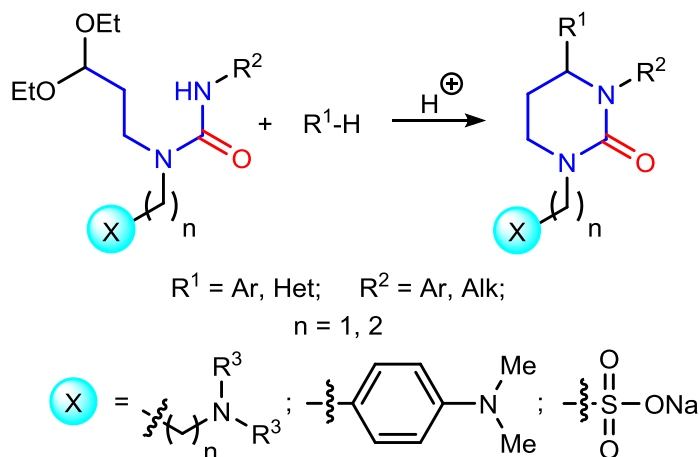
Т.С. Ризбаева<sup>a)</sup>, А.В. Смолобочкин<sup>a)</sup>, А.С. Газизов<sup>a)</sup>, Е.А. Фоменко<sup>b)</sup>, А.Р. Бурилов<sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН,  
ул. Академика Арбузова д.8, г. Казань, 420088, Россия,  
e-mail: [rizbaeva.tanzilya.92@mail.ru](mailto:rizbaeva.tanzilya.92@mail.ru)

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

На протяжении последних десятилетий циклические мочевины находят всё большее практическое применение для лечения различных заболеваний человека. В этом плане весьма перспективными являются производные тетрагидропиримидин-2(1H)-она, которые преимущественно обладают ингибирующим действием на различные ферменты, такие как протеаза ВИЧ [1,2], дигидрооротаза [3], топоизомераза I [4], TNF- $\alpha$ - конвертирующий фермент [5].

В нашей лаборатории разработан удобный и простой метод синтеза производных тетрагидропиримидин-2(1H)-она, основанный на катализируемой кислотой реакции 1-(3,3-диэтоксипропил)мочевин с ароматическими и гетероциклическими нуклеофилами.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (№ МК-1944.2022.1.3)

### Литература

1. De Lucca G.V., Liang J., De Lucca I. *J. Med. Chem.*, **1999**, *42*, 135-152.
2. Katritzky A.R., Oliferenko A., Lomaka A., Karelson M. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2002**, *12*, 3453-3457.
3. Adams J.L., Meek T.D., Mong S.M., Johnson R.K., Metcalf B.W. *J. Med. Chem.*, **1988**, *31*, 1355-1359.
4. Zhu L., Cheng P., Lei N., Yao J., Sheng C., Zhuang C., Guo W., Liu W., Zhang Y., Dong G., Wang S., Miao Z., Zhang W. *Arch. Pharm. (Weinheim)*, **2011**, *344*, 726-734.
5. Das Gupta S., Murumkar P.R., Giridhar R., Yadav M.R. *Bioorg. Med. Chem.*, **2009**, *17*, 3604-3617.

## РАЗРАБОТКА ПОДХОДА ТАРГЕТИРОВАННОГО МЕТАБОЛОМНОГО СКРИНИНГА МЕТОДОМ ВЭЖХ-МС/МС С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДУАЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ НА МОНОЛИТНОЙ КОЛОНКЕ С СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ 1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА

А.Д. Рогачев<sup>а,б</sup>, Н.В. Басов<sup>а,б</sup>, М.А. Алешкова<sup>а,б</sup>, Е.В. Гайслер<sup>а,б</sup>, Ю.С. Сотникова<sup>а,б,в</sup>,  
Ю.В. Патрушев<sup>б,в</sup>, Т.Г. Толстикова<sup>а,б</sup>, О.И. Яровая<sup>а,б</sup>, А.Г. Покровский<sup>б</sup>, Н.Ф. Салахутдинов<sup>а,б</sup>

- <sup>а)</sup> Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,  
пр. Лаврентьева, д. 9, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: [rogachev@nioch.nsc.ru](mailto:rogachev@nioch.nsc.ru)  
<sup>б)</sup> Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, д. 2, Новосибирск, 630090,  
Россия  
<sup>в)</sup> Институт катализа СО РАН, пр. Лаврентьева, д. 5, Новосибирск 630090, Россия

В данной работе представлен подход к глобальному таргетированному скринингу метаболитов с применением ВЭЖХ-МС/МС и комбинации двух хроматографических анализов, осуществляемых в режимах НПЛС и обращенно-фазовой хроматографии. Исследование проводили с использованием колонки с монолитным сорбентом, являющимся сополимером стирола, дивинилбензола и 1-винил-1,2,4-триазола, а также подвижной фазы А с высокой основностью (буферный раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  с pH=9.8). Благодаря сочетанию ортогональных режимов разделения предложенный подход обеспечивает определение широкого спектра метаболитов и является более эффективным по сравнению с методами, использующими один хроматографический режим. В данной работе был проведен метаболомный скрининг образцов крови мышей, подвергшихся рентгеновскому облучению. Полученные результаты коррелируют с литературными данными, что свидетельствует о применимости этого метода для метаболомных исследований.

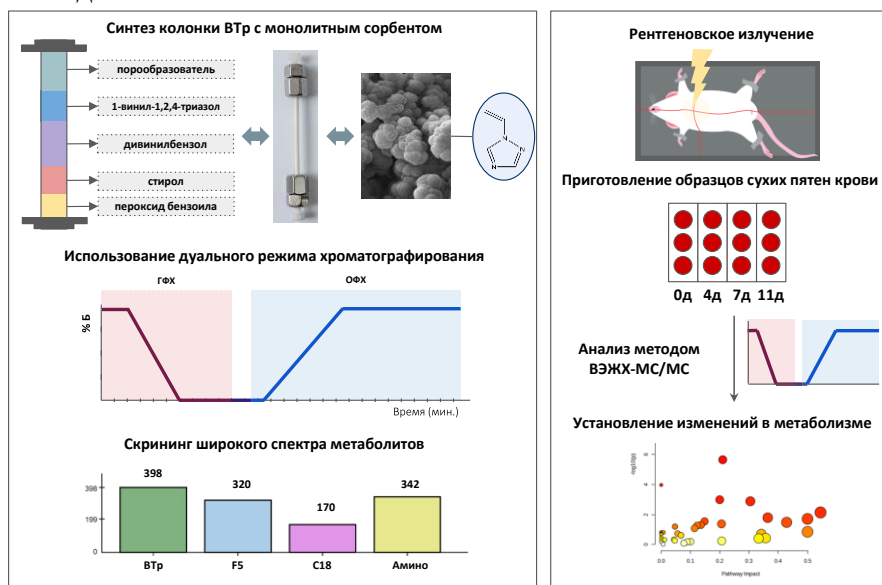


Рис. 1. Основные этапы разработки метода и анализа биологических образцов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ №22-23-01068.

### Литература

1. Басов Н.В. и др. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2022, 30, 591-598.

## КОМПЛЕКСЫ ИРИДИЯ С 1,2-БИС(2,6-ДИИЗОПРОПИЛФЕНИЛ)ИМИНОАЦЕНАФТЕНОМ

Н.Ф. Ромашев<sup>a)</sup>, В.И. Комлягина<sup>a),b)</sup>, И.В. Бакаев<sup>a)</sup>, А.Л. Гушин<sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> *Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, просп. акад. Лаврентьева, д.3, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: [nikolaj.romashev75@gmail.com](mailto:nikolaj.romashev75@gmail.com)*

<sup>b)</sup> *Новосибирский научно-исследовательский государственный университет, ул. Пирогова, д.1, Новосибирск, 630090, Россия*

Бис(арилимино)аценафтены (BIAN) относятся к классу редокс-активных лигандов. Их ключевой особенностью является способность обратимо принимать до четырех электронов и обратимо обмениваться ими с координирующим металлом, что позволяет запускать различные редокс-превращения. Для некоторых металлокомплексов с BIAN обнаружена редокс-изомерия или валентная таутомерия.

Несмотря на внушительное количество публикаций координационные свойства BIAN по периодической таблице изучены крайне неравномерно. Наибольшее внимание уделено комплексам элементов главных групп и переходных металлов 3d-ряда, тогда как комплексы 4d- и 5d-элементов изучены достаточно избирательно. Основное количество публикаций приходится на комплексы палладия и платины ввиду их востребованности для различных каталитических приложений. С другой стороны, количество работ, затрагивающих 9 группу (Rh, Ir), крайне невелико: на сегодняшний день известно не больше 20 структурно охарактеризованных соединений M/BIAN (M = Rh, Ir). В связи с этим, данная работа посвящена исследованию комплексов иридия с 1,2-бис(2,6-диизопропилфенил)иминоаценафтенем (dpp-bian) [2].

Ряд комплексов иридия с dpp-bian: [Ir(cod)(dpp-bian)Cl] (1), [Ir(cod)(NO)(dpp-bian)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (2), [Ir(cod)(dpp-bian)](BF<sub>4</sub>) (3) и [Ir(cod)(dpp-bian)(CCPh)] (5) был получен и охарактеризован набором физико-химических методов, включая рентгеноструктурный анализ и циклическую вольтамперометрию. Комплексы 1, 2 и 4 имеют квадратно-пирамидальное строение, тогда как в комплексе 3 атом иридия имеет плоскоквадратное координационное окружение. В нитрозокомплексе 2 угол Ir-NO составляет 125°. Циклическая вольтамперометрия для комплексов 1 и 3 выявила наличие последовательных квазиобратимых процессов восстановления, локализованных на дииминовом фрагменте, а также квазиобратимого и необратимого процесса окисления для 1 и 3, соответственно. Магнетохимические измерения для 2 в диапазоне от 1.77 до 300 К выявили увеличение магнитного момента с повышением температуры до 1.2 μВ (при 300 К). Нитрозокомплекс 2 нестабилен в растворе и теряет NO с образованием [Ir(cod)(dpp-bian)](BF<sub>4</sub>) (3). Парамагнитный комплекс [Ir(cod)(dpp-bian)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (4) также обнаружен в растворе 2 в результате его разложения.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (Грант 21-13-00092)

### Литература

1. Fedushkin I. L. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 2355-2357.
2. Romashev N. F. *Int. J. Mol. Sci.* **2023**, 24(13), 10457.

## ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ИНГИБИТОРЫ БЕЛКА ALK5: СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

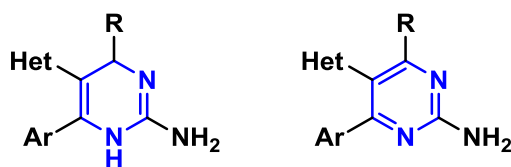
А.А. Сачкова, Ю.Д. Рысина, Е.С. Щегравина, А.Ю. Федоров

*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет  
им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, д.23, Нижний Новгород, 603022, Россия,  
e-mail: [nastia.sachkova@yandex.ru](mailto:nastia.sachkova@yandex.ru)*

Одним из активно развивающихся подходов в таргетной терапии является использование бифункциональных молекул PROTAC, обеспечивающих не просто ингибирование, а полное расщепление белка-мишени. При этом в состав молекул входят два лиганда, один из которых связывается с белком E3-лигазой, другой - с патогенным белком, и зачастую синтез данного лиганда осуществляется на основе ингибиторов целевого белка.

В качестве мишени для действия PROTACs нами был выбран белок ALK5 (активин-подобная рецепторная киназа 5). При онкологических заболеваниях, гиперэкспрессия данного белка делает опухолевые клетки «невидимыми» для иммунной системы, а также способствует интенсивному росту опухоли.

Основываясь на литературных данных, были определены ключевые особенности структуры ингибиторов ALK5, необходимые для связывания с целевым белком, в соответствии с этим получены целевые молекулы (рисунок 1) и проведено исследование их цитотоксической активности. Планируется дальнейшее исследование биологической активности полученных молекул методом Western Blot и создание молекул PROTAC на их основе.



R = Ph, t-Bu

Het = гетероароматический заместитель

**Рисунок 1.** Выделенные особенности ингибиторов ALK5  
и общий вид полученных соединений.

*Работа выполнена при поддержке программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.*

## КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ ГЕТЕРОБИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ

Д.В. Седлова, Е.С. Осипова, Е.И. Гуцул, Н.В. Белкова, Е.С. Шубина

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д.28,  
г. Москва, 119334, Россия, e-mail: [dkokras@gmail.com](mailto:dkokras@gmail.com)*

Поскольку водород обладает высокой теплотой сгорания, он может быть использован в качестве альтернативы углеводородному топливу. Для развития водородной энергетики необходимы безопасные системы хранения и транспортировки водорода высокой чистоты. В качестве такой системы может быть использована муравьиная кислота, которая малотоксична, содержит 4.4% водорода по массе и имеет плотность водорода 53 г/л. При подборе условий и катализатора возможно направить разложение муравьиной кислоты до  $H_2$  и  $CO_2$  [1]. В настоящее время актуальным является поиск эффективных катализаторов дегидрирования муравьиной кислоты.

Наибольшую эффективность в процессах (де)гидрирования продемонстрировали бифункциональные катализаторы, такие как фрустрированные Льюисовы пары и их аналоги, благодаря их способности к гетеролитическому расщеплению молекулы водорода [2]. Ранее было показано, что взаимодействие основного пинцетного гидрида палладия ( $^{tBu}PCP$ )PdH с кислотным гидридом вольфрама  $CpW(CO)_3H$  приводит к образованию биметаллического комплекса ( $^{tBu}PCP$ )Pd(OC)W(CO) $_2$ Cp, который способен обратимо присоединять водород [3], что позволяет рассматривать такие комплексы как аналоги FLP. Было установлено, что данные комплексы проявляют активность в реакции каталитического дегидрирования амин-боранов [4].

В рамках данной работы была расширена серия биметаллических комплексов ( $^{tBu}PXCYP$ )Pd(OC)M(CO) $_2$ L (X, Y = CH $_2$ , O; M = Mo, W; L = Cp, Tp) и исследовано их взаимодействие с муравьиной кислотой в каталитических и стехиометрических условиях при помощи ИК ( $\nu_{CO}$ ) и ЯМР ( $^1H$ ,  $^{31}P\{^1H\}$ ) спектроскопии, а также измерения изменения давления выделяющихся газов ( $H_2 + CO_2$ ) в условиях постоянного объема. Было установлено, что каталитическая активность биметаллических комплексов растет при увеличении протонодонорной способности кислотных гидридов и протоноакцепторной способности гидридов палладия. Исследование кинетики дегидрирования HCOOH позволило определить скорость-лимитирующую стадию и предложить механизм реакции [5].

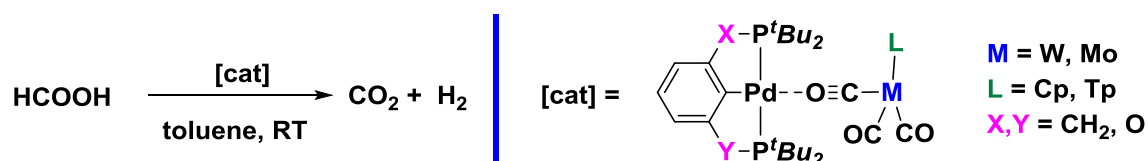


Схема 1.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 19-13-00459.

### Литература

1. Sordakis K. *et al. Chem. Rev.* **2018**, *118*, 372-433.
2. Stephan D. W. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10018-10032.
3. Osipova E. S. *et al. Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 1415-1424.
4. Osipova E. S. *et al. Chem. Sci.* **2021**, *12*, 3682-3692.
5. Osipova E.S. *et al. Organometallics*, **2023**, DOI: 10.1021/acs.organomet.3c00125

## КЕТАЛИЗАЦИЯ ГЛИЦЕРИНА АЦЕТОНОМ НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

О.Н. Коваленко, И.И. Сименцова, М.Н. Тимофеева

*ФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр. Лаврентьева, д. 5,  
Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: [sii@catalysis.ru](mailto:sii@catalysis.ru)*

В настоящее время ацетали и кетали глицерина находят применение в качестве растворителей, пластификаторов, компонентов топлив и смазочных материалов. Большой интерес представляет 2,2-диметил-4-гидроксиметил-1,3-диоксолан (золькеталь), который является перспективной добавкой к моторным топливам, увеличивающей октановое/цетановое число, снижающей вязкость и образование смол, повышающей фазовую стабильность.

Кетализацию глицерина ацетоном проводят в присутствии кислотных катализаторов. Из гетерогенных катализаторов особо выделяют цеолиты, для которых характерны стабильность в распределении каналов пор в кристаллической структуре и высокая термическая устойчивость, позволяющая проводить многократные регенерации.

В данной работе было исследовано влияние текстурных и кислотных характеристик цеолитов фожазита (FAU,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 14.9, 97$  и  $810$ ) и морденита (MOR,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 29.2$ ) на эффективность конверсии глицерина и селективность по золькеталю в реакции циклоконденсации глицерина ацетоном при мольном отношении ацетон/глицерин 2.5.

Показано, что основными продуктами реакции в присутствии исследованных цеолитов, при  $T=25-50^\circ\text{C}$ , являются золькеталь и его изомер 2,2-диметил-1,3-диоксан-5-ол. Селективность по золькеталю практически не зависит от времени реакции и снижается в ряду:  $\text{FAU-97} > \text{FAU-14.9} = \text{MOR-29.2} > \text{FAU-810}$ .

Определено, что в образцах фожазита количество глицерина, превращаемого в единицу времени брэнстедовскими кислотными центрами (БКЦ), зависит от соотношения в них  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Уменьшение степени dealюминирования приводит к увеличению конверсии глицерина:  $\text{FAU-14.9} > \text{FAU-97} > \text{FAU-810}$ .

Методом ИК-спектроскопии с использованием пиридина в качестве молекулы-зонда показано также, что концентрация БКЦ в образце морденита существенно выше, чем в образцах фожазита; сила протонных центров MOR-29.2 близка к FAU-14.9.

С помощью низкотемпературной адсорбции азота определено, что объем микропор в мордените составляет более 80%, а мезопор — около 17%, тогда как во всех образцах фожазита микро- и мезопоры присутствуют в равном соотношении, составляющем около 50%.

Показано, что сорбционная емкость цеолитов по отношению к глицерину различается, изменяясь в следующем порядке:  $\text{FAU-14.9} > \text{FAU-97} > \text{MOR-29.2} > \text{FAU-810}$ .

Каталитическая активность у образца морденита в реакции глицерина с ацетоном меньше, чем у образцов FAU-14.9 и FAU-97 и выше, чем у FAU-810. В структуре морденита не все кислотные центры могут быть доступны для реагентов и способны участвовать в реакции.

Эффективность кетализации глицерина ацетоном на исследованных цеолитных катализаторах определяется доступностью кислотных центров для реагентов. При условии одинаковой доступности реагентов, в случае одной цеолитной топологии, эффективность катализаторов определяется концентрацией и силой их кислотных центров.

## НОВЫЕ СПОСОБЫ МОДИФИКАЦИИ СУБ(АЗА)ФТАЛОЦИАНИНОВ БОРА (III) С АННЕЛИРОВАННЫМИ ПИРАЗИНОВЫМИ И 1,4-ДИАЗЕПИНОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ

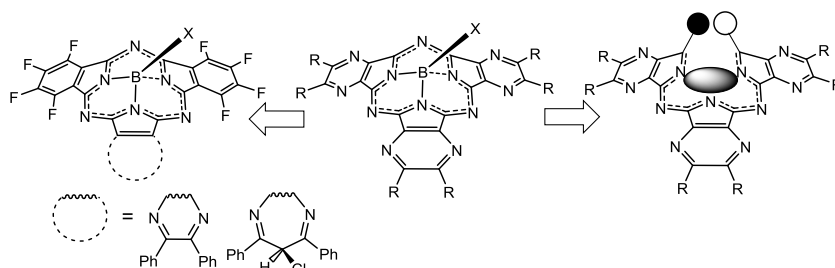
И.А. Скворцов, И.А. Никитин, М.В. Зайцев, А.Е. Чуфарин, П.А. Стужин

*НИИ макрогетероциклических соединений, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр., д.7., Иваново, 153000, Россия,  
e-mail: [ivanskvortsov@mail.ru](mailto:ivanskvortsov@mail.ru)*

Субфталоцианины [sPc] – низшие гомологи фталоцианинов [Pc], основное различие которых заключается в наличии только атома бора в качестве центрального атома и необычная конусообразная молекулярная структура. Способы модификации, т.е. введение каких-либо фрагментов на периферию или аксиально у [sPc] аналогичны и для [Pc], за исключением замещения центрального атома. В литературе до сих пор не были описаны методики деборирования или замены бора у субфталоцианина на другой элемент периодической системы.

С другой стороны, активно применяется как подход аксиальной модификации, так и периферийной функционализации, с целью тонкой настройки физико-химических свойств, благодаря чему [sPc] активно исследуются как потенциальные материалы для органической фотовольтаики и терапии [2].

В докладе будут обсуждаться наши последние результаты о различных синтетических подходах к получению ряда фенил и хлор-замещенных азааналогов субфталоцианина симметричного и несимметричного строения, содержащие пиразиновые [3,4] или 1,4-дiazепиновые фрагменты. Установлено, что смешанная циклотримеризация динитрилов сопровождается электрофильным хлорированием 1,4-дiazепинового цикла выделяющимся Cl<sub>2</sub> с образованием дибензосубпорфиразина с конденсированным 6-хлор-5,7-дифенил-6H-1,4-дiazепиновым фрагментом. Также впервые будут представлены экспериментальные результаты по деборированию субпорфиразинового макроцикла. Полученный продукт деборирования удалось выделить, охарактеризовать как спектральными методами, так и РСА монокристалла.



*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 20-53-26004) и программы «Постдок в ИГХТУ».*

### Литература

1. A. Meller, A. Ossko. *Monatshefte Fur Chemie*. **1972**, 103 (1), 150–155.
2. Burtsev I.D., T.V. Dubinina, et al. *Dyes and Pigments*. **2022**, 207, 110690.
3. I.A. Skvortsov, P.A. Stuzhin, et al. *Dyes and Pigments*. **2021**, 185, 108944.
4. I.A. Skvortsov, P.A. Stuzhin, et al. *Dyes and Pigments*. **2022**, 202, 110282.



## СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ЦИТОТОКСИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ДИАРИЛМЕТАНА И ДИБЕНЗОКСАНТЕНА

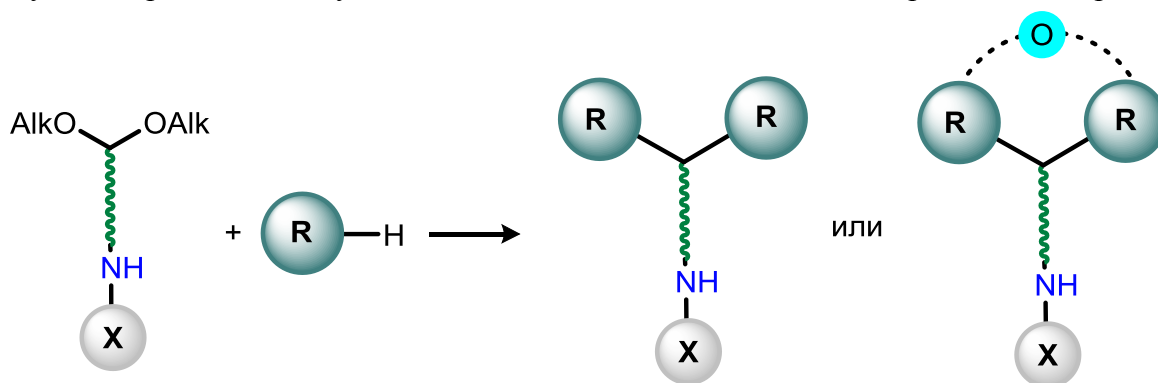
А.В. Смолобочкин<sup>a)</sup>, А.С. Газизов<sup>a)</sup>, Д.А. Дикушин<sup>b)</sup>, А.Р. Бурилов<sup>a)</sup>, М.А. Пудовик<sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> *Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, ул. Академика Арбузова д.8, г. Казань, 420088, Россия,  
e-mail: [SmolobochkinAV@mail.ru](mailto:SmolobochkinAV@mail.ru)*

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

Производные диарилметана и дибензоксантена нашли применение в медицине, сельском хозяйстве и технике. Особенно интересна их противоопухолевая активность, поскольку злокачественные новообразования являются одной из основных проблем современного здравоохранения. Поэтому разработка новых, более простых и удобных способов получения соединений этого класса остаётся одной из важных задач органической химии.

Предложенный нами метод основан на кислотно-катализируемой реакции *N*-функционализированных аминокеталей с ароматическими и гетероциклическими нуклеофилами. К преимуществам метода можно отнести высокий выход целевых соединений, мягкие условия реакции и отсутствие необходимости использования дорогостоящих реактивов.



Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Минобрнауки России в ФИЦ КазНЦ РАН (соглашение № 075-15-2022-1128, от 30.06.2022 г.).

## КОНВЕРСИЯ ДМЭ В ЖИДКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ В ПРИСУТСТВИИ НАНОРАЗМЕРНОГО ЦЕОЛИТА Zn-MFI

Ю.М. Снатенкова, З.М. Матиева, Н.В. Колесниченко

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Ленинский проспект, д. 29,  
Москва, 119991, Россия, e-mail: [snatenkova@ips.ac.ru](mailto:snatenkova@ips.ac.ru)*

В последние годы в связи с истощением разрабатываемых ресурсов традиционной нефти и ужесточением требований к его экологическим характеристикам инновационно ориентированные компании мира все больше внимания уделяют развитию технологий производства синтетических жидких углеводородов (УВ) из синтез-газа, получаемого из любого углеродосодержащего сырья (газ, уголь, биомасса). После разработки одностадийного способа получения диметилового эфира (ДМЭ) из синтез-газа возрос интерес исследователей к технологии получения моторного топлива и других ценных нефтехимических продуктов из ДМЭ [1, 2]. В этой области перспективно использование в качестве катализаторов наноразмерных цеолитов MFI. Благодаря большей площадью наружной поверхности и лучшей доступности внутренних микропор обеспечивается снижение внутридиффузионного торможения и большая доступность активных центров цеолита для молекул реагента [3]. В работе изучено влияние размера кристаллитов и мольного отношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  цеолита MFI, природы модификатора и способа их введения в состав цеолита (ионный обмен, пропитка и на стадии синтеза) на его физико-химические и каталитические свойства в превращении ДМЭ в смесь жидких УВ (температура 340°C, давление 10 МПа, в среде синтез-газа ( $\text{H}_2/\text{CO} = 70/30$ )). Установлено, что наибольшую активность и селективность проявляют цинксодержащие катализаторы на основе наноразмерного цеолита марки CBV80 (Zeolyst), полученного УЗ-обработкой и введением цинка ионным обменом, и катализатор с введением цинка на стадии синтеза наноразмерного цеолита MFI. На этих катализаторах селективность по жидким УВ составляет 85-90 мас. % с содержанием более 80 мас. % изо-парафинов и не более 10 мас. % ароматических соединений.

Исследование выполнено на базе ИНХС РАН за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-73-30046).

### Литература

1. Zhou W., Cheng K., Kang J., Zhou C., Subramanian V., Zhang Q., Wang Y. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 3193-3228.
2. Хаджиев С. Н., Колесниченко Н. В., Маркова Н. А., Букина З. М., Ионин Д. А., Графова Г. М., Лин Г. И. Патент РФ № 2442767. 2010.
3. Ali M., Kim J. J., Zafar F., Shen D., Wang X., Bae J. W. *Catalysts*. **2023**, *13*, 910.

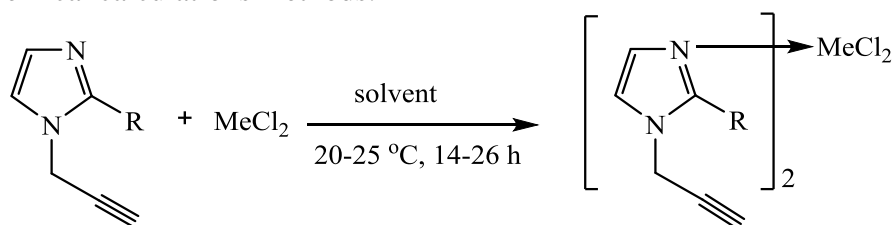
## METAL COMPLEXES PROPARGYL IMIDAZOLES WITH ZINC (II) AND COBALT (II) CHLORIDES: SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES

I.V. Sterkhova, L.N. Parshina, L.A. Grishchenko, T.N. Borodina, L.A. Belovezhets, V.A. Semenov

A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,  
1 Favorsky Street, 664033 Irkutsk, Russian Federation, e-mail: [irina\\_sterkhova@irioch.irk.ru](mailto:irina_sterkhova@irioch.irk.ru)

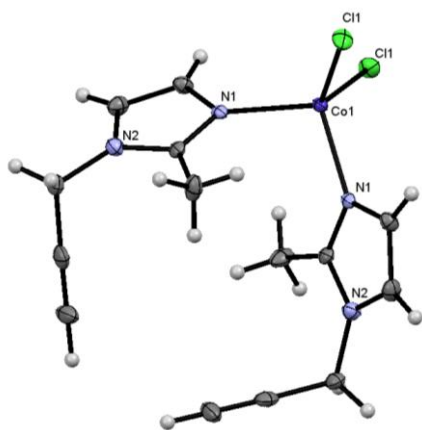
The discovery of *Cisplatin* as an anticancer drug gave a powerful impetus to the development of the chemistry of metal-containing compounds. Metal complex compounds with imidazole rings as ligands are structural elements of metalloproteins. Among the metal complexes of N-alkenylimidazoles, compounds with anti-hypoxic and anti-anemic activity were found (*Acyzol*, *Kobazol*) [1, 2]. Complexes based on propargyl imidazoles were not described in the literature before.

N-Propargyl imidazol and N-propargyl-2-methyl imidazole complexes with chlorides of zinc (II) and cobalt (II) were synthesized (Scheme) and studied by X-ray analysis, NMR, FTIR spectroscopy and quantum chemical calculations methods.



Me = Zn, R = H (1); R = CH<sub>3</sub> (2)  
Me = Co, R = H (3); R = CH<sub>3</sub> (4)

**1-4**



Complexes **1-4** exhibit tetrahedral geometry demonstrating the configuration of the MeN<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> type. Crystal structure of studied compounds forms by numerous non-covalent interactions including  $\pi$ -stacking and hydrogen bonds CH $\cdots$ Cl type. According to the AIM analysis data the nature of coordination bonds metal-ligand in complexes **1-4** replies to an intermediate type of the interatomic interaction, whereas non-covalent interaction belongs to the closed-shell type. Antibacterial activity of **1-4** was checked in relation to such microorganisms as *E. durans*, *B. subtilis* and *E. coli*.

### References

1. Parshina, L. N.; Trofimov, B. A, *Russ. Chem. Bull.* **2011**, *60*, 601-614.
2. Parshina, L. N., Grishchenko, L. A., Khilko, M. Ya., Gusarova, N. K., Trofimov, B. A. *Dokl. Chem.* **2016**, *471* (2), 360-361.

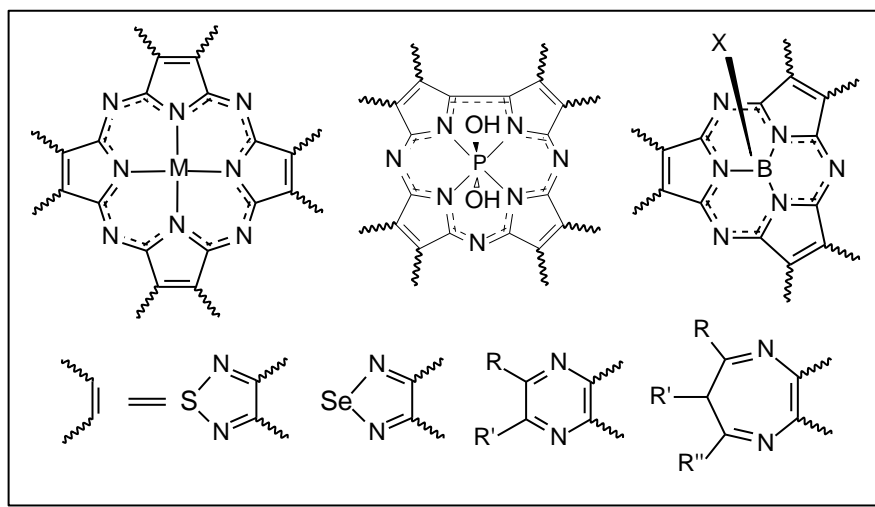
This work was performed using the equipment of the Baikal Analytical Center for Collective Use and supported by the Russian Science Foundation, project № 23-23-10007.

## ПОРФИРАЗИНОИДЫ С АННЕЛИРОВАННЫМИ ГЕТЕРОЦИКЛАМИ

П.А. Стужин

*Ивановский государственный химико-технологический университет  
Шереметевский пр-т, 7, Иваново, 153025, Россия, e-mail: [stuzhin@isuct.ru](mailto:stuzhin@isuct.ru)*

В докладе рассматриваются особенности строения и свойств гетероциклических аналогов фталоцианина, в т.ч. порфиразинойдов с сокращенным макроциклом – корролазинов и субпорфиразинов, в которых вместо бензольных колец к макроциклу аннелированы фрагменты ароматических гетероциклов, получающихся на основе диаминамалеодинитрила – 1,2,5-халькогенадиазольными [1] и пиразиновыми [2,3].



Показаны возможности использования порфиразиновых макроциклов супрамолекулярной химии, в т.ч. в построении пористых каркасных систем.

Результаты, представленные в докладе, были получены благодаря поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований (20-53-26004) и Российского научного фонду (17-13-01422п, 23-43-00136).

### Литература

1. Stuzhin P. A., Ercolani C. Porphyrazines with annulated heterocycles In: *Porphyrin Handbook*. Volume 15/ edited by Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R. Amsterdam, Elsevier Science, **2003**. P. 263-364.
2. Donzello M. P., Ercolani C., Stuzhin P.A. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 1530-1561
3. Donzello M.P., Ercolani C., Novakova V., Zimcik P., Stuzhin P.A. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, 309, 107-179.

## **ИНИЦИИРОВАНИЕ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ**

А.Е. Тарасов, А.А. Грищук, Ю.В. Подвальная, Э.Р. Бадамшина

*Федеральный исследовательский центр Проблем химической физики и медицинской химии  
РАН, проспект академика Семенова, д.1, Черноголовка, 142432, Россия,  
e-mail: [atarasov@icp.ac.ru](mailto:atarasov@icp.ac.ru)*

Существующая технология производства полиакрилонитрила базируется на радикальном механизме полимеризации, но изучение анионной полимеризации акрилонитрила как альтернативного способа получения полиакрилонитрила продолжается. Связано это с тем, что синтез полиакрилонитрила по анионному механизму характеризуется высоким выходом полимера, возможностью проведения реакции при высоких скоростях и при температурах от криогенной до комнатной, возможностью контролировать молекулярно-массовые характеристики полимера, а также получать полиакрилонитрильное волокно непосредственно из реакционного раствора. Однако анионная полимеризация акрилонитрила, осуществляемая под действием большинства известных иницирующих систем, характеризуется большей по сравнению с радикальными процессами интенсивностью протекания реакций передачи цепи на полимер с образованием полиакрилонитрила различной степени разветвленности.

В работе исследована структура активного центра, ведущего анионную полимеризацию акрилонитрила под действием циклических аминов. Анализ ЯМР спектров продуктов взаимодействия акрилонитрила с 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-еном (ДБУ) и 1,4-дiazдбицикло[2,2,2]октаном (ДАБКО) показал, что активный центр ведущий полимеризацию акрилонитрила представляет собой аддукт циклического амина с акрилонитрилом. Химические сдвиги сигналов ДБУ в аддукте с акрилонитрилом согласуются с аддуктами ДБУ с другими соединениями. С помощью ЯМР спектроскопии также было показано, что эффективность иницирования полимеризации низкая, только незначительная часть инициатора образует активные центры, ведущие полимеризацию. Структура активного центра, приводящего к анионной полимеризации акрилонитрила, подтверждена квантово-химическими расчетами термодинамических параметров равновесия присоединения АН к амину. Изучение кинетических закономерностей расходования мономера в процессе полимеризации показывает, влияние катализатора на кинетику полимеризации носит сложный характер. Установлено, что при низких концентрациях ДБУ анаморфозы кинетических кривых полимеризации АН спрямляются в координатах уравнения второго порядка. Можно предположить, что при столь низких концентрациях ДБУ даже при проведении реакции в сухих условиях нарушается соотношение  $[H_2O]/[Амин] < 0,6$ , и вода оказывает влияние на тип активного центра, ведущего полимеризацию и его активность. При этом на кинетических кривых наблюдается период индукции, длящийся около 50 минут, наличие которого согласуется с результатами квантово-химических расчетов. По мере увеличения концентрации катализатора период индукции уменьшается и, очевидно, меняется механизм полимеризации, так как скорость расходования мономера начинает подчиняться закону первого порядка.

Работа выполнена по теме № 0089-2019-0008 Государственного задания (№ гос. регистрации АААА-А19-119041090087-4) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

## ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ $As_2S_3$ И ЗОЛОТА НА ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ УРЕТАНАКРИЛАТНЫХ МОНОМЕРОВ

В.Е. Тарасов, Р.Т. Исмаилов, Ю.Э. Бурункова

*Национальный исследовательский университет ИТМО, пр. Кронверкский, д.49, лит. А,  
Санкт-Петербург, 197101, Россия, e-mail: [vetarasov@itmo.ru](mailto:vetarasov@itmo.ru)*

Современные технологии оптики требуют новых материалов, позволяющих создавать миниатюрные изделия сложной формы, что невозможно при использовании классических неорганических материалов. Поэтому перспективным является получение наноматериалов, путем внесения функционального компонента – халькогенидных наночастиц в смесь мономеров, с дальнейшей полимеризацией [1].

В работе исследовали влияние наночастиц  $As_2S_3$  и золота на процесс фотополимеризации смеси акрилатов.

Были использованы мономеры: (акрилат фенилового эфира этиленгликоля (2-феноксиэтилакрилат) (Aldrich № 40,833-6) и диуретандиметакрилатная смесь изомеров (Aldrich № 436909)), инициатор – бис(циклопентадиенил)бис[2,6-дифтор-3-(1-пиррил)фенил] титан (Irgacure 784) (CAS № 125051-32-3), наночастицы золота (НЧЗ) диаметром 5 нм с модифицированной поверхностью додекантиолом (AuNPs № 3014, Nanoprobes), наночастицы сульфида мышьяка (Ш) (НЧ ХГ), полученные растворением халькогенидных стекол в диэтиламине (ДЭА). Халькогенидные стекла (ХГС) были получены методом стандартного синтеза.

Влияние НЧ ХГ и НЧЗ на фотополимеризацию исследовано по изменению содержания в образце двойных связей  $C=C$ , входящих в состав мономеров. Исследование проводилось на приборе: Bruker Tensor 37. Содержание НЧ ХГ инициатора варьировалось в единицах % мас., НЧЗ вводили менее 1 % мас.

В результате исследования были установлены следующие факты:

1. НЧ ХГ значительно замедляют процесс фотополимеризации уретанакрилатных мономеров при использовании инициатора Irgacure 784 (вплоть до полного ингибирования процесса);
2. Важным является соотношение НЧ ХГ и Irgacure 784, а также выбранный растворитель для ХГС;
3. Совместное введение НЧ ХГ и НЧЗ в некоторых соотношениях повышает скорость фотополимеризации и степень конверсии мономеров по сравнению с исходным показателем недопиррованной смеси мономеров;
4. Механизм влияния НЧ ХГ на процесс полимеризации заключается во взаимодействии электрофильных частиц  $As_2S_3$  с ароматическими кольцами инициатора, с последующим образованием устойчивых комплексов;
5. При совместном введении НЧ ХГ взаимодействуют с НЧЗ, с образованием устойчивого комплекса, в данном комплексе величина положительного заряда на электрофильном центре уменьшается, поэтому при взаимодействии комплекса  $As_2S_3-Au$  с Irgacure 784, стабилизирующий эффект становится меньше. В результате данных взаимодействий и перераспределений зарядов наночастицы золота ослабляют стабилизацию молекулы инициатора Irgacure 784 наночастицами сульфида мышьяка, что ускоряет фотолиз инициатора, запуская реакцию полимеризации уретан-акрилатных мономеров.

### Литература

1. J. Burunkova, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, May 2019, Volume 30, Issue 10, pp 9742–9750 <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01309-w>

## СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КЕТОИМИНАТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТОЛУИЛАЦЕТАТА ДИФТОРИДА БОРА

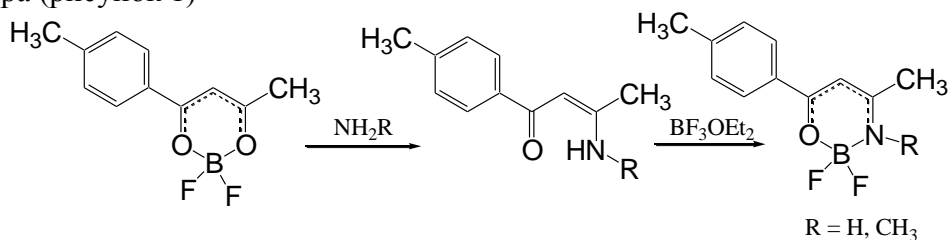
Г.О. Третьякова<sup>a,b)</sup>, Е.В. Федоренко<sup>b)</sup>, И.В. Свистунова<sup>a)</sup>, А.Г. Мирочник<sup>b)</sup>

<sup>a)</sup> ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет», п. Аякс, д. 10, о. Русский,  
г. Владивосток, Россия, 690922, e-mail: [tretyakova.go@dvfu.ru](mailto:tretyakova.go@dvfu.ru)

<sup>b)</sup> ФГБУН Институт химии ДВО РАН, просп. 100-летия Владивостока, д. 159, г. Владивосток,  
Россия, 690022

Важным классом органических люминофоров являются  $\beta$ -кетоиминаты дифторида бора благодаря способности к агрегационно- и кристаллизационно-индуцированной эмиссии [1]. Кристаллизационно-индуцированная эмиссия является важным феноменом, позволяющим преодолеть процессы концентрационного тушения и получить перспективные твердотельные люминофоры, которые могут быть использованы в качестве люминесцентных сенсоров и smart-материалов [2,3].

Проведен синтез кетоиминатных производных толуилацетатата дифторида бора действием соответствующего амина на дикетонатный комплекс с последующим хелатированием эфиратом трифторида бора (рисунок 1)



Проведен сравнительный анализ особенностей строения и люминесцентных свойств  $\beta$ -кетоиминатов дифторида бора и их кислородсодержащего аналога методами рентгено-структурного анализа, стационарной люминесцентной спектроскопии и квантово-химического моделирования.

Установлено, что в молекулах кетоиминатов наблюдается нарушение квазиароматичности хелатного цикла. Показано, что для разбавленных растворов кетоиминатных комплексов наблюдается зависимость спектров люминесценции от длины волны возбуждающего света и спектров возбуждения от длины волны люминесценции.

Установлено, что для кетоиминатного комплекса с водородным заместителем у атома азота в кристалле наблюдается конкуренция между двумя типами водородной связи N-H...F-B и C-H...F-B, что обуславливает наличие двух независимых молекул. Введение метильного заместителя к атому азоту приводит к созданию стерических затруднений, препятствующих эффективному перекрытию соседних молекул в кристалле. Установлено, что для комплекса с метильным заместителем у атома азота люминесценция кристаллов имеет мономерную природу.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00463.

### Литература

1. Ito, S. *Aggregation-Induced Emission (AIE). A Practical Guide*. **2022**, p. 23-44.
2. Mei, J., *Adv. Mater.*, **2014**, 26, 5429-5479.
3. Hong, Y., *Chem. Commun.*, **2009**, 0, 4332-4353.

## ГЕТЕРОЛЕПТИЧЕСКИЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ЛИГАНДОВ АНИЛАТНОГО ТИПА

О.Ю. Трофимова, А.В. Малеева

ФГБУН Институт металлоорганической химии им Г.А.Разуваева Российской академии наук,  
ул. Троицкая, д.49, Нижний Новгород, 603137, Россия, e-mail: [olesya@iomc.ras.ru](mailto:olesya@iomc.ras.ru)

Создание новых гетеролептических металл-органических координационных полимеров (МОКП) и изучение их свойств является одним из актуальных направлений супрамолекулярной химии. Перспективным в химии координационных полимеров является синтез соединений, содержащих анионные лиганды различных типов в составе звена МОКП.

Получены линейные анилатные производные цинка и кадмия, содержащие координированный на атом металла гликолевый лиганд (рис. 1).

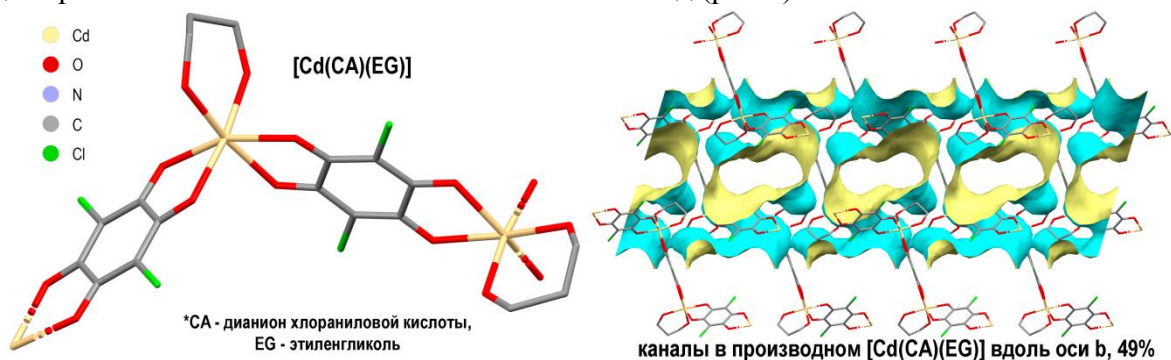


Рисунок 1. Пример анилатного производного с гликолевым лигандом в координационной сфере металла.

Получены и охарактеризованы смешанолигандные изоструктурные 3Д МОКП лантана, празеодима и неодима, на основе хлораниловой и фурандикарбоновой кислот (Рис. 2).

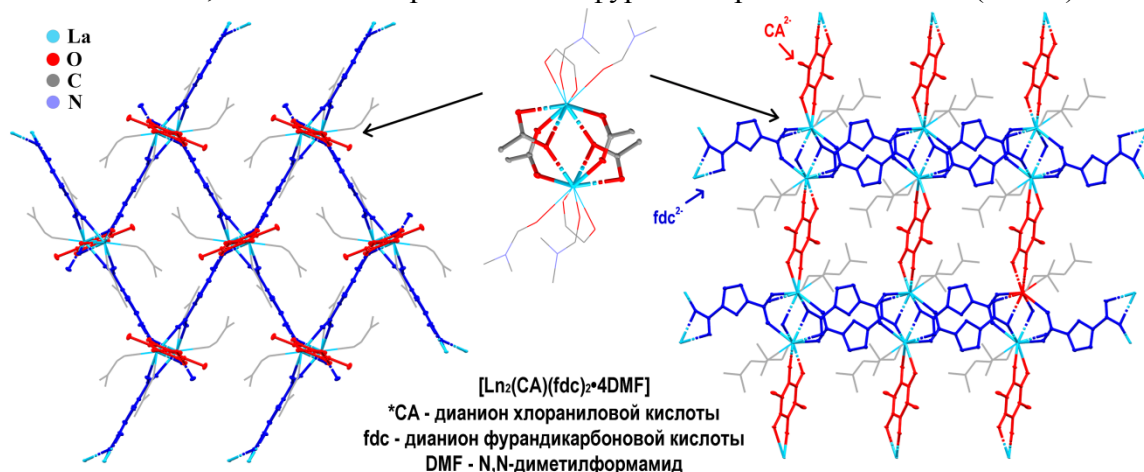


Рисунок 2. Пример гетеролептического производного лантана на основе хлораниловой и фурандикарбоновой кислот.

Финансирование:

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект РНФ № 22-23-00750).



## СПИНОВЫЕ МЕТКИ И ЗОНДЫ НА ОСНОВЕ 2,2,5,5-ТЕТРАЭТИЛПИРРОЛИДИН-1-ОКСИЛА

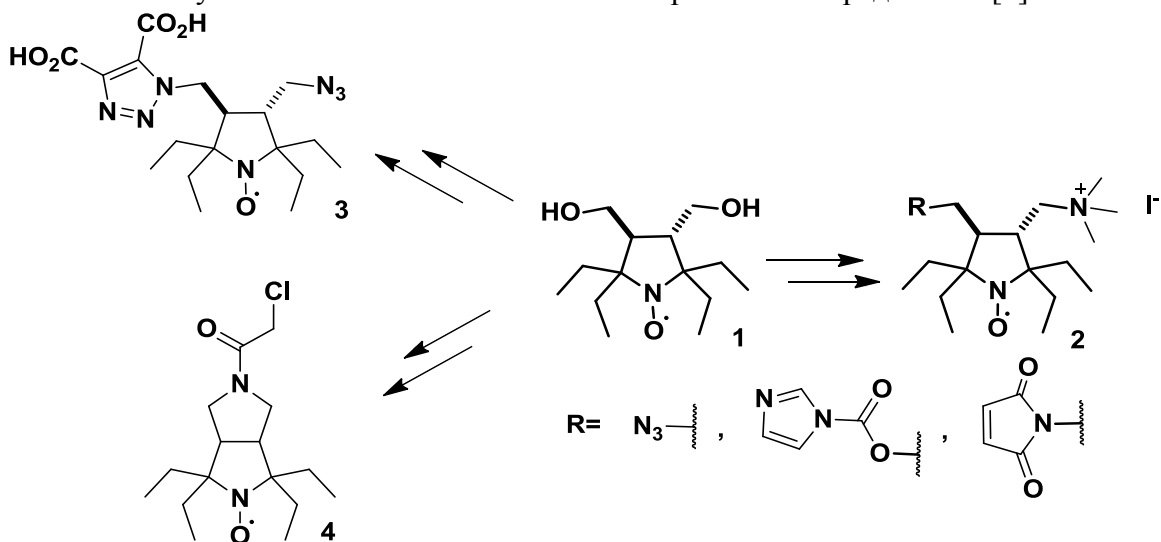
М.С. Усатов, С.А. Добрынин, И.А. Кирилюк

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова, пр-кт Академика  
Лаврентьева 9, г. Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: [musatov@nioch.nsc.ru](mailto:musatov@nioch.nsc.ru)

Нитроксильные радикалы (НР) – наиболее распространенный класс стабильных органических радикалов. Они находят широкое применение в биофизике и биомедицине в качестве спиновых меток и зондов для изучения функционирования живых систем с использованием методов ЯМР и ЭПР [1, 2].

Однако использование НР непосредственно внутри живого организма осложняется низкой устойчивостью НР к восстановлению антиоксидантами системами с образованием диамагнитного гидроксиламина не дающего сигнала в спектре ЭПР [3]. Поэтому создание устойчивых к восстановлению спиновых меток и зондов является актуальной задачей.

Нами был предложен подход к синтезу устойчивых к восстановлению спиновых меток и зондов **2**, **3**, **4**, на основе 2,2,5,5-тетраэтил-3,4-бис(гидрокси)пирролидин-1-оксила **1** – одного из наиболее устойчивых к восстановлению нитроксильных радикалов [4].



Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-13-00178

### Литература

1. Likhtenshtein G. I. *Nitroxides*. **2008**, 331.
2. Kirilyuk I. A. *Org. Biomol. Chem.* **2004**, 2, 1025.
3. Jagtap A. P. *Free Radical Res.* **2015**. 49, 78.
4. Dobrynin S. A., et al. *J. Org. Chem.* **2018**. 83, 5392.
5. Zhurko I. F. *Molecules*. **2020**. 25, 845.

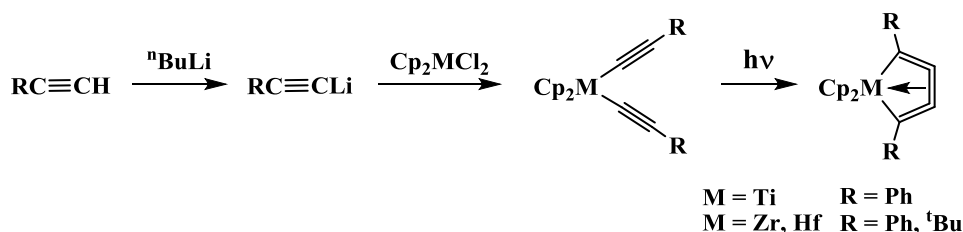
## ФОТОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД СИНТЕЗА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПЯТИЧЛЕННЫХ МЕТАЛЛАЦИКЛОКУМУЛЕНОВ

М.А. Фролов, М.В. Андреев, В.В. Бурлаков

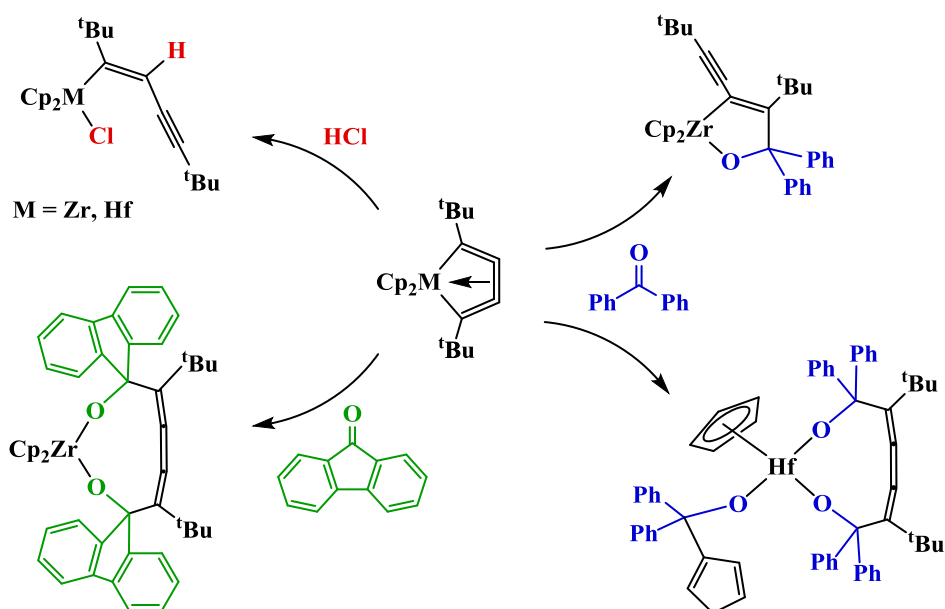
Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук,  
ул. Вавилова, д.28, стр.1, Москва, 119334  
e-mail: [frolovmikhail38@gmail.com](mailto:frolovmikhail38@gmail.com)

Пятичленные металлациклокумулены  $\text{Cp}_2\text{M}(\eta^4\text{-RC}_4\text{R})$  (где  $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ) представляют собой соединения, содержащие три кумулированные двойные связи в цикле, что обуславливает их необычное строение и уникальную реакционную способность. Однако методы их синтеза и химические свойства к настоящему моменту остаются малоисследованными.

Нами разработан простой метод синтеза пятичленных металлациклокумуленов  $\text{Cp}_2\text{M}(\eta^4\text{-RC}_4\text{R})$  исходя из  $\text{Cp}_2\text{MCl}_2$  и терминальных ацетиленов при фотовозбуждении диацетиленидов металлоценов.



При исследовании химических свойств циклокумуленов, на примере реакций циркона- и гафнациклокумуленов, содержащих *tert*-бутильные заместители, с HCl и кетонами, был получен и структурно охарактеризован ряд новых соединений циркония и гафния.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ №22-73-00326

## НОВЫЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛОВ

Б.Ч. Холхоев<sup>a)</sup>, К.Н. Бардакова<sup>b,c)</sup>, З.А. Матвеев<sup>a)</sup>, Е.О. Епифанов<sup>b)</sup>, Ю.М. Ефремов<sup>c)</sup>,  
П.С. Тимашев<sup>b,c)</sup>, В.Ф. Бурдуковский<sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> Байкальский институт природопользования СО РАН, ул. Сахьяновой, д.6, Улан-Удэ, 670047,  
Россия, e-mail: [holh\\_bat@mail.ru](mailto:holh_bat@mail.ru)

<sup>b)</sup> Институт фотонных технологий, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН,  
ул. Пионерская, д.2, г. Троицк, 108840, Россия

<sup>c)</sup> Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова,  
ул. Трубецкая, д.8-2, г. Москва, 119991, Россия

Полимеры, проявляющие эффект памяти формы (ЭПФ), относятся к группе так называемых «умных» или адаптивных материалов, которые способны восстанавливаться из деформированного состояния к своей исходной форме под воздействием внешних стимулов – температуры, электричества, света, магнитного поля, химических веществ и т.д. Материалы на основе полимеров с ЭПФ перспективны для использования в различных высокотехнологичных областях, включая электронику, аэрокосмическую индустрию, инженерию, сенсорику, робототехнику и медицину.

В настоящей работе показана возможность получения ряда новых материалов с ЭПФ на основе алифатических и ароматико-алифатических (со)ПБИ. Первый тип таких материалов представляли собой алифатические ПБИ, для синтеза которых использовались 3,3'-диаминобензидина (ДАБ) и ряд алифатических дикарбоновых кислот, содержащих 7-14 метиленовых фрагментов. Было установлено, что коэффициент фиксации временной формы ( $R_f$ ) для всех алифатических ПБИ составляет 99% и практически не меняется при циклических испытаниях, в то время как коэффициент восстановления исходной формы ( $R_r$ ) для первого цикла составляет <90 %, однако, для второго цикла увеличивается до ~91-97% и остается практически неизменным для всех последующих циклов. С целью направленного регулирования термических характеристик полимеров были также синтезированы статистические ароматико-алифатические сополибензимидазолы (соПБИ) на основе ДАБ и двух дикарбоновых кислот (4,4'-окси(бис-бензойной кислоты) и додекандикарбоновой кислоты). Показано, что  $R_f$  всех соПБИ составляет >99%, а  $R_r$  варьируется в пределах 47-97%, при этом наилучшие характеристики ЭПФ демонстрирует сополимер, содержащий 25% ароматических сегментов.

Кроме того, в рамках данной работы разработаны новые фоточувствительные композиции на основе ПБИ, которые могут быть использованы для формирования объемных изделий с использованием технологии DLP 3D-печати. Показано, что полученные композиции пригодны для формирования трехмерных объектов заданной архитектоники. Более того, полученные материалы имеют превосходные характеристики ЭПФ:  $R_r$  и  $R_f$  составляют >99%.

Благодаря набору хороших эксплуатационных характеристик материалы с ЭПФ на основе ПБИ имеют большой потенциал практического применения в различных высокотехнологичных отраслях.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 22-73-10011.

## МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ПОЛИАКРИЛАТА ЗОЛОТА НА КЛЕТКИ РАКА МОЛОЧНОЙ ЖЕЛЕЗЫ

А.К. Чигасова, Л.А. Островская, Д.Б. Корман

ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, ул. Косыгина, д.4, Москва,  
119334, Россия, e-mail: [Annagrekhova1@gmail.com](mailto:Annagrekhova1@gmail.com)

Изучение золотосодержащих соединений, как в виде наночастиц, так и в виде комплексных соединений, в качестве потенциальных противоопухолевых препаратов является одним из перспективных направлений исследований. Ранее нами в экспериментах *in vivo* была обнаружена значительная противоопухолевая активность соединения - полиакрилат золота (аурумакрил), синтезированное под руководством академика М.Г. Воронкова в Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН [1], которое представляет неполную золотую соль полиакриловой кислоты [2]. Цель данной работы состояла в изучении механизма действия полиакрилата золота *in vitro* на клетки карциномы молочной железы человека (MCF-7). В результате исследования показано, что полиакрилат золота обладает цитотоксическим и цитостатическим действием на клетки. Выраженность гибели клеток зависила от времени воздействия препарата и его концентрации. Максимальный эффект наблюдался после воздействия полиакрилата золота в концентрации 1 мг/мл: через час регистрировалось около 25% нежизнеспособных клеток, а через 24 часа - 61%. При анализе определения пути гибели клеток линии MCF-7 после действия на них полиакрилата золота показано, что с увеличением времени инкубации клеток MCF-7 с 1 часа до 24 часов наблюдается закономерное снижение доли апоптотических клеток среди погибших клеток для всех исследуемых концентраций полиакрилата золота. Полученные данные позволяют предположить, что гибель клеток, индуцированная полиакрилатом золота, может идти по другому пути, например через митотическую катастрофу. Под воздействием полиакрилата золота меняется пролиферативная активность выжившей фракции опухолевых клеток. При применении препарата в концентрации 1 мг/мл через 24 ч доля пролиферирующих клеток снижается с 60%, регистрируемых в контроле, до 7%. При изучении генотоксического действия полиакрилата золота на клетки MCF-7 модифицированным методом ДНК-комет [3] установлена способность препарата индуцировать сшивки ДНК-ДНК и ДНК-белок при отсутствии существенного влияния на образование двунитевых разрывов ДНК. Инкубация клеток MCF-7 с полиакрилатом золота в концентрации 0,5 мг/мл в течение 1 часа снижает долю ДНК в хвосте ДНК-комет ~ 4 раза, свидетельствуя о наличии сшивок ДНК, а при добавлении протеиназы К доля ДНК в хвосте ДНК комет возрастает в 3 раза, свидетельствуя о наличии сшивок ДНК-белок.

### Литература

1. Ostrovskaya, L.A. et al. *J. Of Cancer Therapy*, **2010**, 156.1, № 2, 59-65.
2. Воронков, М. Г. И др. Патент РФ № 2372091, 20.05.2008.
3. Чигасова А.К., Осипов А.Н. Патент РФ № 2799055, 03.07.2023 Бюл. № 19

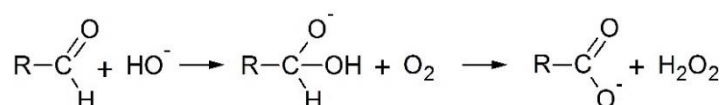
## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ ГЛЮКОЗЫ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

А.М. Шор, А.В. Михлина-Утебаева, В.А. Наслузов, Е.А. Шор

*Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ Красноярский научный центр  
СО РАН, ул. Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036, Россия, e-mail: [eshor1977@gmail.com](mailto:eshor1977@gmail.com)*

Глюконовая кислота, являющаяся результатом окисления глюкозы, представляет собой важный интермедиат, используемый в химической, пищевой, фармацевтической и легкой промышленности. В последние годы все большую популярность при получении глюконовой кислоты получают каталитические методы с использованием нанокластеров переходных металлов. Одними из наиболее привлекательных катализаторов, демонстрирующих высокую активность и селективность при получении глюконовой кислоты в жидкой фазе, являются нанокластеры на основе золота.

Многочисленные исследования процесса получения глюконовой кислоты с использованием металлических катализаторов показали, что механизм реакции довольно сложен и возможно несколько реакционных маршрутов в зависимости от внешних факторов. Рассмотреть отдельно влияние различных факторов, таких как эффект растворителя и каталитическая активность металлического нанокатализатора, представляется идеальным с помощью квантово-химического моделирования. Для установления эффекта катализатора в данной работе нами был теоретически (методом функционала плотности TPSS) изучен процесс некаталитического получения глюконовой кислоты в присутствии  $\text{OH}^-$  группы в соответствии со следующим механизмом:



Для выявления роли растворителя (воды) на протекание реакции окисления процесс был смоделирован как в газовой фазе, так и в водной среде. В результате расчетов было показано, что в газовой фазе  $\text{OH}^-$  группа образует с глюкозой прочносвязанный комплекс со свободной энергией связи  $\Delta G = -261$  кДж/моль. В тоже время,  $\text{O}_2$  образует с данным комплексом только метастабильное соединение с положительной энергией связи  $\Delta G = 37$  кДж/моль. В результате окисления образуется комплекс глюконат иона с  $\text{H}_2\text{O}_2$  (12 кДж/моль). Рассчитанный в газовой фазе барьер активации (относительно  $\text{RCHOON}^- \dots \text{O}_2$ ) составляет 45 кДж/моль. Как и ожидалось, учет эффекта сольватации приводит к дестабилизации всех интермедиатов и превращению их в метастабильные комплексы. Так комплекс глюкозы с  $\text{OH}^-$  группой становится нестабильным с  $\Delta G = 14$  кДж/моль. Соответственно, нестабильность комплекса глюконат ион  $\dots \text{H}_2\text{O}_2$  характеризуется энергией в 35 кДж/моль. Учет сольватации отражается и на величине активационного барьера, который увеличивается до 65 кДж/моль. Полученные величины энергий сольватации говорят, о том, что учет эффектов растворителя крайне важен, в особенности, для стадии с участием гидроксильной группы. Выполненное в данной работе моделирование реакции окисления глюкозы до глюконовой кислоты в водно-щелочной среде в отсутствие катализатора предвещает дальнейшее моделирование этой реакции на металлических золотосодержащих катализаторах.

Работа выполнена в рамках проекта госзадания FWES-2021-0012. Авторы благодарят Сибирский суперкомпьютерный центр ИВМиМГ СО РАН (г. Новосибирск) за предоставленное машинное время.

## НАСТРОЙКА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПИРАЗИНОПОРФИРИНОВ

Е.С. Шремзер, Д.А. Поливановская, К.П. Бирин, А.Ю. Цивадзе

Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр-т., 31,  
к.4, Москва, 119071, Россия, e-mail: [catherineshremzer@yandex.ru](mailto:catherineshremzer@yandex.ru)

Фотоактивные тетрапиррольные соединения – порфирины, – находят широкое применение в разработке биомиметических систем переноса электронов или энергии. Кроме того, они способны к генерации активных форм кислорода, что определяет их роль в разработке новых подходов к трансформации органических молекул. Ранее нашей научной группой была показана высокая фотокаталитическая активность диарил-замещенных пиразинопорфиринов в реакции окисления органических сульфидов [1], в связи с чем настоящая работа была направлена на поиск методов повышения эффективности этой фотокаталитической реакции.

Для решения поставленной задачи получена серия новых фотоактивных пиразин-аннелированных порфиринов с расширенной ароматической системой **2H-1** – **2H-5** путем конденсации 2,3-диаминопорфирина с различными ароматическими карбонильными соединениями и последующего деметаллирования (Схема 1, А) [2]. На примере реакции окисления тиоанизола изучена их фотокаталитическая активность и показано, что фотосенсибилизаторы **2H-1** – **2H-5** обеспечивают полную конверсию субстрата и селективность до 100% за 16 ч. при загрузке  $10^{-2}$  мол.%. Снижение загрузки катализатора до  $10^{-3}$  мол.% позволило выявить повышенную эффективность полученных  $\pi$ -расширенных порфириновых фотосенсибилизаторов по сравнению с тетрафенилпорфирином – типичным модельным соединением.

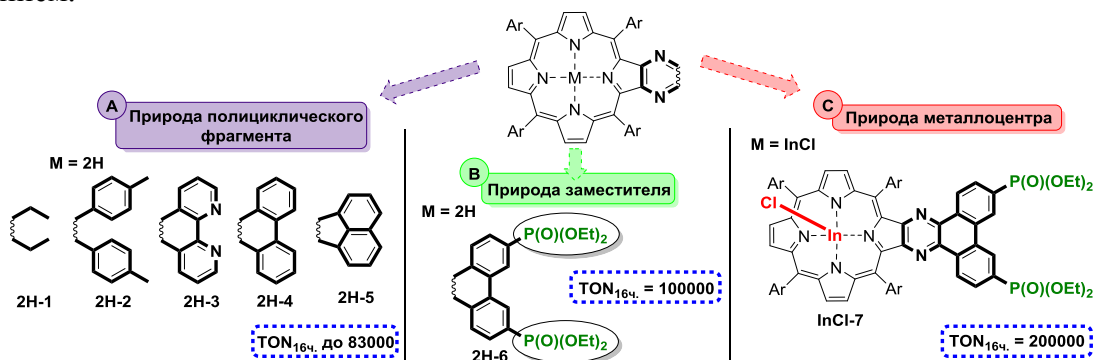


Схема 1. Серия фотоактивных пиразин-аннелированных порфиринов.

Оказалось, что помимо варьирования природы полициклического фрагмента настройка фотокаталитической эффективности может быть осуществлена посредством периферийной функционализации и варьирования природы металлоцентра (Схема 1, В, С). Так, введение фосфорильных групп и получение комплекса индия(III) позволили планомерно повысить TON вплоть до величины 200000 при загрузке катализатора **InCl-7**  $5 \cdot 10^{-4}$  мол.%. Возможность введения периферийных якорных групп в молекулы открывает дополнительные перспективы создания рециклизуемых гибридных гетерогенных катализаторов на основе полученных соединений.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00542.

### Литература

1. Polivanovskaia, D. A. et al, *J. Catal.*, **2022**, 413, 342-352.
2. Shremzer, E. S. et al, *Dyes and Pigments*, **2023**, 210, 110935.

## РАЗРАБОТКА АНТИСЕПТИЧЕСКИХ СРЕДСТВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДОКСИНА

Н.В. Штырлин, С.В. Сапожников, Е.С. Булатова, М.Н. Агафонова, А.Г. Иксанова,  
Р.М. Вафина, Р.Р. Казакова, А.С. Яндиминова, Ю.Г. Штырлин

Казанский (Приволжский) федеральный университет, ул. Кремлевская, д.18, Казань, 420008,  
Россия, e-mail: [Nikita.Shtyrlin@kpfu.ru](mailto:Nikita.Shtyrlin@kpfu.ru)

Несмотря на то, что четвертичные аммониевые соединения используются в клинической практике уже более века, разработка на их основе новых антисептиков, обладающих низкой токсичностью и высокой противомикробной активностью в отношении, прежде всего, резистентных штаммов микроорганизмов, является одной из важнейших задач современного здравоохранения.

В докладе будут представлены результаты проводимых в течение последнего десятилетия в НОЦ фармацевтики КФУ исследований по разработке антисептических средств на основе производных пиридоксина [1, 2]. К настоящему времени проведены доклинические исследования выявленного кандидата в лекарственные средства **KFU-05** в рамках госпрограммы «Фарма-2020» и получено разрешение на проведение I фазы клинических исследований (рисунок 1).

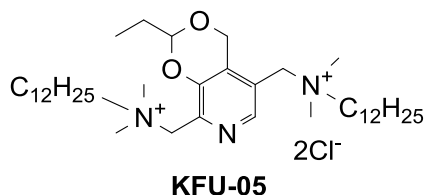


Рисунок 1 – Структура кандидата в антисептическое средство **KFU-05**

Установлено, что **KFU-05** обладает сопоставимой или превосходящей противомикробной активностью и меньшей токсичностью в сравнении с коммерческими антисептиками - бензалкония хлоридом, хлоргексидином и мирамистином. Важнейшей особенностью **KFU-05** является отсутствие выработки резистентности патогенов при длительном пассировании.

В последние пять лет были синтезированы более 200 моно-, бис-, трис- и тетрааммониевых соединений на основе производных пиридоксина, его ближайших структурных аналогов – производных 3-гидроксипиридина, а также производных пентаэритрита, содержащих фрагменты пиридоксина. В результате скрининга установлены закономерности «структура - биологическая активность» и выявлено более 10 высокоактивных и малотоксичных «соединений-лидеров».

*Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности №FZSM-2022-0018.*

### Литература

1. Штырлин Ю.Г., Петухов А.С., Стрельник А.Д., Штырлин Н.В., Пугачев М.В., Иксанова А.Г., Павельев Р.С., Дзюркевич М.С., Гарипов М.Р., Балакин К.В. *Изв. АН, Сер. хим.*, **2019**, 5, 911-945.
2. Химия пиридоксина в разработке лекарственных средств. Штырлин Ю.Г., Агафонова М.Н., Бондарь О.В., Балакин К.В., Хазиев Р.М., Казакова Р.Р., Сапожников С.В., Стрельник А.Д., Пугачев М.В., Штырлин Н.В. – Казань: Издательство Казанского университета, **2022**. – 174 с.

---

---

**ТЕЗИСЫ  
СТЕНДОВЫХ  
ДОКЛАДОВ**

---

---



## ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ДИСПЕРСИОННОЙ ЭНЕРГИИ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ С ПОМОЩЬЮ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИЭДРОВ ВОРОНОГО-ДИРИХЛЕ

А.Р. Абдульмянов

*Самарский национальный исследовательский университет  
имени академика С.П. Королева, e-mail: [abdulmyanov.ar@ssau.ru](mailto:abdulmyanov.ar@ssau.ru)*

Многие молекулярные металлорганические комплексы обладают рядом интересных свойств и применений. Особый интерес вызывают взаимодействия, связывающие молекулы в кристаллах таких веществ. Эта работа была предпринята с целью поиска взаимосвязей между характеристиками молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле (МПВД) [1] и величиной дисперсионной энергии молекул металлорганических соединений, рассчитанной методом **DFT**.

Из Кембриджского банка структурных данных было отобрано 268 комплексов меди, структура которых была определена без ошибок и разупорядочений с R-фактором < 10%. Для каждого соединения с помощью комплекса программ **TOPOS** [1] рассчитали площади граней МПВД. Величину дисперсионной энергии брали из базы “The tmQM Dataset” [2].

Суммарно в структуре отобранных комплексов был обнаружен 71 разный тип межмолекулярных контактов. Самыми распространенными оказались контакты Н/Н и Н/С (встречаются почти в каждом комплексе). Второе место по распространенности занимают контакты С/С, Н/Н, Н/Сu. Контакты Н/О, отвечающие типичным водородным связям, встречаются гораздо реже (в 47% случаев). В дальнейших расчетах учтены только контакты, которые встречаются более чем в 15% соединений. Для этих типов контактов вычислили весовые коэффициенты методом последовательной минимизации опорных векторов для регрессии. Показатели качества получили кросс-валидацией ( $r^2 = 0.8452$ , MAE = 0.0234 (38,96%)). В процессе анализа полученных весов обнаружено, что отрицательный вклад в величину дисперсионной энергии вносят неполярные контакты Н-Н и слабополярные Н-С.

На основании полученных результатов мы предлагаем два новых дескриптора: долю полярных контактов и долю слабополярных контактов. К слабополярным мы отнесли контакты химических элементов, разница в электроотрицательностях по Полингу которых не превышает 0,36. Остальные контакты отнесли к полярным. Для расчета дескрипторов сумму площадей граней МПВД, отвечающих тому или иному типу контактов, делили на суммарную площадь всех граней МПВД.

Для построения модели был сформирован датасет, включающий три признака: суммарную площадь граней МПВД, долю слабополярных контактов и долю полярных контактов. В качестве целевого свойства выступала дисперсионная энергия. **QSPR** модель была построена методом случайного леса; коэффициент детерминации составил 0.86, абсолютная ошибка 0.0249 (41,86%). Полученный результат позволяет говорить о высокой степени корреляции набора предложенных дескрипторов с величиной дисперсионной энергии. Модель может быть использована для примерной оценки дисперсионной энергии по данным рентгеноструктурного анализа.

### Литература

1. Serezhkin V.N., Serezhkina L.B., Shevchenko A.P., Pushkin D.V. *Russ. J. Phys.Chem.* **2005**, 6, 918-928.
2. D. Balcells, B. B. Skjelstad. *J. Chem. Inf. Model.* **2020**, 60, 6135-6146.

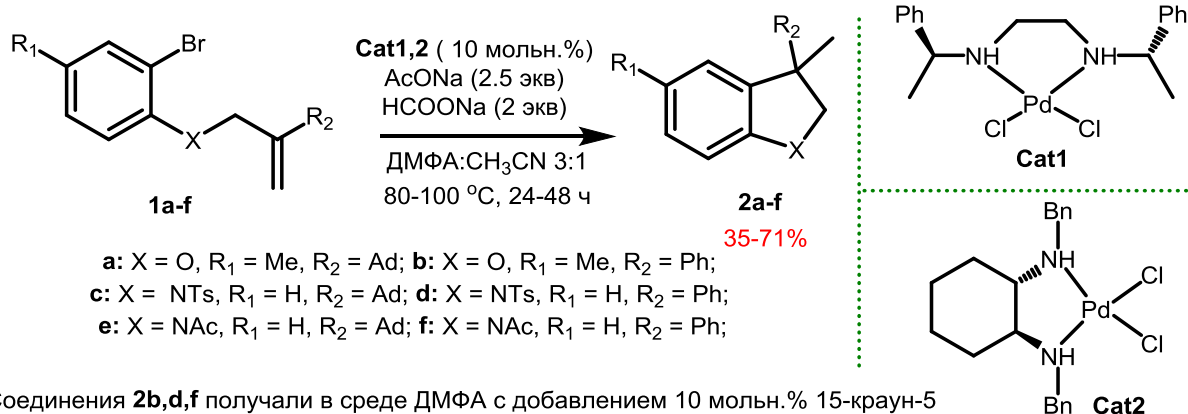
## СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ИНДОЛИНА, ДИГИДРОБЕНЗОФУРАНА И ОКСИНДОЛА В УСЛОВИЯХ КАТАЛИЗА КОМПЛЕКСАМИ ПАЛЛАДИЯ

М.А. Ашаткина, М.В. Сизова, А.Н. Резников, Ю.Н. Климочкин

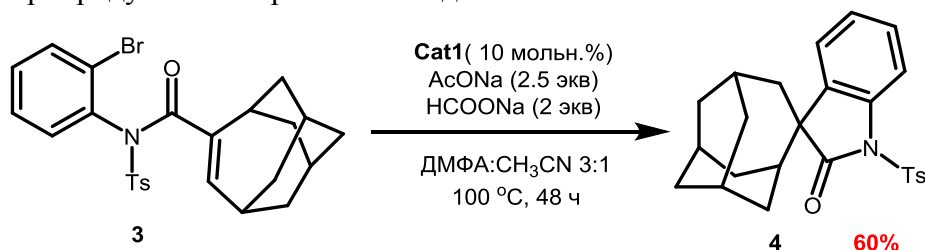
Самарский государственный технический университет,  
443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская 244,  
e-mail: [ashatkinamaria@gmail.com](mailto:ashatkinamaria@gmail.com)

Синтез кислород- и азотсодержащих гетероциклических соединений является одним из динамически развивающихся направлений современной органической химии. Структурные фрагменты индолина, дигидробензофурана и оксиндола встречаются во многих биологически активных соединениях и служат полезными синтетическими интермедиатами. В настоящей работе предложен эффективный подход к построению индолинового, дигидробензофуранового и оксиндольного колец за одну стадию в присутствии комплексов палладия.

Внутримолекулярную циклизацию эфиров **1a,b** и амидов **1c-f** проводили посредством восстановительной реакции Хека с получением производных дигидробензофурана **2a,b** и индолина **2c-f**. Был проведен скрининг различных катализаторов на основе палладия. Исследованы комплексы с моно- и бидентатными азот- и фосфорсодержащими лигандами. Индолин **2f** удалось получить с энантиомерным избытком 35% (данные ВЭЖХ) при использовании комплекса палладия с (*R,R*)-*N,N*-дибензилциклогексан-1,2-диамином (**Cat2**).



Также исследовали восстановительную циклизацию Хека производного гомоадамантена **3** с получением спиропродукта **4** с хорошим выходом.



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-20096).

## ТЕТРААРИЛПОРФИРИНАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЗОЛОТА(III): СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

Е.Э. Бардина<sup>а)</sup>, Е.В. Макотченко<sup>а)</sup>, А.Л. Гуцин<sup>а)</sup>, К.П. Бирин<sup>б)</sup>, Ю.Г. Горбунова<sup>б)</sup>

<sup>а)</sup> *Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, пр. Лаврентьева 3,  
Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: [bardina@niic.nsc.ru](mailto:bardina@niic.nsc.ru)*

<sup>б)</sup> *Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр. 31,  
корп. 4, Москва 119071, Россия*

В области металлокомплексов порфиринов особое внимание уделено изучению порфиринов золота(III). Электронная конфигурация иона Au(III) и плоско-квадратное окружение обеспечивают кинетическую инертность, а макроциклический эффект обеспечивает термодинамическую стабильность порфиринов Au(III). Все это, наряду со структурным сходством с известным противоопухолевым препаратом цисплатином, определяет возрастающий интерес к этим соединениям как к перспективным средствам диагностики и лечения злокачественных опухолей. Структурная модификация порфиринового ядра позволяет повысить активность таких соединений и изменить механизм действия на раковые клетки. Таким образом, порфириновы золота(III) широко изучались в связи с их высокой стабильностью и противораковой активностью [1]. Несмотря на такое многообразие исследований в данной области, структурным особенностям таких соединений уделялось меньше внимания.

В данной работе были получены комплексы золота(III) с тетраарилзамещенными порфиринами (рис. 1).

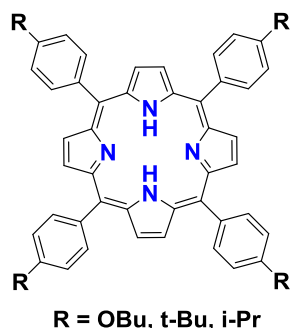


Рисунок 1. Структура порфиринов

Полученные соединения были исследованы различными физико-химическими методами. С помощью рентгеноструктурного анализа были установлены кристаллические структуры соединений и показано наличие нековалентных взаимодействий (Au...Au, Au...Cl, Au...O), проанализированных также с помощью расчетов в рамках теории функционала плотности. Методом цикловольтамперометрии были обнаружены обратимые окислительно-восстановительные процессы в растворах комплексов: одноэлектронный процесс восстановления Au(III) до Au(II) и серия лиганд-центрированных процессов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант №23-23-00441)

### Литература

1. Bertrand B., Williams M. R. M., Bochmann M., *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 11840-11851.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ТЕТРАФТОРБЕНЗОЛДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С ЦИНКОМ

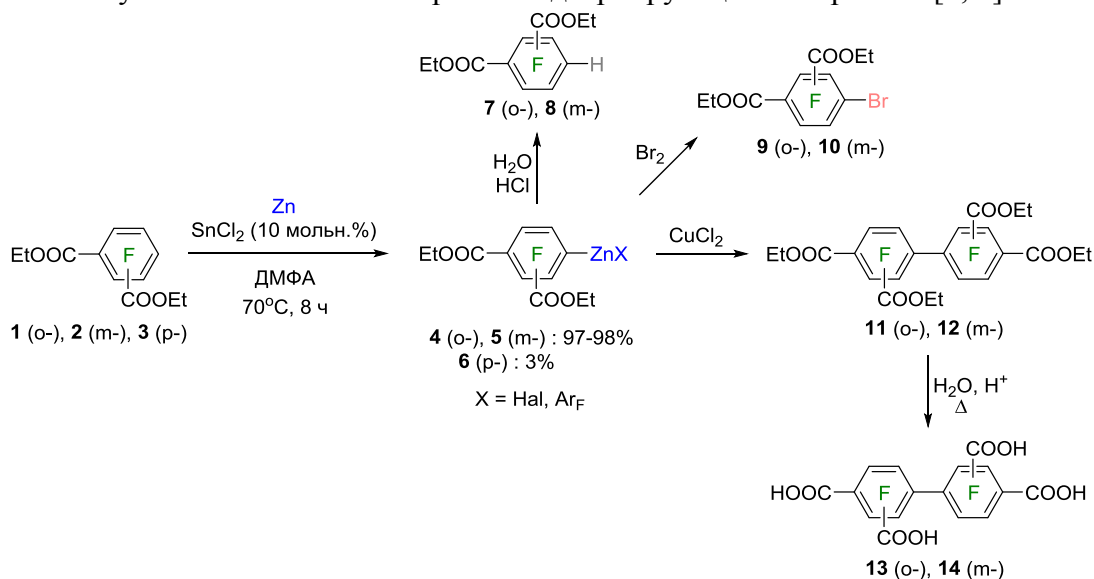
А.С. Виноградов<sup>a)</sup>, С.Б. Калашников<sup>a,b)</sup>

<sup>a)</sup>Новосибирский институт органической химии им. Н.Н.Ворожцова СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, д.9, г. Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: [vas@nioch.nsc.ru](mailto:vas@nioch.nsc.ru)

<sup>b)</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, ул. Пирогова, д.1, г. Новосибирск, 630090, Россия.

Впервые изучено взаимодействие этиловых эфиров тетрафторбензолдикарбонных кислот с цинком.

Показано, что этиловые эфиры тетрафторфталевой (**1**) и -изофталевой (**2**) кислот реагируют с цинком в присутствии SnCl<sub>2</sub> в ДМФА с образованием цинкорганических соединений **4**, **5**. Из диэтилового эфира тетрафтортерефталевой кислоты (**3**) цинкорганические соединения **6** получаются с низким выходом. Изучены некоторые химические свойства полученных полифторированных цинкорганических соединений. Обработкой растворов цинкорганических соединений **4**, **5** водным раствором HCl получены гидропроизводные **7**, **8**, а в реакции с бромом синтезированы соответствующие бромарены **9**, **10**. Взаимодействием растворов цинкорганических соединений **4**, **5** с CuCl<sub>2</sub> и последующим гидролизом соответствующих эфиров перфтордифенилтетракарбонных кислот **11**, **12** были получены кислоты **13**, **14**, представляющих интерес как основа для металл-органических координационных полимеров, которые используются в качестве сенсорных и адсорбирующих материалов [1, 2].



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-23-00547).

### Литература

- Liu Y., Wang Y., Zhang X.-S., Sheng Y.-S., Li W.-Z., Yang A.-A., Luan J., Liuc H.-Z., Wang Z.-G. *Dalton Trans.* **2021**, 50, 15176-15186.
- Guo L., Han X., Ma Y., Li J., Lu W., Li W., Lee D., da Silva I., Cheng Y., Rudić S., Manuel P., Frogley M.D., Ramirez-Cuesta A.J., Schröder M., Yang S. *Chem. Commun.* **2022**, 58, 5753-5756.

## МЕТОДОЛОГИЯ ПОЛНОГО СИНТЕЗА НЕОНИКОТИНОИДОВ

Ю.Ю. Титова<sup>a)</sup>, В.С. Щербакова<sup>a)</sup>, А.Е. Гамаюнова<sup>a),b)</sup>

<sup>a)</sup> Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1, Иркутск, 664033, Россия, e-mail: [vika1509@iriokh.irk.ru](mailto:vika1509@iriokh.irk.ru)

<sup>b)</sup> Иркутский государственный университет, ул. К. Маркса, д. 1, Иркутск, 664003, Россия, e-mail: [gamayunova\\_an@iriokh.irk.ru](mailto:gamayunova_an@iriokh.irk.ru)

Результаты предыдущих фундаментальных исследований Иркутского института химии им. А. Е. Фаворского СО РАН, а именно, открытие и исследование синтетических возможностей реакции Трофимова (получение пирролов из кетонов (*via* кетоксимы) и ацетилен [1] или его синтетического аналога [2]), позволяют просто и эффективно создавать важные и широко востребованные структуры различной сложности с азотсодержащими гетероциклами, гидрирование которых приведет к созданию искусственных аналогов природных соединений. Примерами таких соединений выступают алкалоиды, пептиды, олигонуклеотиды, неоникотиноиды и т.д., которые отличаются почти бесконечным диапазоном сложности и, следовательно, часто являются синтетической проблемой. Данный факт обусловлен, прежде всего, стабильностью структур, содержащих азотсодержащие гетероциклы, а также известным отравляющим действием гетероатомов на каталитический центр по известным причинам.

В работе представлены предварительные результаты разработки совершенно новой стратегии синтеза, заключающейся в дизайне замещенных пирролов из легкодоступных кетонов по реакции Трофимова, дальнейшая функционализация по пиррольному кольцу (протекающая легко под действием электрофильных агентов) и поиск возможности реализации селективного гидрирования различных азотсодержащих колец (схема 1). При этом в качестве способа гидрирования использовались две альтернативные методики проведения эксперимента: классическое гидрирование газообразным водородом в реакторе проточного типа и так называемое каталитическое гидрирование с переносом водорода («Catalytic Transfer Hydrogenation»), когда источником водорода служит один из компонентов, который называют жидким органическим носителем водорода (ЖОНВ или англ. «liquid organic hydrogen carriers» (ЛОНС)).

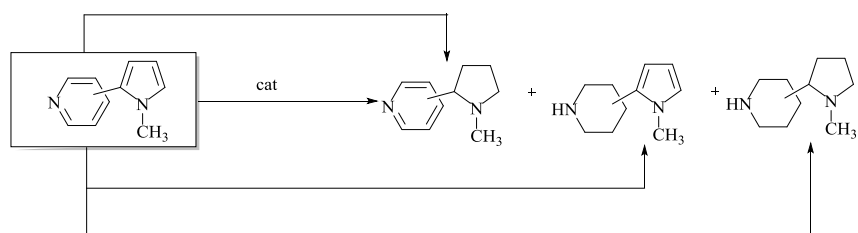


Схема 1

Авторы выражают благодарность Байкальскому аналитическому центру коллективного пользования СО РАН.

### Литература

1. Abele, E.; Lucevics, E.; *Heterocycles*. **2000**, 53, 2285-2336.
2. Trofimov, B.A.; Mikhaleva, A.I.; Ivanov, A.V.; Shcherbakova, V.S.; Ushakov, I.A. *Tetrahedron*. **2015**, 71, 124-128.

## СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $[\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)]$

А.А. Гнедов<sup>а)</sup>, Д.В. Пушкин<sup>а)</sup>, А.В. Вологжанина<sup>б)</sup>

<sup>а)</sup> Самарский национальный исследовательский университет им. С.П. Королева,  
Московское ш., д. 34,

г. Самара, 443086, Россия, e-mail: [gnedov.1996@mail.ru](mailto:gnedov.1996@mail.ru)

<sup>б)</sup> Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,  
ул. Вавилова, д. 28, г. Москва, 119991, Россия

Карбоксилатные комплексы уранила нашли свое применение в различных областях, например, в ядерной энергетике, синтезе металлоорганических каркасов, моделировании химических свойств трансурановых элементов. Нами впервые осуществлен синтез нового гетеролигандного комплекса уранила, содержащего в качестве лигандов адипинат-ион ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4^{2-}$ ) и изоникотиновую кислоту ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ).

Кристаллы  $[\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)]$  получали по следующей методике. Навеску оксида урана(VI) растворяли в водном растворе адипиновой кислоты, затем вносили навеску изоникотиновой кислоты. Мольное соотношение реагентов составило 1:1:1. Полученный раствор оставляли для изотермического испарения при комнатной температуре. Через 7 дней образовались желтые призматические кристаллы.

Структура полученных кристаллов была установлена методом рентгеноструктурного анализа. Соединение кристаллизуется в триклинной сингонии, в пространственной группе  $P\bar{1}$ ,  $Z = 4$ , фактор недостоверности составляет 0.071.

В структуре  $[\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)]$  содержатся два кристаллографически неэквивалентных сорта атомов урана. Координационными полиэдрами атомов урана являются гексагональные бипирамиды  $\text{UO}_8$ , аксиальные позиции которых занимают атомы кислорода диоксокатионов  $\text{UO}_2^{2+}$ . Катионы уранила имеют практически равноплечное и линейное строение, расстояния  $d(\text{U}-\text{O}_{\text{акс}})$  находятся в диапазоне 1.759–1.763 Å. Валентные углы  $\text{OU1O}$  и  $\text{OU2O}$  равны  $179.2(4)^\circ$  и  $179.0(5)^\circ$  соответственно. Экваториальная плоскость бипирамид образована шестью атомами кислорода, которые принадлежат двум адипинат-ионам (тип координации  $Q^{02-4,4}$ ) и изоникотиновой кислоте (тип координации  $V^{01-4}$ ). Урансодержание группировки объединены в цепочки с кристаллохимической формулой  $AQ^{02}B^{01}$ , где  $A = \text{UO}_2^{2+}$ ,  $Q^{02} = \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4^{2-}$ ,  $B^{01} = \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ . Обозначение типов координации дано в соответствии с [1]. Полиэдрами Вороного-Дирихле (ВД) атомов урана являются гексагональные призмы, объемом 9.38 и 9.18 Å<sup>3</sup>, что хорошо согласуется со средним значением 9.2(2), найденным для полиэдров ВД состава  $\text{UO}_n$  [2].

Основной вклад в образование супрамолекулярной структуры соединения  $[\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)]$  вносят контакты Н/О ( $\Delta \approx 51\%$ ) и дисперсионные взаимодействия Н/Н ( $\Delta = 28\%$ ).

Было проведено ИК спектроскопическое исследование полученного соединения. В спектрах присутствуют полосы поглощения отвечающие колебаниям групп ( $\text{UO}_2^{2+}$ ), (COO), ( $-\text{CH}_2-$ ), ( $-\text{CH}_{\text{ar}}-$ ), ( $\text{C}_{\text{ar}}-\text{N}=\text{}$ ).

### Литература

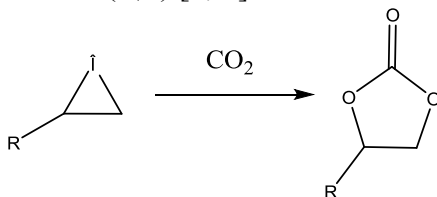
1. Serezhkin, V.N. Vologzhanina, A.V. Serezhkina, L.B. et al. *Acta Cryst.* **2009**, B65, 45-53.
2. Serezhkin, V.N. Savchenkov, A.V. Pushkin, D.V. Serezhkina, L.B. *App. Sol. St. Chem.* **2018**, 2, 2-16.

## КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА С 1,2-БУТИЛЕНОКСИДОМ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ТЕТРАЭТИЛАММОНИЙ ЙОДИД-БРОМИД ЦИНКА

А.С. Джалмуханова, А.А. Грищук, С.В. Карпов, Э.Р. Бадамшина

Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,  
проспект академика Семенова, д.1, Черноголовка, Московская область, 142432, Россия,  
e-mail: [aygulik@mail.ru](mailto:aygulik@mail.ru)

Реакции между CO<sub>2</sub> и эпоксидами протекают только в присутствии катализаторов с образованием циклических карбонатов (ЦК) [1, 2]:



ЦК имеют широкий спектр применения в различных отраслях промышленности. В частности их используют в качестве пластификаторов, растворителей, отверждающих агентов, высокооктановых добавок в бензины, а также как электролиты для Li-ion батарей. Особый интерес представляет синтез неизоцианатных полиуретанов (НИПУ) на основе ЦК [3, 4]. Несмотря на широкое использование ЦК, в мире производится всего 0.1 млн. т. в год этих соединений. Это связано со сложной и энергозатратной технологией синтеза ЦК. Количество публикаций в данной области растет с каждым годом, но сведений о кинетике реакций CO<sub>2</sub> с эпоксидами в литературе имеется крайне мало. В данной работе изучена кинетика реакции CO<sub>2</sub> с 1,2-бутиленоксидом с применением каталитической системы тетраэтиламмоний йодид (ТЭАГ) – бромид цинка (ZnBr<sub>2</sub>) при изменении соотношения катализатор/сокатализатор, как присутствие растворителя, так и в его отсутствии. Реакцию изучали в металлическом реакторе объемом 0.1 л, снабженном магнитной мешалкой, при температуре (100°C) и повышенном давлении (P = 8.8 атм). Кинетику процесса исследовали, измеряя изменение давления CO<sub>2</sub> в калиброванной мерной емкости, соединенной с реактором. Реакцию заканчивали, охлаждая реактор до комнатной температуры и сбрасывая давление. Установлено, что взаимодействие CO<sub>2</sub> с 1,2-бутиленоксидом селективно протекает с образованием циклического бутиленкарбоната. Кроме того, методом ИКС исследована кинетика протекания реакции циклического бутиленкарбоната с бутиламином, как модель синтеза НИПУ.

Работа выполнена в рамках государственного задания по тем.карте № 0089-2019-0008 (номер государственной регистрации АААА-А19-119041090087-4).

### Литература

1. Decortes A., Castilla A.M., Kleij A.W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9822.
2. Чуканова О.М., Шеверденкина О.Г., Капашаров А.Т., Черняк А.В., Седов И.В. *Кинетика и катализ.* **2022**, *63*, № 5, 559-571
3. Khatoun H. et al. *Prog. Org. Coat.* **2021**, *154*, 106124
4. Ecochard Y., Caillol S. *Eur. Pol. J.* **2020**, *137*, 109915.

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО И ГЕОМЕТРИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ТЕТРАБЕНЗОПОРФИРИНА

А.В. Ерошин<sup>a)</sup>, Ю.А. Жабанов<sup>a)</sup>, А.А. Отлёттов<sup>b)</sup>

<sup>a)</sup> Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский проспект, д.7, г. Иваново, 153000, Россия, e-mail: [Alexey.Yeroshin@yandex.ru](mailto:Alexey.Yeroshin@yandex.ru)

<sup>b)</sup> Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, ул. Косыгина, 4, г. Москва, 119991, Россия

Геометрическое и электронное строение ряда металлокомплексов тетрабензопорфирина ( $M=Zn, Cd, Al(Cl), Ga(Cl), In(Cl), Fe, V(O), Ti(O)$ , рис. 1) были исследованы при помощи квантово-химических расчетов (теория функционала плотности: функционал PBE0 с трехэкспонентным базисным набором def2-TZVP). Была проведена оптимизация структуры указанных комплексов с последующим вычислением частот гармонических колебаний и NBO-анализом распределения электронной плотности. Кроме того, для комплекса с железом электронная структура в основном и низко лежащем возбужденном электронных состояниях была определена при помощи метода CASSCF с последующим применением MCQDPT2.

Электронные спектры поглощения были смоделированы при помощи расчетов методом TDDFT для комплексов с Zn, Cd, Al(Cl), Ga(Cl), In(Cl) и методом sTDDFT для остальных комплексов.

Комплексы с цинком, кадмием, железом, не содержащие аксиального лиганда, являются плоскими с симметрией  $D_{4h}$ . Остальные исследованные комплексы согласно квантово-химическим расчетам имеют куполообразное искажение (симметрия  $C_{4v}$ ).

Выявлено, что природа металла оказывает незначительное влияние на структуру макроциклического фрагмента и, вследствие этого, на положение Q-полосы, т.к. в ее образовании участвуют переходы между граничными орбиталями, локализованными на атомах макроциклического остова.

Стоит отметить, что размер координационной полости увеличивается в соответствии с ионными радиусами металлов. Индексы связи Вайберга показывают, что связи M-N носят ионный характер, однако имеют значительную ковалентную составляющую.

В случае комплекса с железом установлено, что основным электронным состоянием является триплетное  $^3A_{2g}$ , волновая функция которого является однодетерминантной.

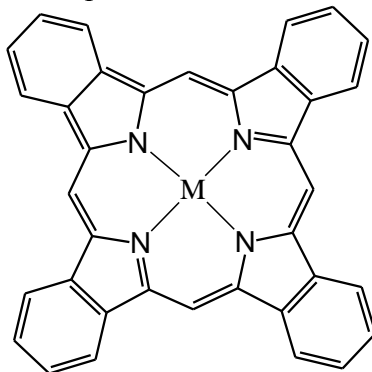


Рисунок 1. Модель металлокомплексов тетрабензопорфирина

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант №21-73-10126).



## ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ ЗОНДЫ ДЛЯ ВИЗУАЛИЗАЦИИ ДНК В БЕСКЛЕТОЧНОМ РАСТВОРЕ И В МИТОХОНДРИЯХ ЖИВЫХ КЛЕТОК

А.С. Ефимова<sup>a,b)</sup>, М.А. Устимова<sup>b)</sup>, О.А. Федорова<sup>b)</sup>

<sup>a)</sup> *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., д.9,  
Москва, 125047, Россия, e-mail: [annkramskaya@gmail.com](mailto:annkramskaya@gmail.com)*

<sup>b)</sup> *Институт элементоорганической химии им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова д.28,  
г. Москва, 119334, Россия*

Стириловые красители – перспективный класс соединений для методов флуоресцентной визуализации. Являясь молекулярными роторами, стирилы обладают слабой флуоресценцией. При этом взаимодействие красителя с биомолекулой приводит к усилению флуоресцентного отклика. Это свойство в сочетании с их высоким сродством к нуклеиновым кислотам дает преимущество в обнаружении и визуализации специфических последовательностей ДНК.

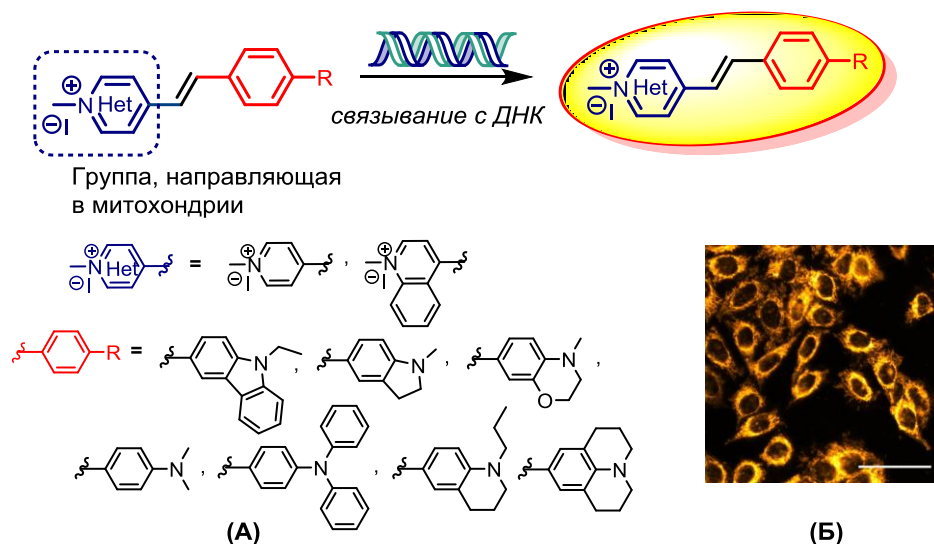


Рис.1 (А) - Структуры полученных соединений; (Б) - Флуоресцентное конфокальное изображение живых клеток HeLa, окрашенных красителем.

В данной работе синтезированы стириловые красители с варьированием (а) гетероциклической части; (б) ариламинового фрагмента для смещения полос поглощения и испускания в более длинноволновую область.

Изучены оптические свойства красителей в растворителях различной полярности. Полученные производные демонстрируют сольватохромное поведение и большое значение Стоксова сдвига (до 242 нм).

Взаимодействие красителей с дц-ДНК изучали с помощью спектрофотометрического и флуориметрического титрования. Анализ полученных комплексов осуществляли методами спектроскопии кругового дихроизма, оценкой температуры плавления комплексов. Полученные результаты указывают на возможный смешанный тип взаимодействия с ДНК.

Для изучения клеточной локализации использовали клетки HeLa. Все красители показали незначительную цитотоксическую активность и локализацию внутри митохондрий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №21-73-20158).

## МЕТОДЫ СИНТЕЗА 3-ГИДРОКСИ-2-ОКСИНДОЛОВ С ВЫРАЖЕННОЙ АНТИГЛАУКОМНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

А.М. Ефремов<sup>a</sup>, Р.О. Еремеев<sup>a</sup>, О.В. Безнос<sup>b</sup>, Е.Ф. Шевцова<sup>c</sup>, Н.А. Лозинская<sup>a</sup>

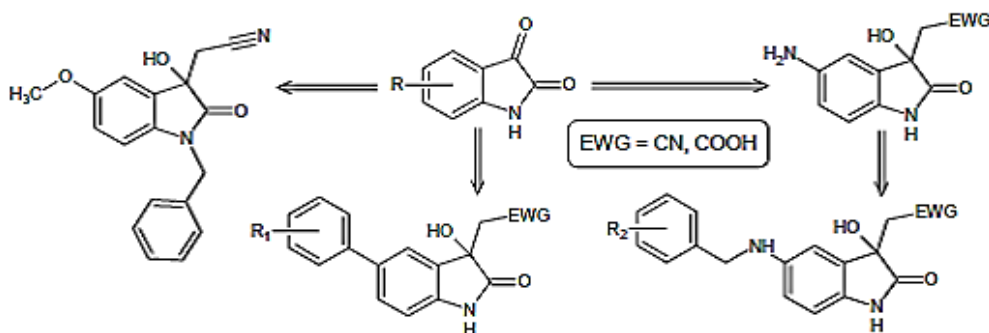
<sup>a</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Россия, г. Москва  
ул. Ленинские Горы, д. 1, 119991, e-mail: [sash-ka.e@yandex.ru](mailto:sash-ka.e@yandex.ru)

<sup>b</sup>ФГБУ «НМИЦ глазных болезней им. Гельмгольца» Минздрава России, Россия, г. Москва,  
ул. Садовая-Черногрозская 14/19, 105062

<sup>c</sup>ФГБУН ФИЦ ПХФ и МХ «Институт физиологически активных веществ» РАН, Россия,  
г. Черноголовка, Северный пр-д, д. 1, 142432

В медицинской химии выбор подходящего скаффолда является важнейшим шагом при разработке новых лекарственных препаратов. В последнее время внимание научного сообщества все чаще привлекает 2-оксиндольный скаффолд, который легко модифицируем и является основой многих природных соединений и уже существующих лекарственных препаратов. Именно поэтому мы выбрали 2-оксиндол в качестве скаффолда для разработки соединений с антиглаукомной активностью.

Ранее в нашей лаборатории было проведено исследование, показавшее, что 3- гидроксидо-2-оксиндолы с электроноакцепторными группами в третьем положении оксиндольного цикла проявляют выраженную антиглаукомную активность [1]. Наибольшим гипотензивным эффектом обладали соединения с арильным фрагментом в первом положении. Чтобы проверить влияние арильного фрагмента на гипотензивные свойства соединений, была синтезирована библиотека 2-оксиндолов с ароматическими заместителями в пятом положении оксиндольного цикла, причем как с амино-метильным линкером между заместителем и скаффолдом [2], так и без него [3]. В результате исследований *in vivo* на нормотензивных кроликах выяснилось, что соединения из обеих групп проявляют гипотензивные свойства, однако перемещение арильного фрагмента из первого положения в пятое негативно сказывается на их водорастворимости даже при введении гидрофильных заместителей в ароматическое кольцо.



### Литература

1. A.M. Efremov, O.V. Beznos, R.O. Eremeev et al., *Int. J. Mol. Sci.*, **2023**, 24, 6, 5101.
2. R.O. Eremeev, O.V. Beznos, A.M. Efremov et al., *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2023**, 90, 129334.
3. Efremov A.M., Babkov D.A, Beznos O.V. et al., *Mendeleev Commun.*, **2023**, 33, 4, 550- 552.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 22-13-00228.

## ВЫДЕЛЕНИЕ И УСТАНОВЛЕНИЕ СТРОЕНИЯ СФИНГОЛИПИДОВ ИЗ МОРСКОЙ ЗВЕЗДЫ *LEPTASTERIAS POLARIS ACERVATA*

В.М. Захаренко<sup>a,b)</sup>, Т.В. Маляренко<sup>a)</sup>, Н.В. Иванчина<sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> Тихоокеанский институт биоорганической химии им. Г.Б. Елякова ДВО РАН,  
Проспект 100 лет Владивостоку, д. 159, г. Владивосток, 690022, Россия

<sup>b)</sup> ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет», п. Аякс, 10, о. Русский,  
г. Владивосток, 690922, Россия, [Rarf247@gmail.com](mailto:Rarf247@gmail.com)

Морские звезды синтезируют большое количество низкомолекулярных метаболитов, в число которых входят сфинголипиды. Некоторые виды морских звезд вырабатывают уникальные структурные разновидности этих соединений, не встречающиеся у наземных организмов.

Сфинголипиды представляют собой класс органических соединений и являются производными алифатических аминок спиртов. Они состоят из сфингозинового основания, связанного с ацильной группой через амидную связь. Сфингозиновое основание может также содержать моно- или олигосахаридные остатки, обычно присоединенные в первом положении. В зависимости от структуры, различают три основных класса сфинголипидов: церамиды, цереброзиды и ганглиозиды. Церамиды имеют самую простую структуру и состоят только из сфингозинового основания и остатка жирной кислоты. Цереброзиды помимо остатка жирной кислоты содержат моно- или олигосахаридный остаток, присоединенный к гидроксильной группе в первом положении сфингозинового основания. Ганглиозиды содержат олигосахаридную цепь, в которой хотя бы одно звено представлено сиаловой кислотой или ее производными.

Сфинголипиды морского происхождения проявляют широкий спектр биологической активности, в который входят антибактериальная, противоопухолевая, антипролиферативная, иммуностимулирующая и другие. [1, 2] Исследование этих соединений имеет потенциальное значение для разработки новых лекарственных препаратов или биотехнологических продуктов.

Продолжая наши исследования низкомолекулярных метаболитов морских звезд, мы изучили сфинголипидный состав морской звезды *Leptasterias polaris acervata*, собранной в 2016 году во время научно-исследовательской экспедиции НИС «Академик Опарин» в Чукотское море. Индивидуальные соединения выделяли из спиртовых экстрактов различными хроматографическими методами. Строение выделенных соединений устанавливалось при помощи одно- и двумерных ЯМР экспериментов, таких как <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, DEPT, 1D TOCSY, <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY, HSQC, HMBC, ROESY, а также данных ИЭР и ИЭР МС/МС масс-спектрометрии.

В ходе хроматографического разделения было получено 77 фракций, предположительно содержащих индивидуальные соединения. Установлено, что эти соединения относятся к классам глюкоцереброзидов и агликонов нативных астеросапонинов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-14-00040.

### Литература

1. Natori, T. et al. *Tetrahedron*. **1994**, 50, 9, 2771-2784.
2. Muralidhar, P. et al. *Nat. Prod. Sci.* **2003**, 9, 117-142.

## ДИАГНОСТИКА МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЙ ГАЛОГЕННОЙ СВЯЗИ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР

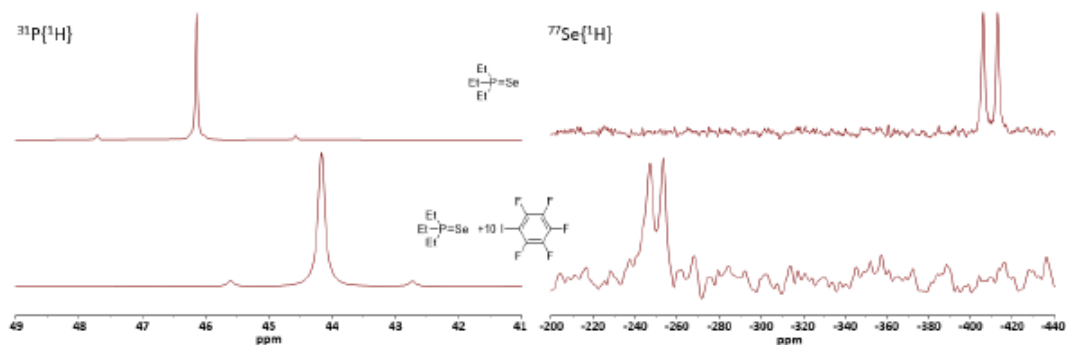
А.С. Захаров, В.В. Муллоярова, Д.В. Крутин

*Институт химии, Санкт-Петербургский Государственный Университет,  
пр. Университетский, д.26, Петергоф, Санкт-Петербург, 198504, Россия,  
e-mail: [aznatkohnarov@gmail.com](mailto:aznatkohnarov@gmail.com)*

В настоящее время спектроскопия ЯМР является одним из основных методов анализа состава вещества. Изменения спектральных параметров магнитно-активных ядер напрямую зависят от изменений в их окружении. Широкое применение спектроскопия ЯМР нашла в исследовании относительно слабых невалентных взаимодействий, к которым относят и галогенные связи. Сложность исследования галогенной связи заключается в первую очередь в том, что регистрация спектров ЯМР высокого разрешения непосредственно на ядрах галогенов возможна только для фтора-19, который является слабым донором галогенной связи.

В данной работе в качестве дескриптора галогенной связи предложено использовать спектральные параметры ЯМР галоген-акцепторных молекул – фосфинселенидов  $R_3PSe$  ( $R=Me, Et, ^iBu, Ph$ ), которые содержат в своем составе два магнитно-активных ядра и как следствие позволяют наблюдать не только изменения химических сдвигов  $^{31}P$  и  $^{77}Se$ , но и их прямой константы спин-спинового взаимодействия  $^1J(^{31}P, ^{77}Se)$ . Исследования проводились в растворе при температуре 100 К в смеси сжиженных дейтерированных газов фреонов, полученных по модифицированной методике [1], и в твердом теле.

Исходя из спектров ЯМР  $^{31}P$  и  $^{77}Se$  для всех исследуемых фосфинселенидов наблюдается образование ГС как в растворе, так и в твердом теле. В результате ядра  $^{31}P$  претерпевают экранирование, в то время как ядра  $^{77}Se$  дезэкранируются за счёт переноса электронной плотности на атом галогена. КССВ при этом уменьшается, что свидетельствует об увеличении длины связи P–Se. Причем при переходе от твердого тела к раствору характер и порядок изменения спектральных параметров сохраняется, а значит сохраняется и галогенная связь. Для подтверждения факта образования ГС и исключения возможности взаимодействия атома селена фосфинселенида с  $\pi$ -системой бензольного кольца дополнительно были проведены квантово-химические расчеты. Рассчитанные спектральные параметры хорошо согласуются с экспериментальными данными.



Данная работа была выполнена при поддержке гранта РФФ №22-73-00055

### Литература

[1] J.S. Siegel, F.A.L. Anet, J. Org. Chem. 53 (1988) 2629-2630.

## ИЗУЧЕНИЕ КООРДИНИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ 3-АРИЛИДЕН-1-ПИРРОЛИНОВ В РЕАКЦИЯХ С НИТРАТОМ СЕРЕБРА(I)

О.В. Зверева, Ю.К. Воронина, Е.Н. Зорина-Тихонова, И.Л. Ерёменко

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский просп., 31,  
Москва, 119991, Россия, e-mail: [lesja.zvereva@gmail.com](mailto:lesja.zvereva@gmail.com)*

Производные пирролидина являются одним из наиболее важных и распространенных классов гетероциклических соединений. Их важность подчеркивается рядом новых противовирусных и противоопухолевых препаратов, появившихся на фармацевтическом рынке в последние годы. Ненасыщенные аналоги производных пирролидина, 3-арилиден-1-пирролины [1], демонстрируют противораковую и противотуберкулезную активность, а также обладают способностью ингибировать образование бактериальных биопленок. Введение 3-арилиден-1-пирролинов в координационную сферу металлов позволяет получать принципиально новые соединения, которые в дальнейшем могут быть использованы в качестве лекарственных препаратов, магнитных материалов или прекурсоров для дальнейшей модификации органического фрагмента.

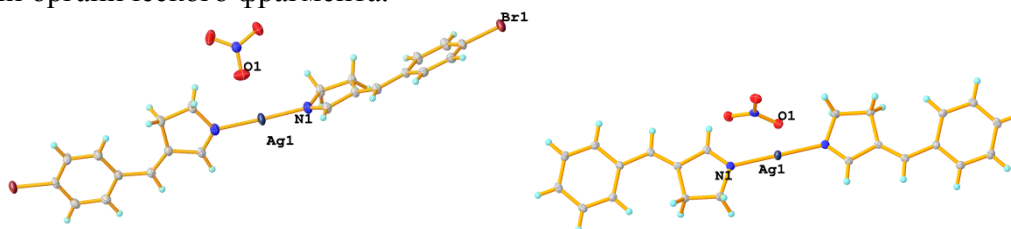


Рисунок 1 Структура полученных комплексов серебра(I) в кристаллах

В рамках данной работы получены комплексные соединения серебра(I) с производными 3-арилиден-1-пирролина с различными заместителями в ароматическом фрагменте. По данным РСА проанализирована молекулярная и кристаллическая структура полученных соединений.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, проект № 23-13-00374.

### Литература

1. A.V. Smolobochkin, A.S. Gazizov, A.S. Melyashova, J. K. Voronina, A.G. Strel'nik, S.Z. Vatsadze, A.R. Buri'lov, M.A. Pudovik, O.A. Fedorova, O.G. Sinyashin, RSC Adv., 2017, № 7, 50955-50960.

## КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МОЛИБДЕНА И РЕНИЯ С N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

А.А. Иванов, К.С. Козлова, Д.И. Коновалов

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, пр-т. акад. Лаврентьева, д.3,  
Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: [ivanov338@niic.nsc.ru](mailto:ivanov338@niic.nsc.ru)*

Химия координационных полиядерных соединений переходных металлов активно развивается последние десятилетия. Широкий спектр свойств (люминесценция, рентгеноконтрастность, обратимые окислительно-восстановительные переходы, каталитические свойства и др.), разнообразие структур и способов их химической модификации позволяет рассматривать применение кластеров в различных областях, в том числе в биологии и медицине. Октаэдрические халькогенидные кластеры рения  $[\text{Re}_6\text{Q}_8\text{L}_6]$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ;  $\text{L} =$  органический или неорганический лиганд) и галогенидные кластеры молибдена  $[\text{Mo}_6\text{X}_8\text{L}_6]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) в данном контексте представляют особый интерес.

В данной работе будут рассмотрены результаты по синтезу и детальной характеристике серии комплексов с органическими N-донорными лигандами азольного ряда (пиразол (pzH), триазол (1,2,3-триазол, 1,2,3-trzH) и др.) (Рис. 1). Все соединения были получены при взаимодействии комплексов  $[\text{Re}_6\text{Q}_8\text{X}_6]^{3-4-}$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{OH}$ ) или  $[\text{Mo}_6\text{I}_8\text{L}_6]^n$  ( $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$  или  $\text{OH}$ ) с расплавами органических соединений в запаянных ампулах. Все исследуемые соединения были детально охарактеризованы как в твердом теле (рентгеноструктурный анализ, ИК-спектроскопия и др.), так и в растворе (ЯМР спектроскопия, масс-спектрометрия и др.). Также для соединения были изучены люминесцентные свойства. Для ряда водорастворимых соединений были изучены биологические свойства: цитотоксичность с помощью МТТ-теста, клеточное проникновение и локализация с помощью конфокальной микроскопии. Полученные результаты демонстрируют перспективы применения кластерных соединений переходных металлов в биологии и медицине.

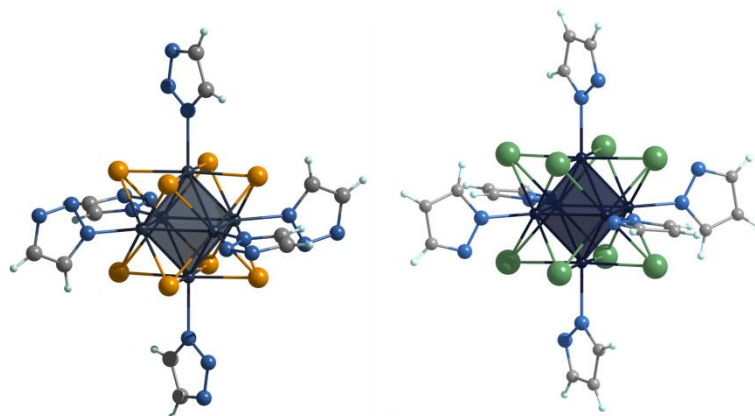


Рис. 1. Строение кластерных комплексов  $[\text{Re}_6\text{S}_8(1,2,3\text{-trz})_6]^{4-}$  (слева) и  $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{pz})_6]^{2-}$  (справа)

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (проект МК-87.2022.1.3).

## РЕГИОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 2,3-ДИГИДРО[1,3]ТИАЗОЛО- И -СЕЛЕНАЗОЛО[3,2-*a*]ПИРИДИНИЯ С АНТИМИКРОБНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

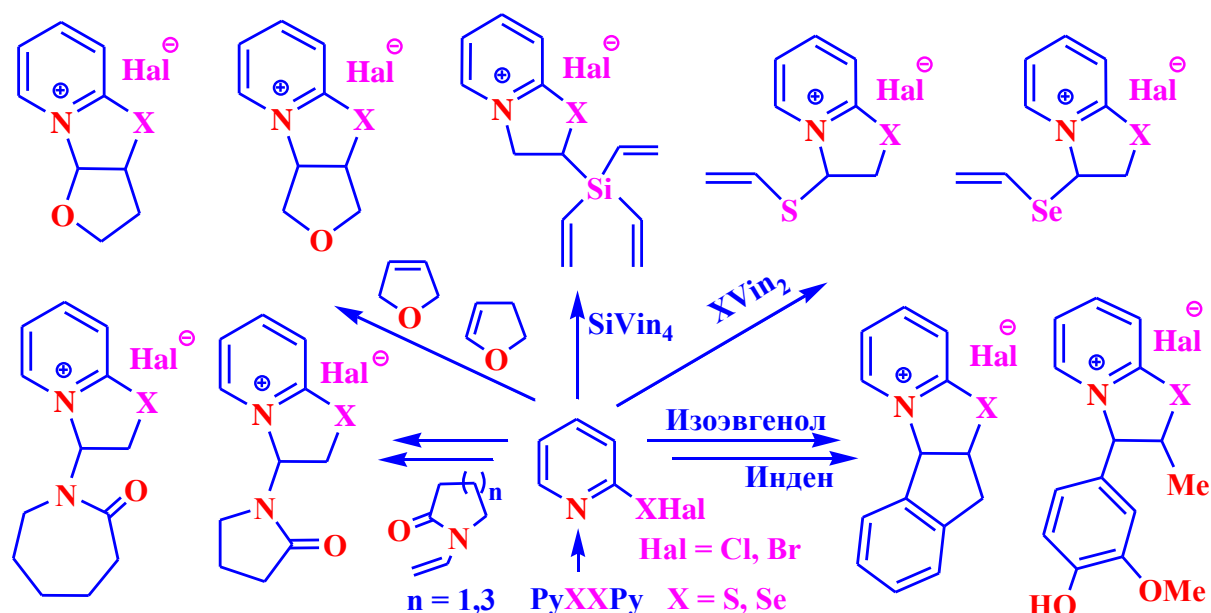
Р.С. Ишигеев<sup>a)</sup>, В.А. Потапов<sup>a)</sup>, Л.А. Беловежец<sup>a)</sup>, И.В. Шкурченко<sup>a),b)</sup>, С.В. Амосова<sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д. 1, Иркутск, 664033, Россия, e-mail: [ishigeev@irioch.irk.ru](mailto:ishigeev@irioch.irk.ru)

<sup>b)</sup> Иркутский государственный университет, ул. Карла Маркса, д. 1, Иркутск, 664003, Россия

На основе систематического изучения реакций пиридин-2-сульфенилхлорида и -бромиды и пиридин-2-селененилхлорида и -бромиды с алкенами различного строения разработан эффективный синтетический подход к новым производным 2,3-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-*a*]пиридин-4-ия и 2,3-дигидро[1,3]селеназоло[3,2-*a*]пиридин-4-ия. Примеры реакций представлены на схеме. При использовании циклических алкенов образуются три- и тетрациклические производные. Пиридин-2-халькогенилгалогениды генерируются действием хлористого сульфурила или брома на бис(пиридин-2-ил)дихалькогениды и вовлекаются *in situ* в дальнейшие реакции.

Установлено, что реакции аннелирования пиридин-2-сульфенил- и пиридин-2-селененилгалогенидов с виниламидами, винилсульфидами и виниловыми эфирами, в том числе циклическими, протекают региоселективно с присоединением атома халькогена к терминальному атому углерода двойной связи и образованием 3-замещенных производных 2,3-дигидро[1,3]халькогеназоло[3,2-*a*]пиридин-4-ия. Реакции аннелирования пиридин-2-халькогенилгалогенидов с винилсиланами также протекают региоселективно, но с другой регионаправленностью: присоединение атома халькогена идет к альфа-углеродному атому двойной связи.



Полученные продукты исследованы на антимикробную активность против грамположительных и грамотрицательных бактерий и найдены соединения с высокой активностью.

Авторы благодарят РФФ (грант № 22-13-00339) за финансовую поддержку.

## ОКСИДЫ И ХАЛЬКОГЕНИДЫ АЛЮМИНИЯ С БИС(ИМИНО)АЦЕНАФТЕНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

Т.С. Копцева, И.Л. Федюшкин

Институт металлоорганической химии имени Г. А. Разуваева Российской академии наук,  
ул. Тropicина, д.49, Нижний Новгород, 603137, Россия,  
e-mail: [koptseva@iomc.ras.ru](mailto:koptseva@iomc.ras.ru)

С каждым годом химическая промышленность и тонкий органический синтез демонстрируют новые успехи в получении новых веществ и материалов используя новые подходы к функционализации и трансформации доступных соединений. В этом же контексте малые молекулы предлагают огромные возможности в использовании дешевого и легкодоступного сырья для получения ценных органических веществ.

В данной работе представлены результаты взаимодействия биядерного производного алюминия  $[(\text{dpp-bian})\text{Al}-\text{Al}(\text{dpp-bian})]$  (**1**) ( $\text{dpp-bian} = 1,2\text{-бис}[(2,6\text{-дизопропилфенил)имино}]\text{аценафтен}$ ) с такими молекулами как  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{S}_8$ ,  $\text{Se}$  и  $\text{CO}_2$ . Окисление производного **1** закисью азота, в зависимости от растворителя, позволяет получить как парамагнитные, так и диамагнитные димерные мостиковые  $\mu$ -оксокомплексы. Парамагнитный оксид  $[(\text{dpp-bian})\text{Al}(\mu_2\text{-O})_2\text{Al}(\text{dpp-bian})]$  в свою очередь, связывает диоксид углерода с образованием карбоната  $[(\text{dpp-bian})\text{Al}(\mu\text{-O})(\mu\text{-CO}_3)\text{Al}(\text{dpp-bian})]$  [1]. Реакции диалана **1** с элементарными серой и селеном приводят к образованию комплексов  $[(\text{dpp-bian})\text{Al}(\mu_2\text{-X})_2\text{Al}(\text{dpp-bian})]$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ), дальнейшее восстановление которых металлическим натрием позволяет получить производные  $[(\text{dpp-bian})\text{Al}(\mu_2\text{-X})_2\text{Al}(\text{dpp-bian})\text{Na}_2(\text{THF})_n]$  (Схема 1).

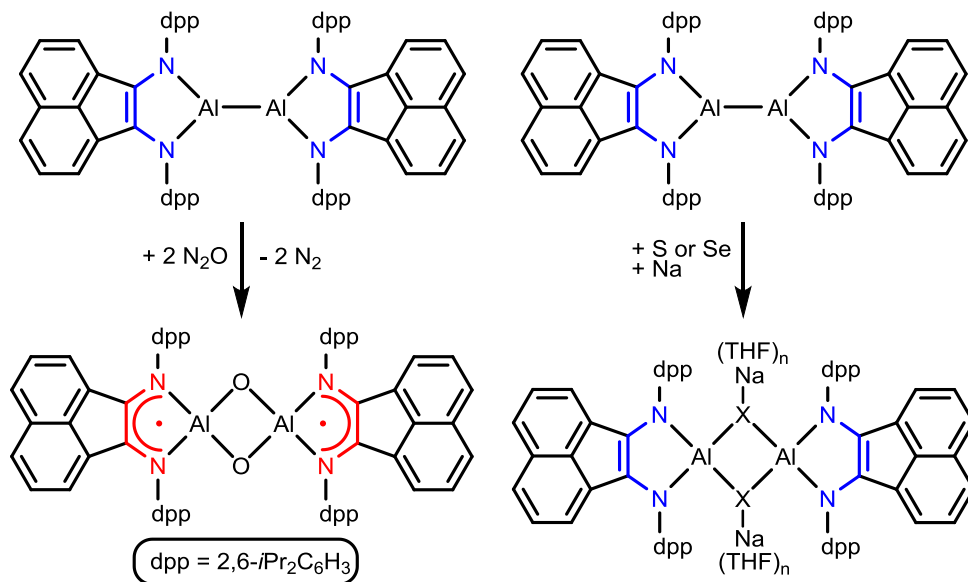


Схема 1.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для молодых ученых-кандидатов наук (грант № МК-1635.2022.1.3)

### Литература

1. Koptseva T. S., Moskalev M. V., Baranov E. V., Fedushkin I. L. *Organometallics* **2023**, 42, 965–970.



## ДИОКСАЗОЛИЛЭТЕНЫ – СИНТЕЗ, ФОТОПЕРЕКЛЮЧЕНИЕ И РЕАКЦИИ С СИНГЛЕТНЫМ КИСЛОРОДОМ

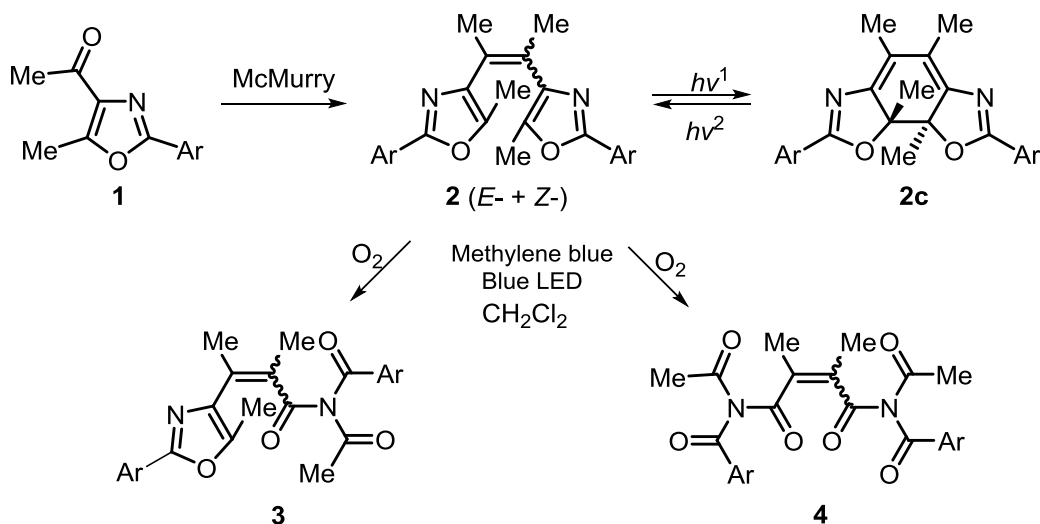
К.Э. Куаме,<sup>1,2)</sup> К.А. Лысенко,<sup>3)</sup> А.Г. Львов<sup>1,2)</sup>

<sup>1</sup> Институт органической химии СО РАН имени А.Е. Фаворского, 664033, Россия, г. Иркутск,  
ул. Фаворского, 1, e-mail: [erickofikouame@gmail.com](mailto:erickofikouame@gmail.com)

<sup>2</sup> Иркутский национальный исследовательский технический университет, 664074, Россия,  
г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83

<sup>3</sup> Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова,  
119992, Россия, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

В последние годы растет потребность в разработке простых по структуре, но эффективных переключаемых светом (фотохромных) соединений. В нашей работе предложена новая группа фотохромных диарилэтеней на основе оксазола **2**. Метод их синтеза основан на реакции димеризации ацетилоксазолов **1** по Мак-Мурри в присутствии низковалентного титана.



Полученные диарилэтеней **2** показали хорошие фотопереключаемые свойства между исходным и циклическим (**2c**) изомерами. Обнаружено, что *E*-/*Z*-изомеризация не оказывает существенного влияния на процесс фотохромизма. В докладе также будет обсуждаться взаимодействие соединений **2** с фотогенерируемым синглетным кислородом с целью получения ранее неизвестных *N*-ацетил-*N*-(2-метил-3-(5-метил-2-арилоксазол-4-ил)бут-2-еноил) бензамидов **3** и *N*<sup>1</sup>,*N*<sup>4</sup>-диацетил-*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>4</sup>-бис(арилокарбонил)-2,3-диметилбут-2-ендиамидов **4**.

Благодарность:

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках Научно-образовательного центра «Байкал» (FZZS -2021-0006).

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ РЕАКЦИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ТРИАРИЛФОСФИНОВ ИЗ АРИЛГАЛОГЕНИДОВ И КРАСНОГО ФОСФОРА

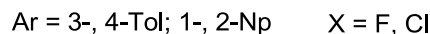
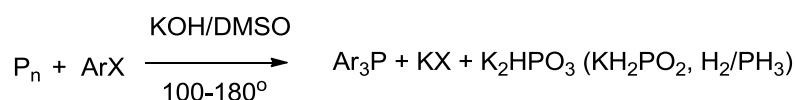
А.А. Кузнецова<sup>а)</sup>, Д.В. Чачков<sup>б)</sup>, С.Ф. Малышева<sup>с)</sup>, Я.А. Верещагина<sup>а)</sup>

<sup>а)</sup> Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский федеральный университет, ул. Кремлёвская, д. 18., г. Казань, 420008, Россия, e-mail: [AnastasiyaAnKuznecov@kpfu.ru](mailto:AnastasiyaAnKuznecov@kpfu.ru)

<sup>б)</sup> Казанское отделение Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН – филиал Федерального государственного учреждения «Научно-исследовательский институт системных исследований РАН», ул. Лобачевского, д. 2/31, г. Казань, 420111, Россия

<sup>с)</sup> Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1, Иркутск, 664033, Россия

Фосфины с тремя объёмными арильными заместителями и их халькогениды активно используются для дизайна металлокомплексов с различными полезными свойствами: люминесцентными [1], каталитическими [2] и биологической активностью [3]. Востребованность фосфиновых лигандов в сочетании с переходом мировой промышленности к принципам «зелёной» химии способствовали разработке новых методов синтеза триарилфосфинов из красного фосфора и арилгалогенидов в сверхосновной среде [4].



Нами проведено изучение механизмов реакций получения фосфинов с тремя толильными и нафтильными заместителями из арилгалогенидов и красного фосфора с использованием методов квантовой химии DFT B3PW91/TZVP и B3PW91/6-311++G(df,p). В ходе квантово-химических расчетов были установлены структуры получаемых продуктов, локализованы переходные состояния, рассчитаны энергетические параметры реакций.

Реакция включает три стадии присоединения ароматических заместителей к фосфору, которые протекают согласно механизму ароматического нуклеофильного замещения и инициируются разрушением связей фосфор–фосфор гидроксид-анионом. Все три стадии проходят с поглощением энергии, однако каждое последующее переходное состояние характеризуется более низким энергетическим барьером, что согласуется с экспериментальными данными об образовании исключительно триарилзамещённых фосфинов [4].

### Литература

1. Aquino A., Caparrós F.J., Aullón G. et al. *Chem. Eur. J.* **2020**, *27*, 1810-1820.
2. Artem'ev A.V., Kuimov V.A., Matveeva E.A. et al. *Inorg. Chem. Commun.* **2017**, *86*, 94-97.
3. Khan S.Z., Zia-ur-Rehman, Butler I.S. et al. *Inorg. Chem. Commun.* **2019**, *105*, 140-146.
4. Malysheva S.F., Kuimov V.A., Belogorlova N.A. et al. *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 6240-6245.

## НОВЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ПОЛУЧЕНИИ ГИДРОКСИФЕНИЛ(АРИЛ)ИОДОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

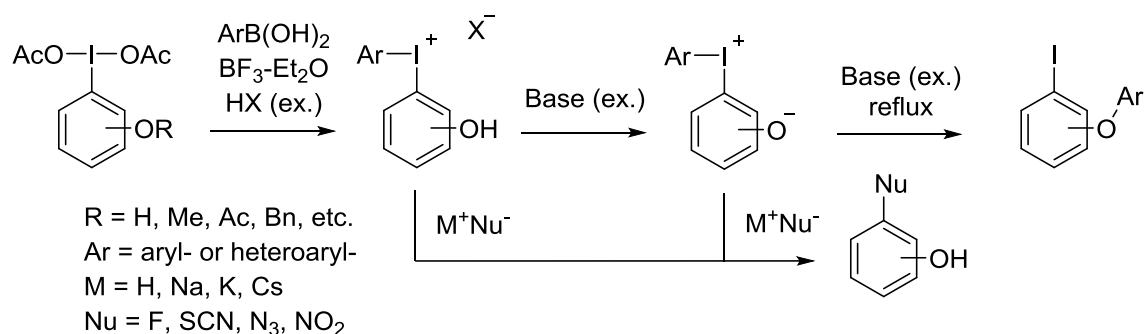
А.В. Люляев<sup>a)</sup>, И.А. Миронова<sup>a)</sup>, М.С. Юсубов<sup>a)</sup>, А. Йошимура<sup>b)</sup>

<sup>a)</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина, д.30,  
Томск, 634050, Россия, e-mail: [avl55@tpu.ru](mailto:avl55@tpu.ru)

<sup>b)</sup> Faculty of Pharmaceutical Sciences, Aomori University, 2-3-1 Kobata, Aomori 030-0943, Japan

Диарилиодониевые соли в настоящий момент активно исследуются из-за их высокой реакционной способности при нуклеофильном замещении, что позволяет синтезировать целевые продукты в мягких условиях и в отсутствие неэкологичных и дорогостоящих металлических катализаторов [1-4]. В то же время большое количество потенциальных биологически активных веществ и лекарственных соединений эффективно получают при помощи соединений поливалентного иода: рассматриваемые иодониевые соли эффективны в реакциях внутримолекулярного переноса арильной группы, при получении полициклических соединений и для синтеза продуктов фторирования [3, 5-6]. Кроме того, данные соединения могут быть использованы в органокатализе и химии материалов в качестве источников галогенных связей и аналогов металлорганических каркасов для хранения и трансфера различных веществ [1, 4, 7].

Нами был разработан метод синтеза слабоизученных подклассов диарилиодониевых солей – гидроксифенил(арил- и гетероарил)иодониевых солей и их бетаинов. Они представляют не только фундаментальный интерес для химиков, но также применяются в широком ряде реакций. Например, полученные иодониевые соли могут быть использованы как в общих для данного класса превращениях, так и для синтеза диарилловых эфиров путём *ipso*-замещения с дальнейшим использованием продуктов на нужды тонкого органического синтеза и фармацевтической промышленности [2, 4-6].



Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 21-73-20031).

### Литература

1. Yusubov, M. S., Zhdankin, V. V. *Curr. Org. Synth.* **2012**, *9*, 247-272.
2. Yoshimura, A., Zhdankin, V. V. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 3328-3435.
3. Aradi, K. et al. *Synlett.* **2016**, *27*, 1456-1485.
4. Zhdankin, V.V. *Arkivoc.* **2021**, *2020*, 4.
5. Chen, H., Wang, L., Han, J., *Chem. Comm.* **2020**, *56*, 5697-5700.
6. Chen H., Han J., Wang L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 12313-12317.
7. Soldatova N. S. et al, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 5650-5658.

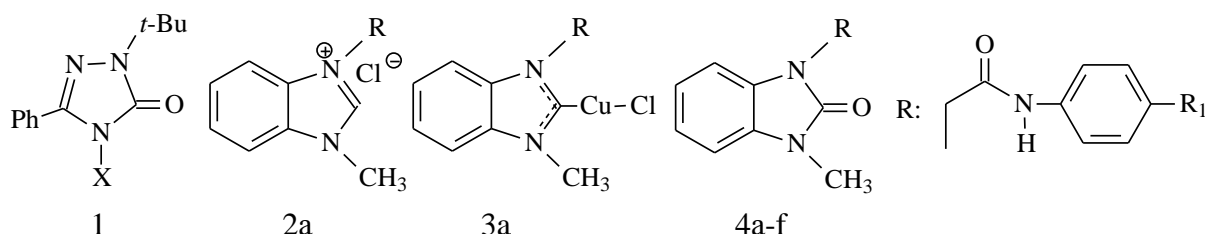
## ПОЛУЧЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗИМИДАЗОЛОНОВ ПУТЕМ ОКИСЛЕНИЯ ПОЛЯРНЫМИ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

М.А. Орлов, Н.В. Глиняная, Д.И. Матвеева

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Институт физико-органической химии и углекислоты им. Л.М. Литвиненко», Донецк, ДНР, Россия  
283048, Российская Федерация, Донецкая Народная Республика, г.о. Донецкий,  
г. Донецк, ул. Розы Люксембург, д. 70, e-mail: [nvg83@mail.ru](mailto:nvg83@mail.ru)

Окисление азотсодержащих гетероциклических карбенов и их комплексов с переходными металлами приводит к получению замещенных азолонов, которые могут рассматриваться как потенциальные биологически активные соединения. В работе [1] показано, что образование триазолона (1) происходит при барботировании кислорода в раствор стабильного 1-*tert*-бутил-3-фенил-4-*n*-бромфенил-1,2,4-триазол-5-илидена в тетрагидрофуране либо толуоле при комнатной температуре в течение 6 и 10 часов соответственно. Авторы [2] описали несколько успешных примеров окисления карбеновых комплексов с солями меди (I) при использовании диметилсульфоксида в присутствии  $K[CF_3B(OMe)_3]$ .

Нами предложен новый способ получения в мягких условиях функционально замещенного бензимидазолона (4а), содержащего в своей структуре амидную группу. При депротонировании *мезо*-незамещенной соли (2а) в присутствии CuCl наблюдается окисление, образующихся *in situ* 1-метил-3-(*n*-метилфенил)-карбамоилметил-бензимидазол-2-илидена либо его комплекса с хлоридом меди (I) (3а) полярным кислородсодержащим растворителем (диметилсульфоксидом либо *N,N'*-диметилформамидом). Анализ *in silico* (PASS Online [3]) показал, что азолоны (4а-ф) могут проявлять противоэземную активность ( $Pa$  0,664 – 0,811) и мукомебранные протекторные свойства ( $Pa$  0,679 – 0,779).



### Литература

1. Korotkikh, N. I., Glinyanaia, N. V., [et al.] *Arkivoc.* **2007**, 16, 156-172.
2. Zeng, W., Qiu R., [et al.] *Advanced Materials Research.* **2013**, 788, 164-167.
3. Filimonov D.A., Lagunin A.A., [et al.] *Chemistry of Heterocyclic Compounds.* **2014**, 50 (3), 444-457.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, бюджетная тема «Конденсированные гетероциклы – перспективные лиганды АМРА и ТААР рецепторов: синтез, структурная модификация и свойства, № FRES-2023-0003».

## ЭФФЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ИЗОКСАЗОЛА ПУТЕМ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ АЛКИН- И АЛКЕН-ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗАЛЬДОКСИМОВ С УЧАСТИЕМ СОЕДИНЕНИЙ ГИПЕРВАЛЕНТНОГО ИОДА (III)

И.А. Миронова,<sup>a)</sup> В.Г. Ненайденко,<sup>b)</sup> П.С. Постников,<sup>a)</sup> А. Сайто,<sup>c)</sup>  
М.С. Юсубов,<sup>a)</sup> А. Йошимура<sup>d)</sup>

<sup>a)</sup> Томский политехнический университет, пр. Ленина, д. 30, Томск, 634050, Россия,  
e-mail: [mironovairina@tpu.ru](mailto:mironovairina@tpu.ru)

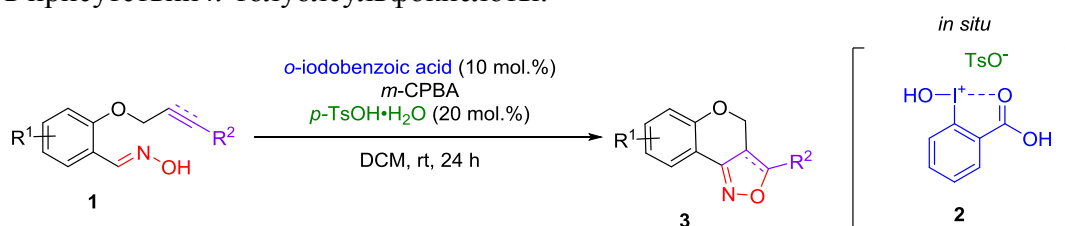
<sup>b)</sup> Московский государственный университет, Ленинские горы, МГУ, д. 1, Москва, 119991,  
Россия

<sup>c)</sup> Division of Applied Chemistry, Institute of Engineering, Tokyo University of Agriculture and  
Technology, Tokyo 184-8588, Japan

<sup>d)</sup> Faculty of Pharmaceutical Sciences, Aomori University, 2-3-1 Kobata, Aomori 030-0943, Japan

Реакция 1,3-дипольного циклоприсоединения является одним из самых эффективных методов конструирования пятичленных гетероциклов [1]. Циклоприсоединение нитрилоксидов с алкенами и ацетиленами часто используется в синтезе изоксазолов и изоксазолинов [2], однако нитрилоксиды являются нестабильными соединениями, обычно генерируемыми *in situ* из альдоксимов в соответствующих условиях. Менее изучен внутримолекулярный вариант циклоприсоединения нитрилоксидов с алкенами и ацетиленами. В то же время, этот подход может обеспечить эффективный подход к конденсированным гетероциклическим системам, содержащим изоксазольные или изоксазолиновые кольца.

Реакция внутримолекулярного окислительного циклоприсоединения алкин- или алкен-производных бензальдоксимов **1** эффективно катализировалась соединениями гипервалентного иода (III) **2** с получением полициклических производных изоксазола **3** с выходами до 94%. [3] Исследование механизма продемонстрировало решающую роль тозилата гидроксид(арил)иодония **2** в качестве медиатора реакции циклоприсоединения, который образуется из каталитических количеств 2-иодобензойной кислоты и *m*-хлорпероксибензойной кислоты в присутствии *n*-толуолсульфокислоты.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект №21-73-20031).

### Литература

1. Suga, H.; Itoh, K. In *Methods and Applications of Cycloaddition Reactions in Organic Syntheses*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, **2014**; 175-204.
2. Plumet, J.; Roscales, S. *Heterocycles* **2019**, *99*, 725.
3. Mironova, I.A.; Nenajdenko, V.G.; Postnikov, P.S.; Saito, A.; Yusubov, M.S.; Yoshimura, A. *Molecules* **2022**, *27*, 3860. <https://doi.org/10.3390/molecules27123860>

## ПОЛУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОГО ПОЛИАНИЛИНА И ОРГАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ЕГО ОСНОВЕ

Е.В. Митрофанова,<sup>a)</sup> В.М. Орган,<sup>a)</sup> Т.А. Пугачёва,<sup>a)</sup> В.Г. Курбатов<sup>a, б)</sup>

<sup>a)</sup> *ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, пр-т Академика Семёнова, д.1, Черноголовка, 142432, Россия, e-mail: [mitrofanova\\_helena\\_15@mail.ru](mailto:mitrofanova_helena_15@mail.ru)*

<sup>b)</sup> *Ярославский государственный технический университет, Московский пр-т, д.88, г. Ярославль, 150023, Российская Федерация*

Открытие проводящих полимеров позволило расширить область применения полимерных материалов. В частности, изделия на основе проводящих полимеров находят применение при изготовлении различных электронных устройств, сенсоров, электродов и многих других. Одним из распространенных проводящих полимеров является полианилин (ПАНИ). Как и большинство полимеров с внутренней проводимостью, он характеризуется плохой растворимостью в большинстве органических растворителей, что ограничивает его практическое использование. Одним из таких путей является обратномульсионный синтез ПАНИ в системах «вода - органический растворитель».

Показано, что независимо от используемого органического растворителя, тепловыделение в синтезе намного ниже, чем в аналогичных условиях, но в отсутствие сульфанола. С увеличением количества кислоты, снижается рН среды и скорость полимеризации возрастает, что выражается в снижении времени индукционного периода и, как следствие, общего времени полимеризации.

Образование допированной формы ПАНИ было доказано с помощью электронной абсорбционной спектроскопии и ИК-спектроскопии, где были обнаружены максимумы поглощения характерные для полимера.

Сканирующей электронной микроскопией было показано, что выбранный органический растворитель, вопреки ожиданиям, не оказывает существенного влияния на морфологию частиц образующегося ПАНИ.

Установлено, что массовая доля нелетучих веществ в растворе увеличивается с ростом содержания сульфанола в системе. При этом увеличение количества кислоты-допанта в 3 раза приводило к снижению массовой доли нелетучих веществ в растворе.

На основе растворов ПАНИ и акрилового и алкидного олигомера были получены покрытия на стеклянных и металлических подложках. Для покрытий, содержащих ПАНИ, были определены физико-механические свойства, такие как прочность на удар, прочность на изгиб, эластичность, твердость маятниковым методом и адгезия методом нормального отрыва.

Прочность на удар и прочность пленки на изгиб для покрытий, на основе алкидных олигомеров, содержащих ПАНИ без него, находятся на одном уровне. При этом твердость покрытий, содержащих ПАНИ несколько выше, чем для немодифицированного алкидного покрытия. Эластичность покрытий, определенная методом вдавливания, лежала в диапазоне от 9,05 до 9,4 мм, тогда как для чистого алкидного олигомера она составила всего 4,4 мм

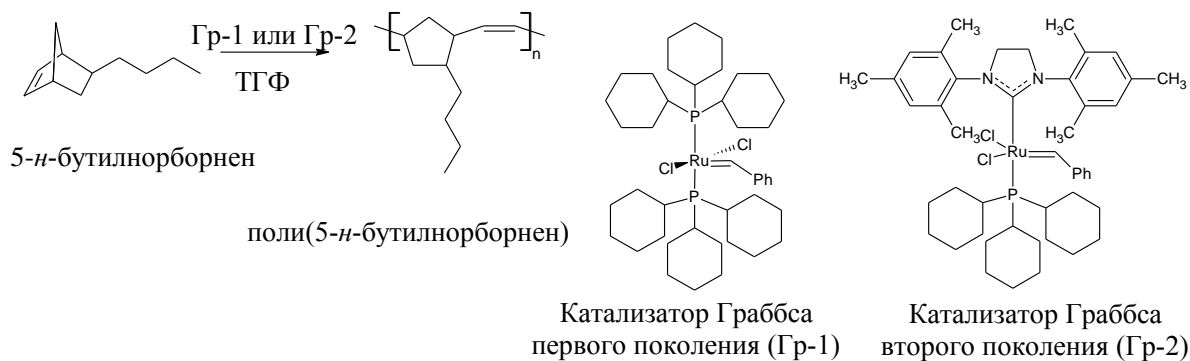
Покрытия на основе акриловых олигомеров характеризовались повышенной твердостью и хрупкостью.

## СИНТЕЗ ДИМЕРОВ, ТРИМЕРОВ, ТЕТРАМЕРОВ И ПЕНТАМЕРОВ 5-Н-БУТИЛНОРБОРНЕНА ПО СХЕМЕ МЕТАТЕЗИСА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА ГРАББСА ПЕРВОГО И ВТОРОГО ПОКОЛЕНИЯ

К.С. Садовников, А.И. Возняк, А.А. Моронцев, В.А. Жигарев, М.В. Бермешев

Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Ленинский проспект 29, Москва,  
ГСП-1, 119991, Россия, e-mail: [morontsev@ips.ac.ru](mailto:morontsev@ips.ac.ru)

Одним из препятствий в освоении Арктики и крайнего севера являются низкие температуры окружающей среды, которые ограничивают использование машин и техники в данном регионе. Низкие температуры приводят к застыванию технических жидкостей, в том числе моторного масла. Поэтому одним из факторов успешного освоения данных регионов является создание моторного масла с умеренной вязкостью при низких температурах, позволяющего осуществить безопасный "холодный пуск" двигателя. Как правило, такие масла создают на основе разветвленных поли(альфа-олефинов) с длинными боковыми углеводородными заместителями [1]. Мы предполагаем, что именно большое число разветвлений основной цепи и большая длина бокового заместителя являются ключевыми факторами, понижающими температуру замерзания масла. Поэтому нами было решено получить аналогичные разветвленные соединения с боковым углеводородным заместителем на основе димеров, тримеров, тетрамеров и пентамеров 5-н-бутилнорборнена, которые потенциально могли бы быть использованы в качестве низкотемпературного синтетического моторного масла. Синтез олигомеров 5-н-бутилнорборнена вели по схеме метатезиса с раскрытием цикла исходного алкил-замещенного норборнена в присутствии катализатора Граббса первого или второго поколения:



Для регулирования молекулярной массы образующихся олигомеров синтез поли(5-н-бутилнорборнена) проводили в присутствии гексена-1. Соотношение димеров, тримеров, тетрамеров и пентамеров 5-н-бутилнорборнена было оценено ГХ-МС анализом и DOSY ЯМР-спектроскопией. Образующиеся компоненты разделяли вакуумной перегонкой, их строение подтверждали  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , DEPT-135 ЯМР-спектроскопией, в том числе корреляционной спектроскопией COSY, HSQC-DEPT 135, HMBC. Термические свойства олигомеров 5-н-бутилнорборнена изучены методами ДСК и ТГА.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант РНФ № 23-73-00126).

### Литература

1. Nifant'ev, I. E. et al. *Appl. Catal. A Gen.* **2018**, 549, 40-50.

## ПРОМЫШЛЕННЫЙ СИНТЕЗ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ПРИСАДКИ ДЛЯ АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ

А.В. Низовцев, К.А. Овчинников, Е.В. Подлеснова, Т.В. Тимофеева

ООО «Газпромнефть – Промышленные Инновации», Дорога в Каменку, д. 74, лит. А, г. Санкт-Петербург, 197350, Россия, e-mail: [Nizovtsev.AV@gazprom-neft.ru](mailto:Nizovtsev.AV@gazprom-neft.ru)

Рынок брендовых топлив составляет существенную часть топливного рынка в России. Основным отличием этих топлив от обычных является наличие в них присадок, обеспечивающих им моющие, антифрикционные, антикоррозионные свойства и улучшающих работу двигателя автомобиля. До февраля 2022 года большая часть потребностей рынка России в топливных присадках удовлетворялась западными производителями. В связи с введением санкций эти компании ушли с российского рынка. Возникла потребность в импортозамещении присадок.

В кратчайшие сроки нами была разработана, синтезирована, испытана и запатентована [1] multifunctional присадка для автомобильных бензинов на основе дешевого и доступного российского сырья. Безотходный трехстадийный процесс ее получения включает в себя две стадии химического синтеза и стадию разбавления, проводимых *one-pot*. Испытания в лаборатории и на стендах показали, что разработанная топливная присадка позволяет увеличить мощность двигателя автомобиля и снизить расход топлива, обладает антикоррозионными и моющими свойствами.

Разработанная присадка была внедрена в промышленное производство. Особенности работы в реакторах привели к изменению технологического регламента, что улучшило цветность присадки без изменения функциональных свойств и даже позволило снизить ее себестоимость в сравнении с лабораторными образцами.

К настоящему времени объем производства присадки достигает нескольких сотен тонн, достаточных для удовлетворения потребностей автозаправочных станций компании ПАО «Газпромнефть» в брендовых марках автомобильных бензинов.

### Литература

1. Ершов, М.А., Савеленко, В.Д., Орлов, Ф.С., Алексанян, Д.Р., Климов, Н.А., Буров, Н.О., Низовцев, А.В., Овчинников, К.А., Подлеснова, Е.В., Тресков, Я.А., Осьмушников, В.А., Ведерников, О.С., Решетов, М.С., Клейменов, А.В., Тимофеева, Т.В. RU 2796678 **29.05.2023**.



## СИНТЕЗ НОВЫХ ИЛИДОВ ИОДОНИЯ НА ОСНОВЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПОЛИВАЛЕНТНОГО ИОДА

Д.М. Носков, И.А. Миронова, М.С. Юсубов

Томский политехнический университет, пр. Ленина, д. 30, Томск, 634050, Россия,  
e-mail: [noskov\\_dm@mail.ru](mailto:noskov_dm@mail.ru)

За последние десятилетия соединения поливалентного иода (СПИ) стали весьма востребованными благодаря таким особенностям, как термическая стабильность, экологичность и высокая реакционная способность в реакциях образования новых С-С и С-Х связей [1]. Особый интерес вызывают илиды иодония, которые применяются в качестве реагентов для циклопропанирования алкенов и получения гетероциклических соединений, в том числе в присутствии хиральных комплексов родия, реакциях С-Н модификации и в реакциях тиотрифторметилирования и нуклеофильного фторирования, которые находят практическое применение в позитронно-эмиссионной томографии [1-3].

Существуют несколько способов синтеза илидов иодония. Наиболее распространенным в последние годы способом является реакция (диацетоксиид)бензола (PIDA) с соответствующими дикарбонильными соединениями или дисульфонами в щелочных условиях [4]. В 2015 было получено несколько стабильных *орто*-замещенных иодониевых илидов **3** взаимодействием  $\beta$ -дикарбонильных соединений **2** с производными диметилбензиодоксола **1** (Схема 1а) [5]. Так, полученные из циклических СПИ иодониевые илиды все еще остаются малоизученными, несмотря на то, что известные примеры показали себя как эффективные реагенты получения 1,3-кетозэфиров. В данной работе мы нашли оптимальные условия получения илида иодония **6** на основе 2-иодозилбензолсульфокислоты или 2-иодозилбензойной кислоты **4** и циклических 1,3-дионов **5** (Схема 1б) и исследовали их стабильность и структуру.

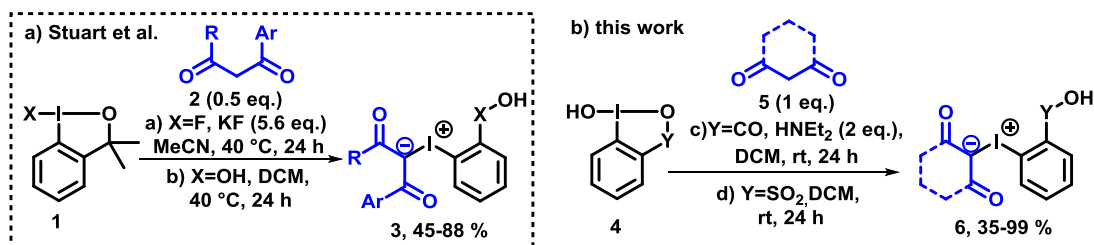


Схема 1

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект №21-73-20031).

### Литература

1. A.Yoshimura, V.V. Zhdankin. *Chem Rev* **2016** 116, 3328-3435
2. M. S. Yusubov, A. Yoshimura, and V. V. Zhdankin. *ARKIVOC* **2016**,i, 342-374.
3. S. Kumar, V. Borkar, M. Mujahid, S. Nunewar and V. Kanchupalli. *Org. Biomol. Chem.*, **2023**, 21, 24.
4. R. M. Moriarty, B. R. Bailey, O. Prakash and I. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, **107**, 1375-1378.
5. Geary, G. C.; Hope, E. G.; Singh, K.; Stuart, A. M. *RSC Adv.* **2015**, 5, 16501-16506.

## ФОТООРГАНОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ СТИЛЬБЕНОВ В ПРОТОЧНЫХ МИКРОРЕАКТОРАХ

А.В. Нючев, И.И. Воробьев, В.Ф. Отвагин, Е.Н. Боронин, А.Ю. Федоров

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет  
им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, д. 23, Нижний Новгород, 603022, Россия,  
e-mail: [Alex.Nyuchev@ya.ru](mailto:Alex.Nyuchev@ya.ru)

Структурный фрагмент Z-стильбена присутствует в ряде природных соединений, многие из которых (например, комбретастанин А-4) проявляют сильную противоопухолевую активность. Однако селективный синтез термодинамически менее стабильного Z-изомера по-прежнему остаётся сложной задачей. В связи с этим мы предлагаем методику фотоорганокаталитической E → Z изомеризации стильбенов в проточном микрореакторе (схема 1).

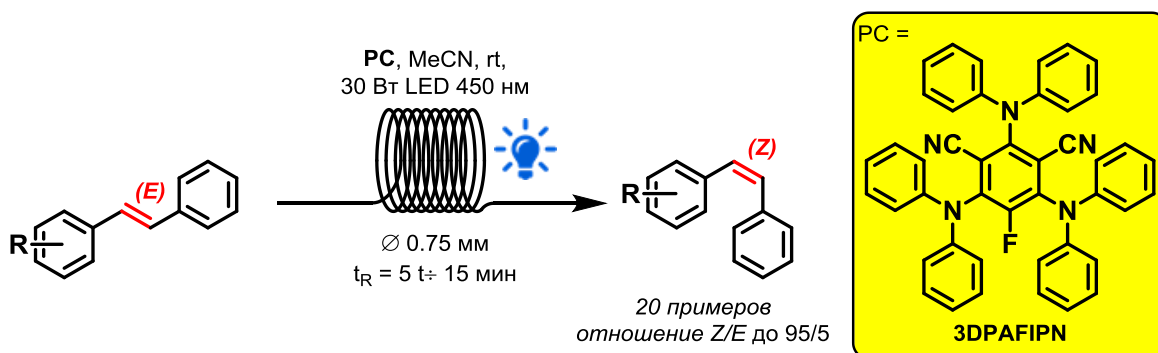


Схема 1. Фотоорганокаталитическая изомеризация стильбенов в проточном микрореакторе.

Органические фотокатализаторы позволяют проводить изомеризацию под действием видимого света – «безотходного» реагента, а использование проточного микрореактора ведёт к интенсификации процесса: максимальное соотношение изомеров Z/E достигается за несколько минут по сравнению с несколькими часами для «реакции в колбе». Таким образом, предложенная методика представляет собой мягкий и энергоэффективный способ получения Z-стильбенов, исключая использование комплексов переходных металлов.

В ходе работы был проведён скрининг органических фотокатализаторов, проведена оптимизация условий реакции «в колбе» и в проточном микрореакторе. Показано, что использование проточного микрореактора позволяет существенно интенсифицировать процесс и проводить реакцию в присутствии сверхнизких количеств фотокатализатора. Реакция была опробована на широком круге субстратов, включающем 20 замещённых стильбенов и стильбеноидов. Квантово-химические расчёты (TD-DFT) свидетельствуют о том, что фотоорганокаталитическая изомеризация стильбенов протекает по механизму триплет-триплетного переноса энергии.

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

## ТЕРАНОСТИКИ ДЛЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ НА ОСНОВЕ КОНЬЮГАТОВ БАКТЕРИОХЛОРИНА И НАФТАЛИМИДА

М.А. Павлова<sup>a)</sup>, П.А.Панченко<sup>a)</sup>, Д.А. Притьмов<sup>b)</sup>, М.А. Грин<sup>b)</sup>, О.А.Федорова<sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,  
Москва, ул. Вавилова, 28; e-mail: [pavlova\\_m@ineos.ac.ru](mailto:pavlova_m@ineos.ac.ru)

<sup>b)</sup> МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, пр. Вернадского, 86

Тераностика – это современный подход к лечению онкологических заболеваний, основанный на применении препаратов, которые способны выполнять в организме как функцию терапии, так и диагностики. Данная работа посвящена синтезу и изучению фотофизических и биологических свойств тераностиков, представляющих собой конъюгаты фотосенсибилизатора бактериохлорина и флуорофора на основе 1,8-нафталимида (рис. 1), избирательное возбуждение каждого из компонентов конъюгата должно обеспечивать переключение между режимами диагностики и терапии.

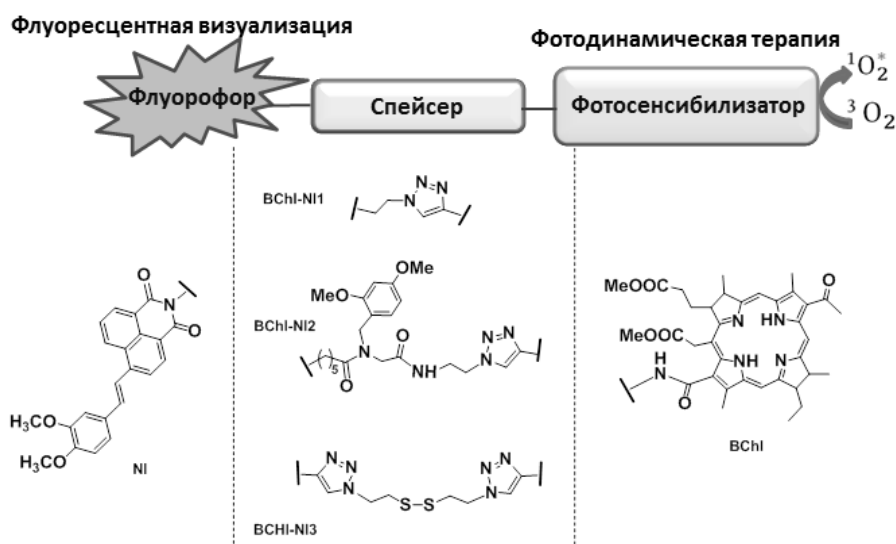


Рисунок 1. Схема тераностика и структуры полученных соединений.

Дизайн молекулы конъюгатов был направлен на минимизацию процесса фотоиндуцированного переноса энергии от нафталиimidного фрагмента к фотосенсибилизатору, так как этот процесс приводит к тушению эмиссии флуорофора. В ходе работы были получены конъюгаты BChI-NI1-3 (рис.1) с тремя типами спейсеров, разделяющих хромофоры: с коротким линкером из двух метиленовых групп и триазольного фрагмента, с пептидным линкером и со спейсером, содержащим дисульфидную связь, расщепляющуюся внутри клеток. Флуоресцентные свойства полученных соединений исследовали в растворе и на культуре клеток, фотодинамическую активность конъюгатов оценивали *in vitro* и *in vivo* и сравнивали с характеристиками исходного фотосенсибилизатора.

\*Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 21-73-20158

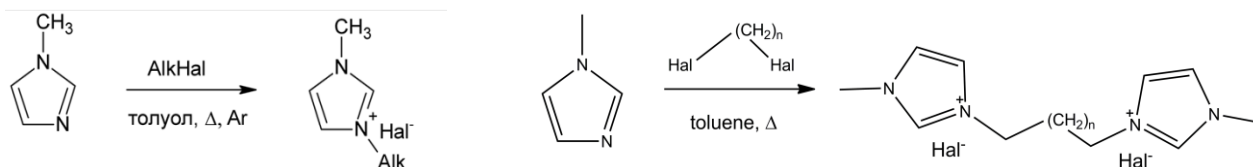
## СИНТЕЗ КАТИОННЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СВОЙСТВ

А.А. Петухова, Н.Е. Борисова, П.И. Матвеев

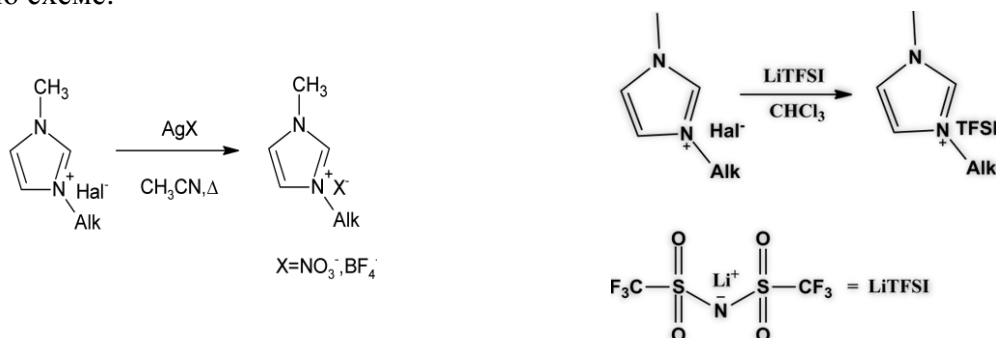
МГУ имени М.В.Ломоносова, ул. Ленинские горы, д.1, ст.10, г. Москва, 119234, Россия,  
e-mail: [arisha.petukhova@mail.ru](mailto:arisha.petukhova@mail.ru)

Ионные жидкости широко применимы в гидрометаллургии в качестве экстрагентов для выделения металлов из ценных руд. Ионные жидкости представляют собой соли органических соединений с положительно заряженным гетероатомом и противоионом.

Интерес с точки зрения экстракционных свойств представляют ионные жидкости на основе соли метилимидазолия с гидрофобным противоионом. Строение алкильного заместителя при заряженном атоме азота также оказывает влияние на свойства этих соединений.



Введение различных противоионов возможно благодаря реакции обмена аниона с полученной солью по схеме:



Обычно, при использовании ионных жидкостей, экстракция проходит высокоселективно об этом свидетельствует высокий коэффициент разделения и степень извлечения. Благодаря чему снижается вред от техногенных отходов, обеспечивается более экологичная утилизация, появляются альтернативные источники сырья. Это новый тип разбавителей, используемый в радиохимии, а также в извлечении цветных металлов из лома электронных приборов.

Проведено исследование нескольких ионных жидкостей имидазолиевого типа в экстракционных системах для разделения  $^{241}\text{Am}/^{152}\text{Eu}$ . Экстракционные системы, содержащие 1-бутил-3-метилимидазолий $^+\text{NTf}_2^-$  обладают высокими коэффициентами распределения для  $^{241}\text{Am}$  и  $^{152}\text{Eu}$  178,75 и 33,16, соответственно (что раза в 3 и более превышает показатели для ранее исследованных аналогичных систем). Однако, у данной системы коэффициент разделения пары  $^{241}\text{Am}/^{152}\text{Eu}$  меньше, чем в системе с 1-октил-3-метилимидазолий $^+\text{NTf}_2^-$  (5,39 в сравнении с 14,74), что отражает зависимость селективности извлечения ионов металлов от строения радикала при атоме азота имидазолиевого фрагмента, и требует дополнительных исследований.

Работа поддержана Министерством науки и образования РФ (грантовое соглашение №075-15-2020-782)

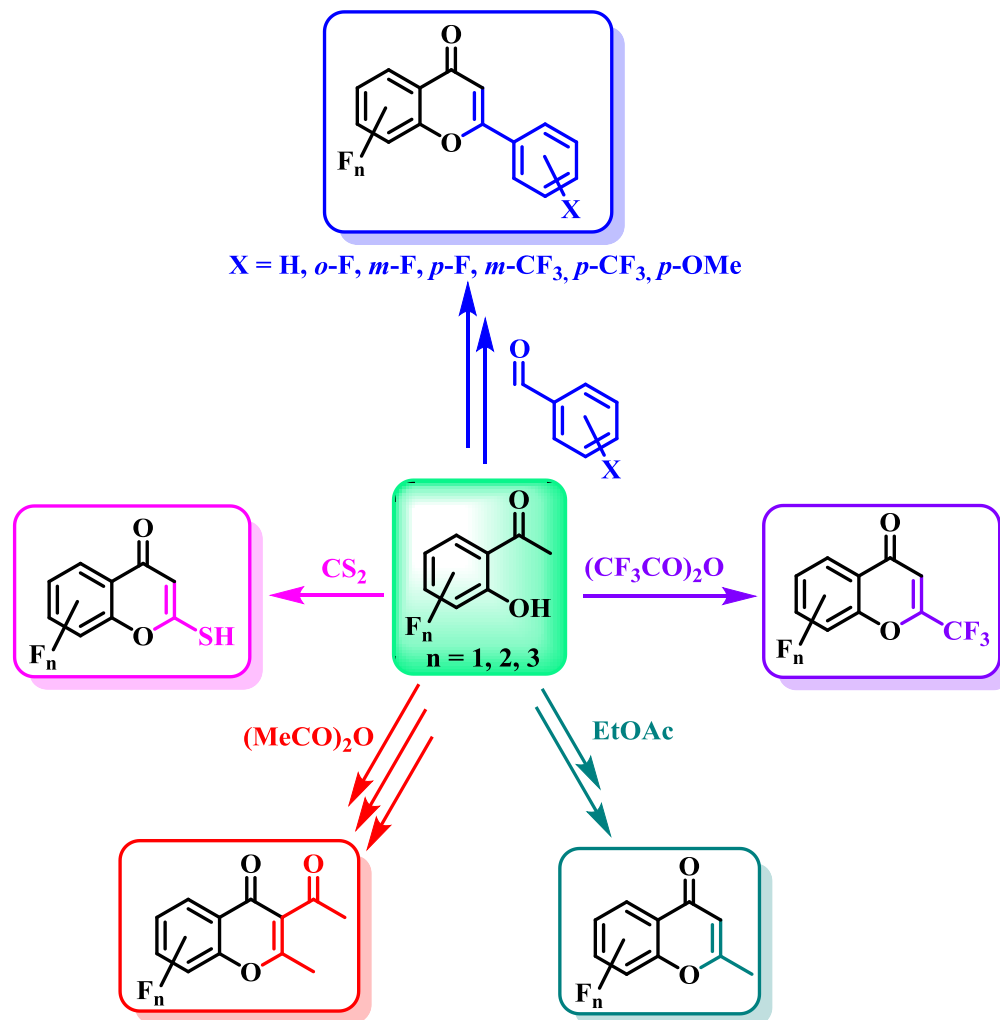
## СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ФТОРИРОВАННЫМ ПРОИЗВОДНЫМ ХРОМЕНА НА ОСНОВЕ ТРАНСФОРМАЦИЙ 2-ГИДРОКСИАЦЕТОФЕНОНОВ

Л.В. Политанская<sup>a)</sup>, Н.М. Трошкова<sup>a)</sup>, J.Wang<sup>a),b)</sup>

<sup>a)</sup> Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,  
пр. акад. Лаврентьева, 9, г. Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: [ply@nioch.nsc.ru](mailto:ply@nioch.nsc.ru)

<sup>b)</sup> Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, 630090, Россия

Наличие атомов фтора в гетероциклических соединениях оказывает значительное и специфическое влияние на их биологическую активность, что делает эти структуры чрезвычайно востребованными объектами для медицинской химии. В ходе настоящего исследования разработаны способы получения серий фторированных по бензольному кольцу производных 4*H*-хромен-4-она на основе катализируемых основаниями реакций 2-гидроксиацетофенонов с замещенными бензальдегидами, ангидридами карбоновых кислот и др. реагентами.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-23-00008)

## СИНТЕЗ И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА RET-ДАТЧИКА НА ОСНОВЕ 1,8-НАФТАЛИМИДА И СТИРИЛПИРИДИНА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАТИОНОВ РТУТИ

А.С. Полякова<sup>a),b)</sup>, П.А. Панченко<sup>a),b)</sup>, О.А. Федорова<sup>a),b)</sup>, Ю.В. Федоров<sup>b)</sup>

<sup>a)</sup> Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,  
Вавилова 28, Москва, 119991, Россия, e-mail: [ania.poliakova@mail.ru](mailto:ania.poliakova@mail.ru)

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

Загрязнение окружающей среды тяжелыми и переходными металлами вызывает серьезные проблемы со здоровьем человека. Опасные уровни Hg(II) могут поступать в организм при употреблении в пищу крупной съедобной рыбы, в которой этот токсин накапливается. В организме человека ртуть может вызывать неврологические заболевания, почечную недостаточность и поражение органов желудочно-кишечного тракта [1]. В связи с этим разработка сенсорных устройств, способных обнаруживать катион Hg<sup>2+</sup> в воде и биологических образцах, в настоящее время весьма востребована.

В результате проделанной работы было получено соединение NI-SP (см. рисунок), содержащее стирилнафталиимидные (NI) и стирилпиридиновые (SP) фотоактивные звенья, в котором в качестве рецептора выступает *N*-фенилазадития-15-краун-5-эфир.

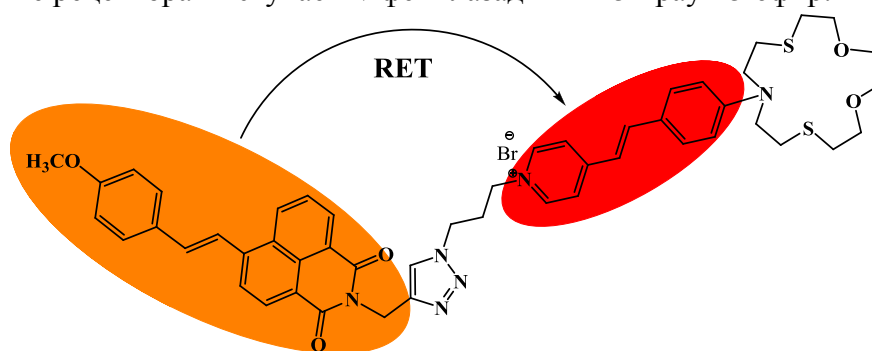


Рисунок 1. Структура зонда NI-SP

Спектральный отклик сенсора NI-SP на ион Hg<sup>2+</sup> был селективным: изменения в спектрах поглощения и флуоресценции не наблюдались в присутствии катионов Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> и Fe<sup>2+</sup>. Предел обнаружения Hg<sup>2+</sup> в воде при pH 4.5 с использованием NI-SP составил 40 нМ. По данным спектрофлуориметрического титрования было определено значение логарифма константы устойчивости комплекса NI-SP с катионом Hg<sup>2+</sup> состава 1:1. Изменение формы спектра флуоресценции NI-SP при связывании Hg<sup>2+</sup> позволяет рассматривать данный сенсор как ратиометрический.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 17-73-30036-П

### Литература

1. S. Hodgson S., Nieuwenhuijsen M. J., Elliott P., Jarup L., Kidney Disease Mortality and Environmental Exposure to Mercury // American Journal of Epidemiology. 2006., Vol. 165., №2., P. 72 - 77.

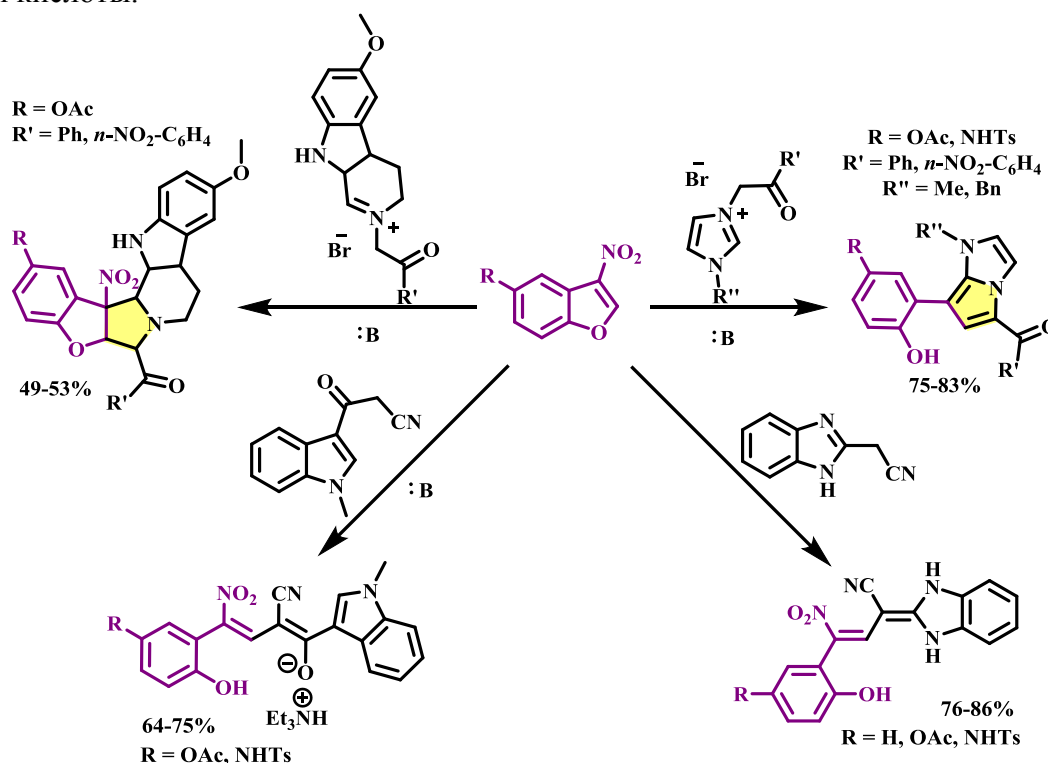
## ДЕАРОМАТИЗАЦИЯ 3-НИТРОБЕНЗОФУРАНОВ В РЕАКЦИЯХ С НУКЛЕОФИЛАМИ И 1,3-ДИПОЛЯМИ

Д.А. Ращепкина, В.А. Осянин, Д.В. Осипов

Самарский Государственный Технический Университет, ул. Молодогвардейская, д.244,  
Самара, 443100, Россия, e-mail: [raschepkina.97@yandex.ru](mailto:raschepkina.97@yandex.ru)

$\beta$ -Нитрозамещенные бензофураны являются перспективными исходными соединениями для синтеза новых гетероциклических систем, что обусловлено их высокой реакционной способностью в реакциях с нуклеофилами и перициклических процессах в связи с повышенной активностью двойной связи [1-2].

Мы обнаружили, что реакция 3-нитробензофуранов с 3-(1*H*-индол-3-ил)-3-оксопропаннитрилом в присутствии основания приводит к раскрытию фуранового цикла и образованию полисопряженного карбаниона. Реакция с цианометил-бензимидазолом протекала при комнатной температуре, без добавления основания. Формальное [3+2] циклоприсоединение между 3-нитробензофураном и солью 6-метокси-4,9-дигидрокарболина протекает в мягких условиях, диастереоселективно и с умеренным выходом. Реакции с имидазолиевыми солями сопровождаются раскрытием фуранового цикла и элиминированием азотистой кислоты.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 22-13-00253 (<https://rscf.ru/project/22-13-00253/>).

### Литература

- Osipov, D. V., Korzhenko, K. S., Rashchepkina, D. A., Artemenko, A. A., Demidov, O. P., Shiryaev, V. A., Osyanin V. A. *Org. Biomol. Chem.*, **2021**, *19*, 10156-10168.
- Коротаев, В. Ю., Кутяшев, И. Б., Барков, А. Ю., Сосновских, Б. Я., *Успехи химии*, **2019**, *88*, 27-58.

## ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ И СТАБИЛЬНЫЕ ГЕТЕРОГЕННЫЕ Pd КАТАЛИЗАТОРЫ «БЕЗЛИГАНДНОЙ» РЕАКЦИИ СУЗУКИ – МИЯУРЫ

А.Ф. Шмидт<sup>а</sup>, А.А. Курохтина<sup>а</sup>, Е.В. Ларина<sup>а</sup>, Н.А. Лагода<sup>а</sup>, Д.А. Явсин<sup>б</sup>, С.А. Гуревич<sup>б</sup>,  
В.М. Зеликман<sup>с</sup>, И.Н. Кротова<sup>с</sup>, И.Г. Тарханова<sup>с</sup>, Т.Н. Ростовщикова<sup>с</sup>

<sup>а)</sup> Иркутский государственный университет, химический факультет,  
ул. Лермонтова, д.126, Иркутск, 664033, Россия

<sup>б)</sup> Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе РАН, Политехническая ул., д.26,  
Санкт-Петербург, 194021, Россия

<sup>с)</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет,  
Ленинские горы, д.1, стр. 3, Москва, 119991, Россия  
e-mail: [rtn@kinet.chem.msu.ru](mailto:rtn@kinet.chem.msu.ru)

Перекрестное сочетание арилгалогенидов и арилборных производных (реакция Сузуки-Мияуры) широко используется для получения замещенных биариллов. Этот процесс протекает в присутствии гомогенных и гетерогенных Pd-содержащих систем, однако вопрос об оптимальных условиях синтеза и использования катализаторов остается пока дискуссионным. В настоящей работе гетерогенные катализаторы разных типов синтезированы и испытаны в «безлигандных» условиях взаимодействия арилбромидов с фенилборной кислотой. Катализаторы на основе PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> получали путем связывания хлоридных анионных комплексов палладия с привитыми к поверхности силикагеля имидазольными катионами; наночастицы Pd<sup>0</sup> размером около 2 нм наносили на поверхность оксида алюминия методом пропитки раствором Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> или лазерным электродиспергированием (ЛЭД) палладия, как описано ранее [1]. Характеристики полученных катализаторов и их изменение в условиях катализа определены методами низкотемпературной адсорбции азота, СЭМ, ПЭМ, РФЭС и ТПВ. Принципиальные различия полученных катализаторов связаны с разным соотношением металлического и окисленного палладия и его распределением на поверхности или в объеме носителя. Каталитические эксперименты проводили с использованием бромацетофенона и бромбензола в «безлигандных» условиях, т.е. без использования добавок фосфиновых, аминовых, карбеновых или иных стабилизирующих палладий органических лигандов. Все изученные образцы характеризовались высокой активностью и устойчивостью в условиях катализа. Наивысшие значения TOF (2.4·10<sup>4</sup> мин<sup>-1</sup>) и TON (6.6·10<sup>4</sup>) получены для катализатора с наименьшим содержанием 0.03 масс.% Pd, нанесенным на γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом ЛЭД [2]. Для определения особенностей действия приготовленных катализаторов определяли дифференциальную селективность процесса с использованием пары конкурирующих субстратов в сравнении с гомогенным хлоридом палладия и стандартным гетерогенным образцом Pd/C. Анализ зависимостей выходов продуктов превращений двух субстратов друг от друга, так называемых фазовых траекторий процесса [3], позволяет различить случаи катализа в растворе или на поверхности металла. Различие фазовых траекторий реакций для катализаторов разных типов свидетельствует о существенном вкладе гетерогенно-каталитического механизма процесса.

### Литература

1. Шмидт, А.Ф. и др. *Кинетика и катализ*. **2023**, 64, 39-52.
2. Schmidt, A.F. et al. *Mendeleev Commun*. **2023**, 33, 177-179.
3. Шмидт, А.Ф. и др. *Кинетика и катализ*. **2019**, 60, 555-577.



## КОМПЛЕКСЫ УРАНИЛА С АНИОНАМИ ТРИФТОРМАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

А.В. Савченков<sup>a)</sup>, П.А. Пирожков<sup>a)</sup>, А.В. Вологжанина<sup>b)</sup>, Д.В. Пушкин<sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева,  
ул. Московское шоссе, д. 34, Самара, 443086, Россия, e-mail: [anton.savchenkov@gmail.com](mailto:anton.savchenkov@gmail.com)

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

Методом изотермического испарения растворов, содержащих ионы уранила и анионы трифтормасляной кислоты были получены кристаллы составов  $\text{UO}_2(\text{C}_3\text{F}_3\text{H}_4\text{COO})_2$  (I) и  $\text{KUO}_2(\text{C}_3\text{F}_3\text{H}_4\text{COO})_3$  (II). Соединение I кристаллизуется в триклинной сингонии, пространственная группа  $P\bar{1}$  ( $Z = 2$ ,  $Z' = 1$ ). Соединение II кристаллизуется в ромбической сингонии, пространственная группа  $C222_1$  ( $Z = 16$ ,  $Z' = 2$ ). Углеродные цепочки в соединении II разупорядочены.

Кристаллы соединения I построены из цепей состава  $\text{UO}_2(\text{C}_3\text{F}_3\text{H}_4\text{COO})_2$ , распространяющихся вдоль направления  $[010]$  (рис. 1). Два кристаллографически независимых лиганда проявляют типы координации  $B^2$  и  $B^{11}$  (обозначения типов координации приведены в соответствии с номенклатурой из работы [1]).

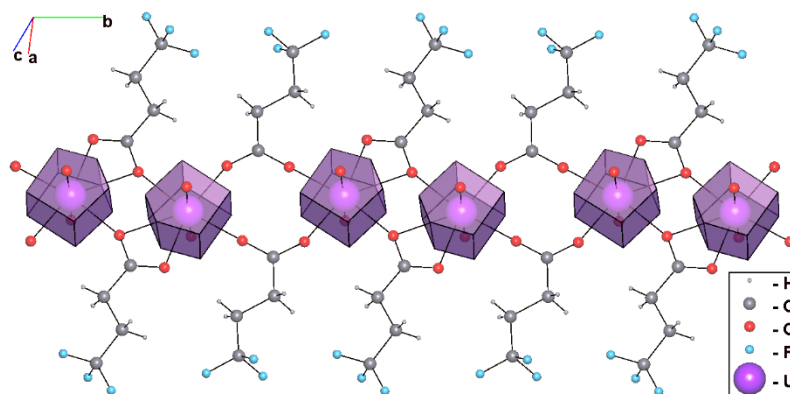


Рисунок 1. Цепи состава  $\text{UO}_2(\text{C}_3\text{F}_3\text{H}_4\text{COO})_2$ , распространяющиеся вдоль направления  $[010]$  в кристаллах соединения I. Для атомов урана изображены полиэдры Вороного–Дирихле.

Соединение II имеет каркасное строение. Все семь кристаллографически независимых трифтобутират иона проявляют тип координации  $B^{21}$  (указан с учетом координации к атомам калия).

В рамках стереоатомной модели строения кристаллов [2] были проанализированы кристаллохимические особенности синтезированных соединений, проведено сравнение их структур с таковыми ранее полученных аналогичных координационных соединений, описаны реализующиеся невалентные взаимодействия в структурах кристаллов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-10250).

### Литература

- Savchenkov, A. V., Uhanov, A. S., Grigoriev, M. S., Fedoseev, A. M., Pushkin, D. V., Serezhkina, L. B., Serezhkin, V. N. *Dalton Trans.* **2021**, 50 (12), 4210-4218.
- Serezhkin, V. N. Some features of stereochemistry of U(VI) // *Structural chemistry of inorganic actinide compounds* / ed. Krivovichev, S., Burns, P., Tananaev, I. Elsevier Science, 2007. P. 31-65.

## СИНТЕЗ КАРКАСНЫХ ФОСФОНАТОВ СИММЕТРИЧНОГО ТИПА, СОДЕРЖАЩИХ ТЕРМИНАЛЬНЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ

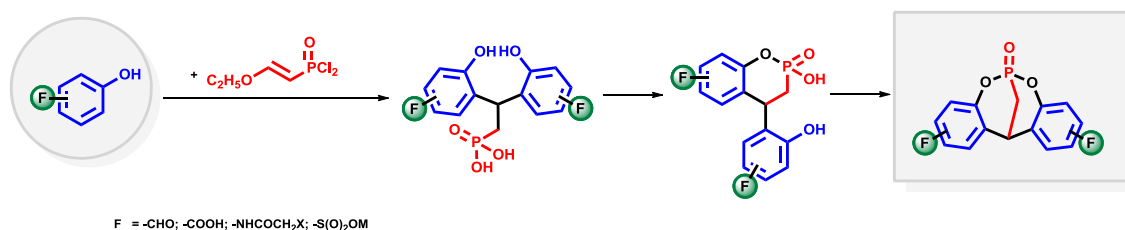
Ю.М. Садыкова<sup>а)</sup>, А.К. Смаилов<sup>б)</sup>, А.В. Залалтдинова<sup>а)</sup>, А.Р. Бурилов<sup>а)</sup>

<sup>а)</sup> ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, ул. Академика Арбузова д. 8, г. Казань, 420088, Россия, e-mail: [jsadykova@mail.ru](mailto:jsadykova@mail.ru)

<sup>б)</sup> Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. Карла Маркса, д. 68, г. Казань, 420015, Россия

В последнее десятилетие наблюдается стремительный рост исследований в области химии трехмерных, пространственно-организованных структур. Фосфорорганические соединения линейного и циклического строения занимают особое положение среди этих исследований: это обусловлено открытием новых типов материалов и лекарственных средств на их основе [1]. Создание фосфорсодержащих каркасных соединений, содержащих реакционноспособные функциональные группы, которые могут быть использованы для целенаправленной модификации и создания на их основе перспективных лекарственных препаратов различного типа является фундаментальной, актуальной, важной задачей элементоорганической, органической и медицинской химии.

Новые функционально замещенные каркасные фосфонаты были получены в результате каскадной реакции 2-этоксивинилдихлорфосфоната с функционально замещенными фенолами при использовании трифторуксусной кислоты в качестве реагента и растворителя.



Структура и состав полученных соединений установлена на основании данных ЯМР <sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, ИК спектроскопии, масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа.

### Литература

1. Abakumov, G.A. and all *Russ. Chem. Rev.* **2018**, *87*, 393-507.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ и Кабинета Министров Республики Татарстан в рамках научного проекта № 23-23-10020, <https://rscf.ru/project/23-23-10020/>

## НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ОКСИНДОЛОВ КАК ПРИВИЛЕГИРОВАННЫЕ СТРУКТУРЫ ДЛЯ МИШЕНЬ-ОРИЕНТИРОВАННОГО ДИЗАЙНА ЛЕКАРСТВ

М.А. Салыкина<sup>a)</sup>, И.В. Бойченко<sup>a)</sup>, Н.А. Лозинская<sup>a)</sup>, С.Е. Сосонюк<sup>a)</sup>, И.А. Шутков<sup>a)</sup>,  
Е.Ф. Шевцова<sup>b)</sup>

<sup>a)</sup> Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, дом 1, строение 3,  
Москва, 119991, Россия, e-mail: [mariia.salykina@chemistry.msu.ru](mailto:mariia.salykina@chemistry.msu.ru)

<sup>b)</sup> Институт физиологически активных веществ РАН, Северный проезд, 1, г. Черноголовка,  
Московская область, 142432, Россия

Спирооксиндолы в настоящее время являются одними из наиболее эффективных наномолярных ингибиторов белок-белкового MDM2-p53. Введение гидрофильных заместителей позволяет повысить их растворимость в воде. В данной работе спирооксиндолы были получены в ходе реакции 1,3-диполярного присоединения 3-арилиденоксиндолов с использованием хирального дифенилморфолинона.

6-оксиндолы получали восстановлением кето-группы по реакции Кижнера кипячением с гидразингидратом полученных нами ранее 6-замещённых изатинов. Конденсация оксиндолов с различными ароматическими альдегидами осуществлялась при кипячении в метаноле в течение 4-8 ч в присутствии пиперидина в качестве основания [1] (рис. 1). Полученные 3-арилиденоксиндолы были выборочно протестированы на клеточных линиях рака A549, HCT116 и PC3 совместно с группой к.х.н. Назарова А.А.; совместно с группой д.х.н. Шевцовой Е.Ф. было изучено влияние 3-арилиденоксиндолов на полимеризацию тубулина.

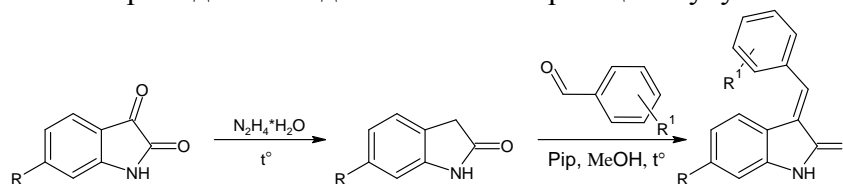


Рисунок 4.  $R = -Cl, -Br, -OMe$ ;

Далее 6-галогензамещённые арилиденоксиндолы были введены в реакцию 1,3-диполярного присоединения с использованием хирального дифенилморфолинона (рис.2).

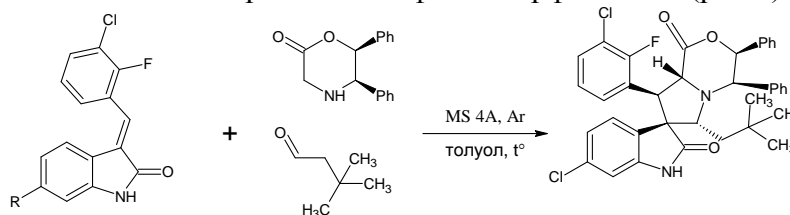


Рисунок 5.  $R = -Cl, -Br$ ;

Полученные спирооксиндолы были модифицированы с целью получения целевых соединений.

### Литература

1. Senear A.E., Sargent H., Mead J.F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1946**, 68, 2695-2697.
2. Ding K., Lu Y., et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 10130-10131.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-23-20141\22.

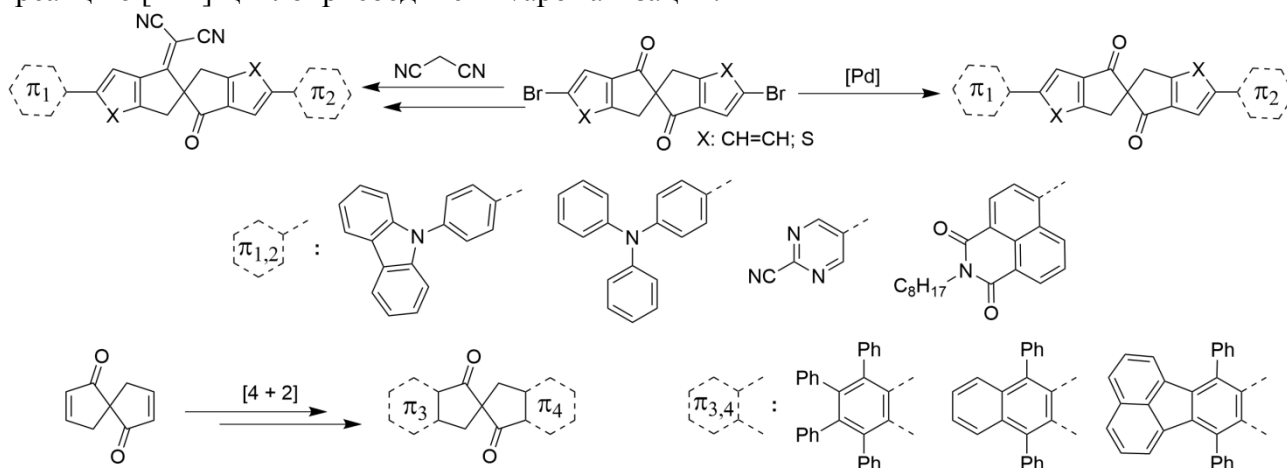
## 2 СИНТЕЗ НЕСИММЕТРИЧНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СПИРО[4.4]НОНА-2,7-ДИЕН-1,6-ДИОНА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ОПТОЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ

Д.Е. Самбурский<sup>а)</sup>, К.С. Иванов<sup>а)</sup>, Е.А. Мостович<sup>а)</sup>

<sup>а)</sup> Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,  
ул. Пирогова, д.2, г. Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: [d.samburskii@g.nsu.ru](mailto:d.samburskii@g.nsu.ru)

В настоящий момент наиболее эффективные органические светодиоды (OLED) конструируются на основе материалов, обладающих термически активируемой задержанной флуоресценцией (TADF). С точки зрения молекулярного дизайна TADF-эмиттеры, как правило, представляют собой пространственно разделенные донорно-акцепторные системы. Такая архитектура молекулы позволяет локализовать граничные орбитали в непересекающихся областях пространства, что уменьшает разницу энергии между  $T_1$  и  $S_1$  состояниями и позволяет осуществить процесс обратной интеркомбинационной конверсии, приводя к 100% внутренней квантовой эффективности OLED.

Выбрав в качестве базового структурного мотива спироциклическую архитектуру, обеспечивающую ортогональность сопряженных подсистем, мы сконцентрировались на изучении путей синтеза несимметричных донорно-акцепторных структур, используя следующие подходы: Pd-катализируемые реакции кросс-сочетания; конденсацию Кневенагеля и реакцию [4+2]-циклоприсоединения/ароматизации.



Один из полученных несимметричных донорно-акцепторных спироциклов исследовали методами стационарной и времяразрешенной флуоресцентной спектроскопии, в ходе чего было обнаружено, что спад интенсивности люминесценции образца в растворе от времени имеет явно выраженный биэкспоненциальный характер, что свидетельствует о потенциальной реализации TADF в данной молекуле.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № FSUS-2021-0014

## НОВАЯ ПАРАДИГМА В ХИМИИ ГИПЕРВАЛЕНТНОГО ИОДА: ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ C-N СОЧЕТАНИЕ

О.О. Сегида<sup>a</sup>, С.А. Павельев<sup>a</sup>, У.В. Федорова<sup>a,b</sup>, А. Дворецкий<sup>a</sup>, А.О. Терентьев<sup>a</sup>

<sup>a</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>b</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].

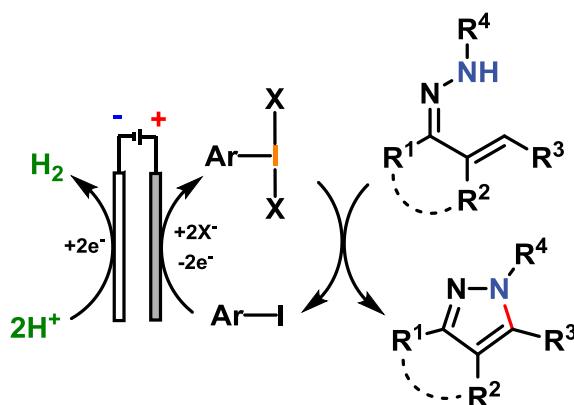


Рисунок 1. Электрокаталитическое C–N сочетание с образованием замещённых пиразолов

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 поддержке РНФ (грант № 19-73-20190).

### Литература

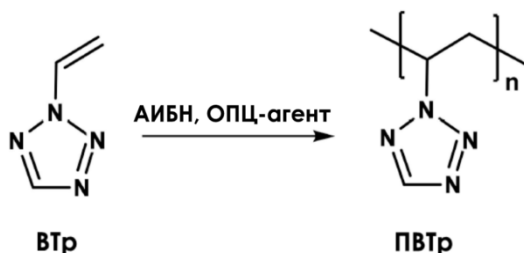
1. Wei W., et. al. *Org. Lett.* **2018**, 20, 7125-7130.
2. Watanabe K., Moriyama K. *Molecules* **2019**, 24, 1147
3. Kärkäs M. D. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, 47, 5786-5865

## КОНТРОЛИРУЕМАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА С ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧЕЙ ЦЕПИ

Т.А. Семенова, Н.П. Кузнецова, А.С. Поздняков

*Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1, Иркутск,  
664033, Россия, e-mail: [semjenova@irioch.irk.ru](mailto:semjenova@irioch.irk.ru)*

Одной из важных задач химии высокомолекулярных соединений является регулируемый синтез полимеров заданного строения. Особое внимание уделяется полимерам на основе С и N-винилпроизводных тетразолов для разработки современных высокоэнергетических объектов специального назначения, медико-биологических материалов, для которых важным критерием является контролируемые значения молекулярных масс [1]. N-Винилтетразолы являются менее изученными мономерами по сравнению с С-винилтетразолами, а их полимеризация в условиях обратимой передачи цепи (ОПЦ) по механизму присоединения-фрагментации в литературе не описана. Целью настоящей работы является синтез поли-1-винилтетразола с заданными молекулярными массами и узкой полидисперсностью методом контролируемой радикальной полимеризации. Полимеризацию N-Винилтетразола (ВТр) проводили в присутствии азобисизобутиронитрила (АИБН) и различных агентов обратимой передачи цепи (ОПЦ-агент) (дибензилтретиокарбонат, О-этил-S-(1-фенилэтил)дитиокарбонат, цианометил метил(4-пиридил) дитиокарбамат) при соотношении  $[M_0]:[ОПЦ-агент]=75:1$ ,  $[АИБН]:[ОПЦ-агент]=1:2.5$  мол в ДМФА за 24 ч, по схеме:



В результате с выходами до 90% синтезирован поли-1-винилтетразол (ПВТр) с среднечисловыми молекулярными массами в диапазоне 30-75 кДа и полидисперсностью 1,2-1,6. Структурный анализ полимеров, проведенный с использованием методов ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , подтвердил присутствие групп ОПЦ-агента в ПВТр.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-13-00328).

### Литература

1. Сивцов, Е.В., Крыгина, Д.М., Гостев А.И. *Журнал прикладной химии*, **2022**, *1*, 95, 812-827.

## ПЕРЕНАПРАВЛЕНИЕ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ ФОТОАКТИВНОСТЬЮ ТЕРАРИЛЕНОВ

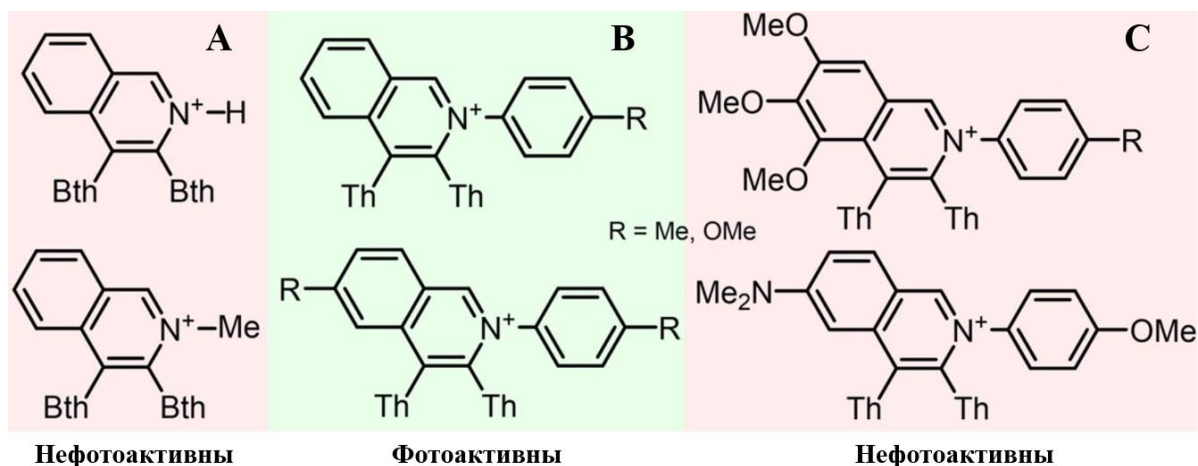
Е.С. Сергеева<sup>a,b)</sup>, В.Б. Харитонов<sup>c)</sup>, Е.К. Куаме<sup>a,b)</sup>, Ю.В. Нелюбина<sup>c)</sup>, И.А. Ушаков<sup>a)</sup>,  
Д.А. Логинов<sup>c)</sup>, А.Г. Львов<sup>a,b)</sup>

<sup>a)</sup> Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д. 1, Иркутск,  
664033, Россия, e-mail: [avrllvgn2003@gmail.com](mailto:avrllvgn2003@gmail.com)

<sup>b)</sup> Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук,  
ул. Вавилова, д. 28, г. Москва, 119991, Россия

<sup>c)</sup> Иркутский национальный исследовательский технический университет,  
ул. Лермонтова, д. 83, г. Иркутск, 664074, Россия

Фотоиндуцированный перенос заряда способен значительно влиять на эффективность и селективность фотохимических реакций разных классов органических соединений. Недавно были представлены результаты исследований по терариленам [1], согласно которым протонированные и метилированные производные изохинолина (А) не обладают фотоактивностью. Это явление было объяснено переносом заряда с бензотиенильного звена на изохинолиниевую группу под действием света. Включение донорных групп в ядро изохинолина позволило нам преодолеть фотохимическую неактивность соответствующих дитиенилзамещенных терариленов (В), предположительно, путем перенаправления переноса заряда внутри молекулы. Синтез проводился с использованием Rh-катализируемого аннелирования дитиенилацетилен производными бензальдегида и анилина. Однако введение сильных доноров, таких как метокси- и диметиламино-группы, снова привело к потере фотоактивности вследствие смещения электронной плотности от реакционных атомов углерода при тиофенах (С) [2].



Исследование проведено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Научно-образовательного центра “Байкал”.

### Литература

1. Wolf, M.O., et al. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 2729-2734.
2. Kharitonov, V. B., et al. *Org. Lett.* **2022**, *24*, 7538-7543.

## ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ОЛИГОМЕРОВ НА ОСНОВЕ ДЕКАФТОРХАЛКОНА И БИС(4-ГИДРОКСИФЕНИЛ)СУЛЬФИДА

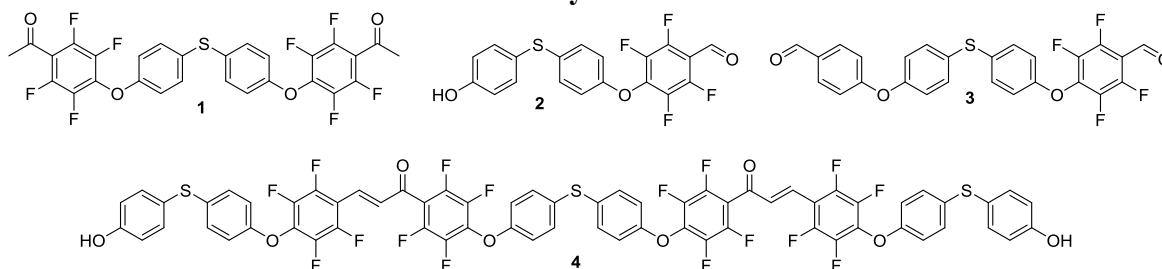
Е.А. Соболева, С.В. Дервяшкин, В.В. Шелковников

Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН, Проспект Академика Лаврентьева, д.9, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: [lena9618745603@yandex.ru](mailto:lena9618745603@yandex.ru)

Халконы являются фотоактивными соединениями и вступают в реакцию фотоциклизации с вовлечением двойной связи, что приводит к пространственной сшивке молекул [1]. Это свойство халконов используют при создании фоторезистов [2]. Одним из факторов, обуславливающих высокую термическую и химическую стойкость некоторых полимеров, является присутствие атомов фтора в их структуре [3]. Атомы фтора в полифторхалконах обладают высокой нуклеофильной подвижностью, в связи с чем можно получать фторсодержащие полимеры и олигомеры на их основе путём взаимодействия с бинуклеофилами. В частности, подобным образом в литературе получают линейный полимер на основе декафторхалкона и фторированного бисфенола А, демонстрирующий хорошую растворимость в органических средах, прозрачность, высокую фоточувствительность [4,5].

Таким образом, синтез новых олигомеров и полимеров для фоторезистных материалов на основе полифторхалконов является актуальной задачей. Мы изучили различные подходы к получению линейных структур, содержащих полифторхалконовые фрагменты. Так, при взаимодействии декафторхалкона с бис(4-гидроксифенил)сульфидом в условиях работ [4,5] образуется неидентифицируемый продукт, предположительно смесь олигомеров. Последовательное наращивание цепи путем чередования избытка реагентов также не приводит к олигомерам нужной структуры. Синтез бис-замещенного кетона **1** и моно- и бис-замещенных альдегидов **2,3** открывает возможность получения путем конденсации новых олигомерных структур. В частности, реакция конденсации кетона **1** и альдегида **2** дает искомым бис-халкон **4**.

Рисунок 1



### Литература

1. Cibir F. R., Doddi G., Mencarelli P. *Tetrahedron*. **2003**, 59, 3455.
2. Si Z. K., Zhang Q., Xue M. Z., Sheng Q. R., Liu Y. G. *Res Chem Intermed*. **2011**, 37, 635.
3. Rye R.R., Howard A.J., Ricco A.J. *Thin Solid Films*. **1995**, 262, 73-83.
4. Li Xiang-Dan, Zhong Zhen-Xin, Kim Jang J., Lee Myong-Hoon. *Macromol. Rapid Commun*. **2004**, 25, 1090–1094.
5. Li Xiang-Dan, Zhong Zhen-Xin, Lee Seung Hee, Ghang Gilson, Lee Myong-Hoon. *Appl. Phys. Lett*. **2005**, 86, 131912.



## ОДНОАТОМНЫЕ РОДИЕВЫЕ ЦЕОЛИТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА В УКСУСНУЮ КИСЛОТУ

А.Н. Стащенко<sup>a)</sup>, Т.И. Батова<sup>a)</sup>, Е.В. Храмов<sup>b)</sup>, Т.К. Обухова<sup>a)</sup>, Н.В. Колесниченко<sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Ленинский пр-кт, д.29,  
Москва, 119991, Россия, e-mail: [stashenko@ips.ac.ru](mailto:stashenko@ips.ac.ru)*

<sup>b)</sup> *Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”,  
пл. Академика Курчатова, д.1, Москва, 123182, Россия*

Одностадийная переработка метана в уксусную кислоту весьма привлекательна с экономической точки зрения, поскольку предполагает сокращение числа технологических стадий и является очень эффективным способом монетизации природного газа. Большой интерес представляет способ окислительной конверсии метана кислородом воздуха и монооксидом углерода с получением уксусной кислоты [1, 2]. Появление гетерогенных катализаторов типа SAC (single-atom catalysts) с одноатомными активными металлическими центрами, обладающими уникальными каталитическими свойствами и способными даже при низких температурах активировать прочную молекулу метана, говорит о потенциальной возможности разработки высокоэффективных катализаторов такого типа для реакций прямой конверсии метана [3]. Нами разработан комплексный подход к синтезу одноатомных родиевых цеолитсодержащих катализаторов (Rh<sub>1</sub>-SAC) для реакции окислительного карбонилирования метана в уксусную кислоту с применением оригинальной методики [4]. Данный подход включает первичное «закрепление» атомов активного металла в полимерной матрице за счет химического взаимодействия родиевого предшественника с азотсодержащим полимером, с последующим переносом полученных изолированных родиевых центров с полимерной основы на поверхность цеолита типа ZSM-5. С помощью рентгеновской абсорбционной спектроскопии (XANES/EXAFS) было установлено, что весь родий находится в структуре цеолита в форме одноатомных металлоцентров, что способствует образованию уксусной кислоты. Кроме того, большую роль играет пространственное расположение и структура одноатомного металлоцентра. Впервые, методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было показано, что повышение доли атомов родия на пересечении каналов цеолита способствует образованию уксусной кислоты. С помощью DFT расчетов в сочетании с моделированием EXAFS показано, что родий, иммобилизованный на пересечении каналов цеолита, координируется с четырьмя атомами кислорода цеолита и одной ОН-группой и является доминирующим каталитическим соединением в образовании уксусной кислоты.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-20042).

### Литература

1. Shan J., *Nature*. **2017**, *551*, 605-608.
2. Tang Y., *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 1231.
3. Ye C., *Chem. Commun.*, **2020**, *56*, 7687-7697.
4. N.V. Kolesnichenko, *Microporous Mesoporous Mater.* **2022**, *344*, 112239.

## ВЫСОКОСЕЛЕКТИВНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ ДЛЯ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЖИДКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЕЙ ВОДОРОДА

С.А. Степаненко<sup>а)</sup>, А.П. Коскин<sup>а)</sup>, В.А. Яковлев<sup>а)</sup>

<sup>а)</sup> *Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр-т. Академика Лаврентьева, д.5, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: [stepanenko@catalysis.ru](mailto:stepanenko@catalysis.ru)*

Развитие водородной энергетики помимо создания методов выделения H<sub>2</sub>, подразумевает разработку методов его эффективного хранения и транспортировки. Особый интерес представляет хранение и транспортировка H<sub>2</sub> с использованием технологии жидких органических носителей водорода (ЖОНВ) [1], в основе которой лежат обратимые каталитические реакции гидрирования/дегидрирования циклических углеводородов.

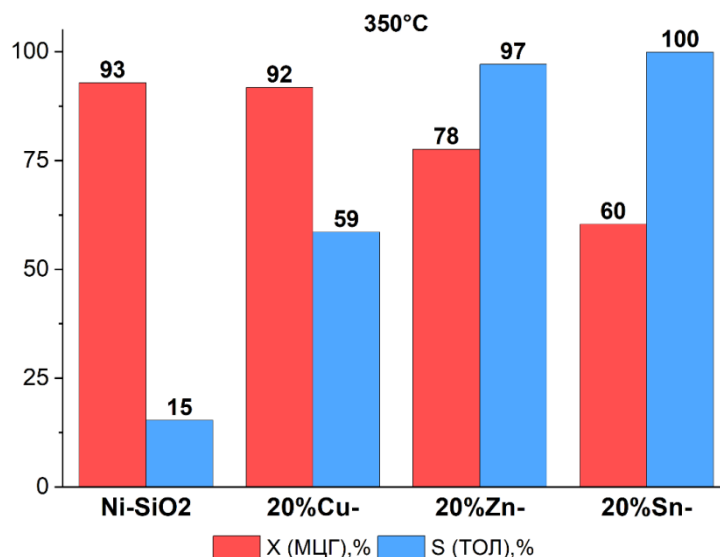


Рис. 1. Каталитические свойства исследованных систем

В представленной работе были исследованы каталитические свойства высокопроцентных никелевых систем (Ni-SiO<sub>2</sub>, ~60 мас.% Ni), представляющих собой высокодисперсные частицы Ni ( $S_{Ni} > 20 \text{ м}^2/\text{г}$ ), стабилизированные матрицей аморфного диоксида кремния [2-5]. Было показано, что применение олова в качестве модификатора позволяет достичь наиболее высокой селективности по толуолу (близкой к 100%) при сохранении высокой конверсии МЦГ.

С использованием комплекса физико-химических методов (РФА, РФА in situ, РФЭС, хемосорбция СО, H<sub>2</sub>-ТПВ, ПЭМ, ТПД толуола и др.) была установлена взаимосвязь между структурой синтезированных систем и их каталитическими свойствами.

### Литература

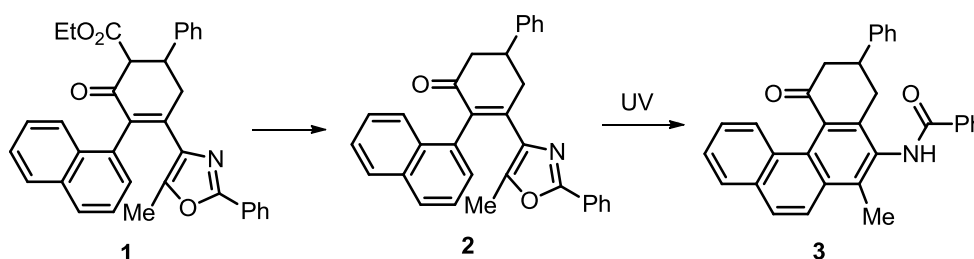
1. Makaryan I.A. // Russ. J. Appl. Chem. 2020. Vol. 93, № 12. P. 1815-1830.
2. Ermakova M.A. // Appl. Catal. A Gen. 2003. Vol. 245, № 2. P. 277-288.
3. Gulyaeva Y.K. // Catalysts. 2020. Vol. 10, № 10. P. 1-14.
4. Gulyaeva Y.K. // Nanomaterials. 2021. Vol. 11, № 8.
5. Alekseeva M. V. // Dalt. Trans. RSC, 2022. Vol. 51, № 15. P. 6068-6085.

## ФОТОПЕРЕГРУППИРОВКА ДИАРИЛЭТЕНОВ В ПОЛУЧЕНИИ ГЕЛИЦЕНОВЫХ СТРУКТУР

А.В. Степанов<sup>a,b</sup>, Ю.В. Нелюбина<sup>c</sup>, А.Г. Львов<sup>a,b</sup>

- <sup>a)</sup> Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, 664074, Россия, Лермонтова, дом 83, e-mail: [stepanov.andrey96@mail.ru](mailto:stepanov.andrey96@mail.ru)  
<sup>b)</sup> Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Фаворского, д. 1, Иркутск, 664033, Россия  
<sup>c)</sup> Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова СО РАН, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1, Москва, 119334, Россия

Гелицены представляют собой спирально закрученные полиароматические соединения, представляющие большой интерес с фундаментальной точки зрения [1,2]. В нашей работе мы изучаем новый инструмент для получения подобных структур на основе фотоперегруппировки диарилэтенов [3]. Ключевым соединением в нашей работе является ранее неизвестный диарилэтен **2**, содержащий фрагменты нафталина и оксазола. Он вступает в необратимую фотоперегруппировку с образованием спирально закрученного производного бензо[с]фенантрена **3**. В докладе будет обсуждаться строение и фотохимические свойства диарилэтен **1** и **2**, продукта фотоперегруппировки **3**.



Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Научно-образовательного центра «Байкал» (FZZS-2021-0006).

### Литература

- [1] F. Zhang, E. Michail, F. Saal, A.- M. Krause, P. Ravat, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 16241-16245.  
[2] P. Ravat, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 3957-3967.  
[3] A. Lvov, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 14, 8749-8759.

## ПРИРОДА СОЕДИНЕНИЙ Ni(I) В КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ДВУХВАЛЕНТНОГО НИКЕЛЯ С БИДЕНТАТНЫМИ N,N'-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

А.Д. Степанов<sup>a,b)</sup>, И.Е. Сошников<sup>a,b)</sup>

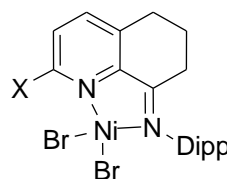
<sup>a)</sup> Институт Катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр. акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: [a.stepanov2@g.nsu.ru](mailto:a.stepanov2@g.nsu.ru)

<sup>b)</sup> Новосибирский Государственный Университет, ул. Пирогова, 1, Новосибирск 630090, Россия

Комплексы Ni(II) с  $\alpha$ -дииминовыми лигандами (LNiBr<sub>2</sub>), открытые в 1995 г., с тех пор являются объектом непрерывных исследований, так как позволяют получать эластомерный разветвленный полиэтилен непосредственно гомополимеризацией этилена [1]. С помощью метода ЯМР *in situ* было определено строение активных центров полимеризации (катионных комплексов Ni(II)), а также установлен механизм образования разветвлений в цепи [2]. При этом природа и роль соединений Ni(I), образующихся в заметных количествах в каталитических системах, остаются до сих пор недостаточно неизученными. Причинами этому являются их низкая стабильность, препятствующая выделению из реакционной смеси, а также парамагнетизм, сильно ограничивающий возможности применения метода ЯМР *in situ*. Лишь ограниченная информация об этих соединениях была получена с использованием метода ЭПР *in situ* [3].

Комплексы Ni(II) с 5,6,7-тригидрохиолин-8-иминовыми лигандами (L'NiBr<sub>2</sub>, Рис. 1) также представляют собой комплексы двухвалентного никеля с нейтральными бидентатными N,N'-донорными лигандами. Так же, как и  $\alpha$ -дииминовые комплексы никеля(II), они способны полимеризовать этилен в разветвленный ПЭ [4]. Каталитические системы на основе L'NiBr<sub>2</sub> могут служить хорошими модельными объектами для более детального изучения природы и роли соединений Ni(I), образующихся в процессе полимеризации.

В настоящей работе при помощи метода ЭПР *in situ* было изучено строение комплексов Ni(I), образующихся при активации L'<sub>1</sub>NiBr<sub>2</sub> и L'<sub>2</sub>NiBr<sub>2</sub> (Рис. 1) с помощью сокатализаторов различной природы: AlMe<sub>3</sub>, Al<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub> и ММАО (метилалюмоксан, модифицированный с помощью Al<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>). Было показано, что они представляют собой нейтральные гетеробиядерные комплексы различного состава. Так, например, в реальной каталитической системе L'<sub>1</sub>NiBr<sub>2</sub>/ММАО были обнаружены следующие соединения Ni(I): L'<sub>1</sub>Ni( $\mu$ -Me)<sub>2</sub>AlR<sub>2</sub> и L'<sub>1</sub>Ni( $\mu$ -H)<sub>2</sub>AlR<sub>2</sub> (R = Me или <sup>t</sup>Bu). Вероятно, эти соединения играют роль т.н. «спящего» состояния катализатора.



до

(ПЭ)

**Рис.1.** Строение комплексов L'<sub>1</sub>NiBr<sub>2</sub> (X = Me) и L'<sub>2</sub>NiBr<sub>2</sub> (X = Cl), исследуемых в данной работе.  
Dipp = 2,6-диизопропилфенил

*situ*

### Литература

1. Johnson L.K. et. al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 6414.
2. Leatherman M.D. et. al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 3068.
3. Soshnikov I.E. et. al. *Organometallics*, **2022**, 41, 1015.
4. Yu J. et. al. *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 8436.

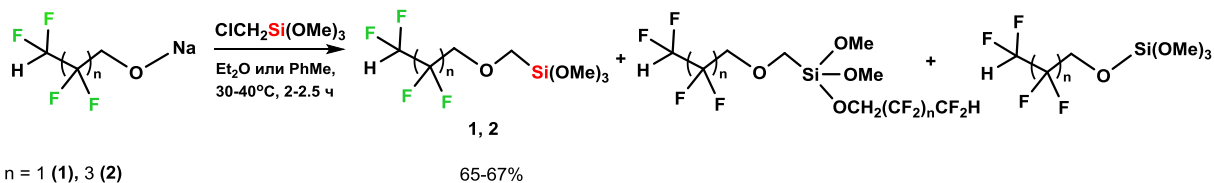
## СИНТЕЗ (ТРИМЕТОКСИСИЛИЛМЕТИЛ)ПРОИЗВОДНЫХ 2,2,3,3-ТЕТРАФТОРПРОПАН-1-ОЛА И 2,2,3,3,4,4,5,5-ОКТАФТОРПЕНТАН- 1-ОЛА И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Ю.И. Болгова, Е.А. Гребнева, М.А. Степанов, О.М. Трофимова, А.С. Поздняков

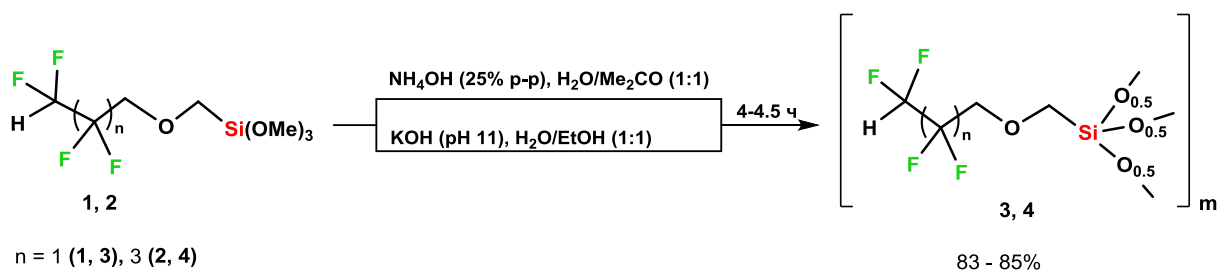
Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1, Иркутск,  
664033, Россия, e-mail: [omtrof@irioch.irk.ru](mailto:omtrof@irioch.irk.ru)

Функциональные карбофторсиланы – важнейшие кремнийорганические мономеры для создания полимерных материалов, сочетающих полезные свойства полиорганосилоксанов и фторорганических полимеров. Материалы, полученные на основе полифторорганосилоксанов, обладают морозо-, масло- и бензостойкостью, негорючестью, гидро- и олеофобностью, высокими антиадгезионными и биозащитными свойствами [1, 2].

Реакцией нуклеофильного замещения атома галогена в (хлорметил)триметоксисилане на 2,2,3,3-тетрафторпропионатную или 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилатную группу синтезированы триметокси[(2,2,3,3-тетрафторпропокси)метил]силан (**1**) и триметокси{[(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил)окси]метил}силан (**2**). Полученные соединения представляют собой бесцветные жидкости со специфическим запахом и температурой кипения выше 200°C.



Гидролитической поликонденсацией триметокси(полифторалкоксиметил)силанов **1** и **2** получены ранее неизвестные (тетрафторпропокси)метилсилоксан (**3**) и [(октафторпентил)окси]метилсилоксан (**4**) – бесцветные сильно вязкие вещества.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-13-00328).

### Литература

1. Nishino, T.; Meguro, M.; Nakamae, K.; Matsushita, M.; Ueda, Y. *Langmuir*. **1999**, *15*, 4321-4323.
2. Пономаренко, В.А.; Игнатенко М.А. *Химия фторкремнийорганических соединений*, М.: Наука, 1979, 192 с.

## СИНТЕЗ И ПРОТИВОВИРУСНЫЕ СВОЙСТВА ФТОРИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ХРОМОНА

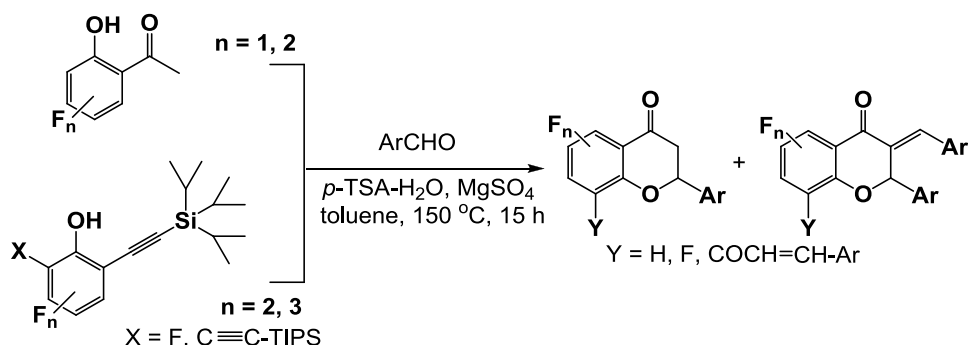
Н.М. Трошкова<sup>a)</sup>, Л.В. Политанская<sup>a)</sup>, J.Wang<sup>a),b)</sup>, В.В. Зарубаев<sup>c)</sup>, П. Ильина<sup>c)</sup>,  
М. Михальский<sup>c)</sup>, А.С. Волобуева<sup>c)</sup>, И.П. Чуйков<sup>a)</sup>, И.Ю. Багрянская<sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,  
пр. акад. Лаврентьева, 9, г. Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: [romanova@nioch.nsc.ru](mailto:romanova@nioch.nsc.ru)

<sup>b)</sup> Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, 630090, Россия

<sup>c)</sup> Санкт-Петербургский НИИ эпидемиологии и микробиологии им. Пастера,  
ул. Мира, 14, г. Санкт-Петербург, 197101, Россия

Соединения, включающие хромоновый остов, являются важным классом кислородсодержащих гетероциклических соединений, относятся к семейству флавоноидов, распространены в природе и содержатся преимущественно в овощах, фруктах (цитрусовых) и лекарственных растениях. Как природные, так и синтетические производные хромона обладают разнообразной фармакологической активностью, широко используются в создании лекарственных препаратов и биологических добавок. Атомы фтора и фторированные заместители в структуре молекулы могут оказывать наиболее значимое влияние на свойства и поведение в живом организме малых биоактивных молекул, с чем связан нарастающий интерес к фторированным соединениям со стороны медицинской химии. В данной работе представлены эффективные методы синтеза фторсодержащих производных 2-арилхроман-4-она и 3-бензилиден-2-арилхроман-4-она.



Структуры отдельных представителей фторированных бензилиденовых производных 2-арилхроман-4-она подтверждены данными РСА. Для 35 соединений, отличающихся числом и расположением атомов фтора, осуществлен первичный скрининг на наличие биологической активности в отношении штамма вируса гриппа A/Puerto Rico/8/34 (H1N1).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-23-00008)

## $\alpha$ -ГАЛОГЕН- $\beta$ -ФОРМИЛЕНОАТЫ: РЕАКЦИИ С НУКЛЕОФИЛАМИ

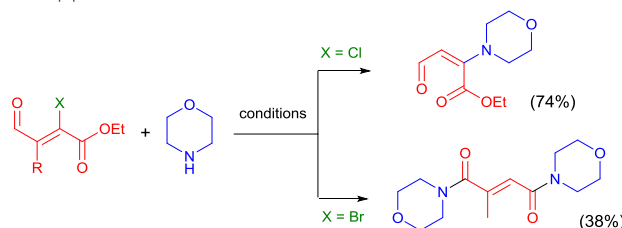
И.А. Тюменцев, И.А. Ушаков, А.Ю. Рулёв

*Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1, Иркутск, 664033, Россия, e-mail: [tyumentsev@irioc.irk.ru](mailto:tyumentsev@irioc.irk.ru)*

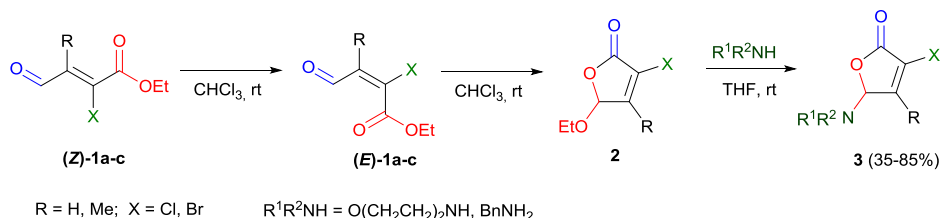
Из-за присущей им высокой реакционной способности сопряжённые галогеноаты, содержащие три функциональные группы – алкоксикарбонильную, двойную связь и галогеналкенильный фрагмент – привлекают огромное внимание химиков-органиков в последние несколько десятилетий [1]. Действительно, полифункциональность этих производных позволяет собирать сложные молекулы в однореакторном процессе. Введение формильной группы создаёт дополнительный центр нуклеофильной атаки и, следовательно, открывает доступ к новым соединениям, которые иногда трудно или даже невозможно получить другими методами. С другой стороны, эта модификация делает трудно предсказуемой хемоселективность нуклеофильного присоединения к пул-пульным алкенам [2].

В работе изучена реакционная способность галогенсодержащих формиленоатов **1a-c**, их взаимодействие с азот-центрированными нуклеофилами – первичными и вторичными аминами, диаминами и аминспиртами, а также их удивительная способность легко переходить в изомерные лактоны **2**.

Квантовохимические расчёты индексов Фукуи показали, что углерод формильной группы – наиболее электрофильный центр еноата **1**. Однако атака нуклеофилом может быть направлена и на другие электрофильные центры: олефиновый атом углерода или углерод этоксикарбонильной группы. Хемо- и региоселективность реакции зависят от природы нуклеофила и строения исходного еноата.



Показано, что  $\alpha$ -галогененоаты **1a-c** при стоянии в течение нескольких суток циклизируются в изомерные полифункциональные дигидрофураноны **2** – ценные гетероциклы, являющиеся привилегированным структурным фрагментом многих биологически активных соединений [3].



Обсуждаются возможные механизмы реакций.

### Литература

1. Caine, D. *Tetrahedron* **2001**, 57, 2643-2684.
2. Rulev, A. Yu., Tyumentsev, I. A. *Adv. Synth. Catal.* **2022**, 364, 1622-1642.
3. De Souza, M. V. N. *Mini-Rev. Org. Chem.* **2005**, 2, 139-145.

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

А.О. Устюжанин<sup>a)</sup>, А.А. Шарыгин<sup>b)</sup>, С.А. Павельев<sup>a)</sup>, А.О. Терентьев<sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> *Институт органической химии РАН им. Н.Д.Зелинского, Ленинский пр-кт, д.47, Москва, 119991, Россия, e-mail: [ustal@ioc.ac.ru](mailto:ustal@ioc.ac.ru)*

<sup>b)</sup> *Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Ленинские горы, д. 1, г. Москва, 119991,*

Фундаментальной целью в области катализа является разработка новых способов активации молекул. Одним из подходов к каталитической активации органических молекул является фотоокислительно-восстановительный катализ видимым светом. Хорошо изученным направлением является гомогенный фотокатализ с использованием комплексов переходных металлов и органокатализаторов

Однако перспективным и слабоизученным направлением является гетерогенный фоторедокс катализ с использованием полупроводников. Среди полупроводниковых материалов особое внимание заслуживает графитоподобный нитрид углерода (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). Нитрид углерода характеризуется стабильностью, простотой получения и разделения, высокой эффективностью при облучении видимым светом. Эти свойства делают гетерогенный фотокатализ на основе g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> отличной платформой для радикальных окислительно-восстановительных процессов, что открывает многообещающий путь для внедрения его в тонкий органический синтез [1].

В данной работе были синтезированы фторалкилзамещенные гем-дифторалкены путем реакции α-трифторметилстиролов с фторалкильными радикалами, полученными из фторалкилсульфинатов натрия, при гетерогенном фотокатализе, индуцированном g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, опосредованном видимым светом. Полученные в результате функционализированные гем-дифторалкены считаются привилегированными структурами из-за их широкого использования в качестве строительных блоков для медицинской и сельскохозяйственной химии.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 22-73-00083.*

### Литература

1. Ghosh I., Khamrai J., Savateev A., Shlapakov N., Antonietti M., König B. *Science*. **2019**, 365, 360-366.



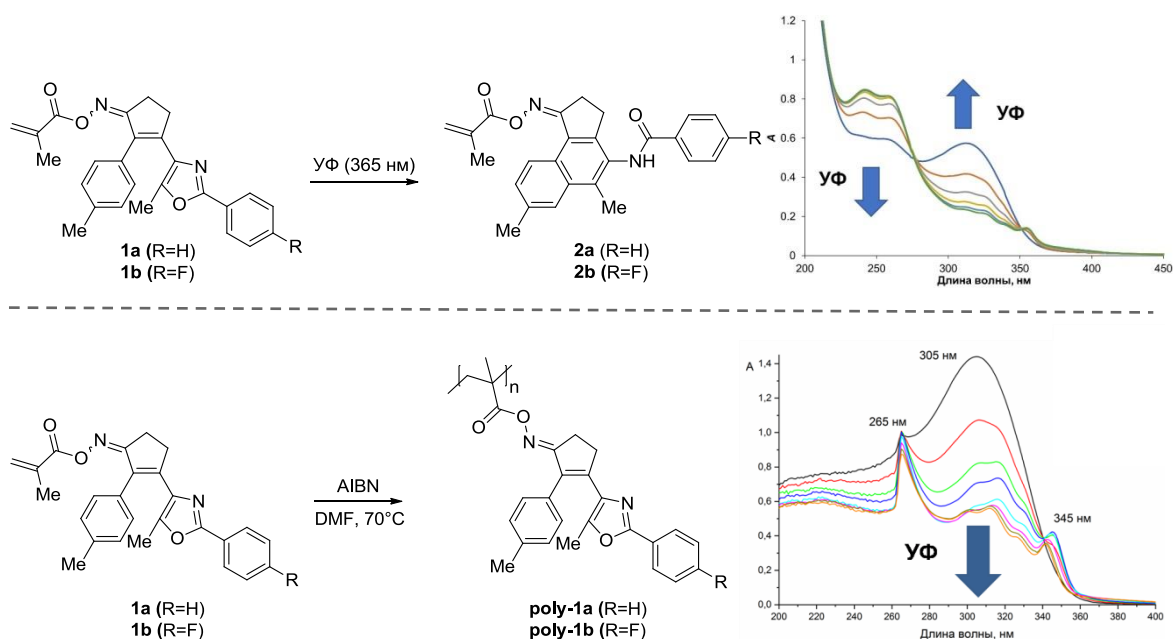
## ФОТОПЕРЕГРУППИРОВКА ДИАРИЛЭТЕНА В СОСТАВЕ ПОЛИМЕРА

А.А. Файзрахманова<sup>a,b)</sup>, Е.С. Сергеева<sup>a,b)</sup>, А.А. Иванова<sup>a)</sup>, А.С. Поздняков<sup>a)</sup>, А.Г. Львов<sup>a,b)</sup>

<sup>a)</sup> Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1, Иркутск, 664033, Россия, e-mail: [ann-allexeevna@mail.ru](mailto:ann-allexeevna@mail.ru)

<sup>b)</sup> Иркутский национальный исследовательский технический университет, ул. Лермонтова, д. 83, Иркутск, 664074, Россия

Для изучения потенциала фотоперегруппировки диарилэтенов в функционализированные бициклические ароматические системы [1] в полимерной химии, нами были синтезированы первые диарилэтены, вступающие в фотоперегруппировку и способные образовывать макромолекулярные соединения.



Было обнаружено, что соединения **1a** и **1b**, содержащие фрагмент метакриловой кислоты для обеспечения полимеризации, вступают в индуцированную светом перегруппировку с образованием аналогов нафталинов. Также, нам удалось получить полимеры на основе синтезированных диарилэтенов с помощью радикальной полимеризации в присутствии инициатора AIBN. В докладе будут обсуждаться фотохимические свойства диарилэтенов **1a** и **1b**, а также полимерных материалов на их основе.

Работы выполнены при поддержке Российского научного фонда (грант 21-13-00391).

### Литература

1. Lvov, A. G. *J. Org. Chem.* **2020**, 85, 8749.

## ДИХЛОРОИДАТЫ(I) ДИАРИЛИОДОНИЯ: СИНТЕЗ И СТРУКТУРА

И.И. Федорова<sup>a)</sup>, Д.М. Иванов<sup>a,b)</sup>, Н.С. Солдатова<sup>b)</sup>, П.С. Постников<sup>b)</sup>

<sup>a)</sup> *Институт химии СПбГУ, Университетская наб., д.7–9, Санкт-Петербург, 199034, Россия, e-mail: [st061233@student.spbu.ru](mailto:st061233@student.spbu.ru)*

<sup>b)</sup> *Исследовательская школа химических и биомедицинских технологий ТПУ, пр. Ленина, д. 43А, Томск, 634034, Россия*

Определение галогенной связи (ГС) было дано IUPAC в 2013 году [1], и с каждым годом появляется всё больше публикаций на эту тему. В списке доноров ГС фигурируют диарилиодониевые соли – соединения поливалентного иода, обладающие двумя  $\sigma$ -дырками – областями низкой электронной плотности, которые характеризуются частичным положительным зарядом, что позволяет им образовывать сразу две ГС с нуклеофильными центрами. В литературе известно множество примеров образования супрамолекулярных агрегатов диарилиодониевых катионов с различными галогенидными [2], псевдогалогенидными [3] и комплексными анионами.

В данном исследовании основное внимание уделяется ГС в различных дихлороидатах(I) диарилиодония (рис. 1).

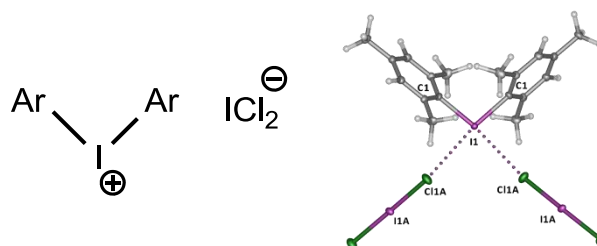


Рисунок 1. Дихлороиодаты(I) диарилиодония (Ar = Ph, Mes)

Дихлороиодаты(I) диарилиодония были синтезированы двумя способами: по реакции распада тетрахлороиодатов(III) диарилиодония и по реакции хлоридов диарилиодония с хлоридом иода(I). Все соединения исследованы физико-химическими методами, в том числе РСА на монокристаллах. Во всех синтезированных образцах обнаружены ГС между атомами иода катиона диарилиодония и хлоридными лигандами. Показано, что дихлороиодаты(I) диарилиодония способны демонстрировать полимерную и гетеротетрамерную организацию. С помощью квантово-химических расчётов подтверждены наличие ГС, а также природа участников взаимодействий, в частности, электрофильность иодониевых центров и нуклеофильность хлоридных лигандов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Науки и Высшего Образования Российской Федерации в рамках проекта 220ПП (грант 2020-220-08-8827).

### Литература

1. Desiraju, G. R., Shing Ho, P., Kloo, L., Legon, A. C., Marquardt, R., Metrangolo, P., Politzer, P., Resnati, G., Rissanen, K. *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1711-1713.
2. Reinhard, D. L., Heinen, F., Stoesser, J., Engelage, E., Huber, S. M. *Helv. Chim. Acta.* **2021**, *104*, e2000221.
3. Soldatova, N. S., Postnikov, P. S., Suslonov, V. V., Kissler, T. Y., Ivanov, D. M., Yusubov, M. S., Galmés, B., Frontera, A., Kukushkin, V. Y. *Org. Chem. Front.* **2020**, *7*, 2230-2242.

## КОМПЛЕКСЫ МЕДИ ДИИМИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ АЛКАНОВ И СПИРТОВ

Я.С. Фоменко, М.И. Гонгола

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: [fomenko@niic.nsc.ru](mailto:fomenko@niic.nsc.ru)*

Металлокомплексный катализ активно развивающаяся область современной координационной химии. В качестве катализаторов могут быть использованы комплексы металлов первого переходного ряда (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu). Одним из актуальных процессов в каталитической химии, в котором могут быть использованы такие металлы (V, Fe, Cu), является окисление предельных углеводородов пероксидами, как наиболее инертных компонентов нефти. Такая функционализация приводит к образованию кислородсодержащих продуктов, таких как спирты, альдегиды, кетоны и т.д., которые являются чрезвычайно важными и полезными соединениями в химической и в фармацевтической промышленности.

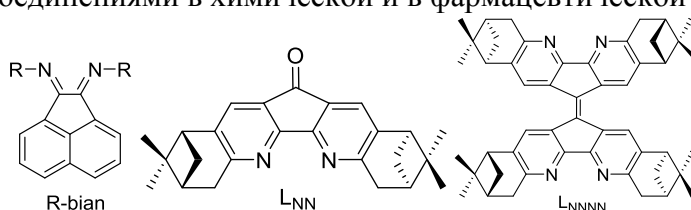


Рисунок 1. Строение лигандов, использованных в работе

В данной работе были получены комплексы меди(II) с дииминовыми лигандами класса дипинодиазафлуорена [1] и редокс-активными BIAN лигандами (рис. 1). Лиганды данного типа в значительной степени определяют химические и физико-химические свойства комплексов металлов на их основе. Кроме того, такие лиганды могут усиливать каталитическую активность комплекса, так как сами могут принимать участие в процессах переноса электрона. При взаимодействии  $\text{CuX}_2$  с лигандами в соотношении 1:1 были получены комплексы состава  $[\text{CuX}_2(\text{R-bian})]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{R} = \text{dpp}, \text{tmp}, 4\text{-Me-C}_6\text{H}_4, 2\text{-Me-C}_6\text{H}_4$ ) при использовании BIAN лигандов и  $[\text{CuX}_2(\text{L}_{\text{NN}})]_2$  и  $[(\text{CuX}_2)_2\text{L}_{\text{NNNN}}]_n$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) при использовании производных дипинодиазафлуорена. Кроме того, при взаимодействии  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  с двумя эквивалентами R-bian были получены бисхелатные комплексы состава  $[\text{Cu}(\text{R-bian})_2](\text{NO}_3)_2$  ( $\text{R} = \text{dpp}, \text{tmp}, 2\text{-Me-C}_6\text{H}_4$ ). Полученные комплексы были детально охарактеризованы набором физико-химических методов, в том числе РСА, ЭПР и магнетохимические исследования. Полученные комплексы были протестированы в качестве катализаторов окисления циклогексана пероксидом водорода и фенилэтанола и циклогексанола трет-бутилгидропероксидом в мягких условиях. Комплекс  $[(\text{CuCl}_2)_2\text{L}_{\text{NNNN}}]_n$  показал наибольшую активность в процессе окисления циклогексана (суммарный выход продуктов окисления 50%, TON = 460).

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 22-23-20123) и правительства Новосибирской области (договор р-39).*

### Литература

1. Fomenko, I. S., Afewerki, M., Gongola, M. I., Vasilyev, E. S., Shul'pina, L. S., Ikonnikov, N. S., Shul'pin, G. B., Samsonenko, D. G., Yanshole, V. V., Nadolnny, V. A., Lavrov, A. N., Tkachev, A. V., Gushchin, A. L. *Molecules*, **2022**, 27(13), 4072

## СТЕРЕОХИМИЯ ГЕРМАНИЯ В СТРУКТУРАХ ГЕРМАНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

М.О. Карасев<sup>a)</sup>, В.А. Фомина, Д.В. Пушкин, И.Н. Карасева<sup>b)</sup>

<sup>a)</sup> Самарский национальный исследовательский университет им. Академика С.П. Королева,  
ул. Академика Павлова, д.1, г. Самара, 443068, Россия, e-mail: [vlad.slava.f@yandex.ru](mailto:vlad.slava.f@yandex.ru)

<sup>b)</sup> Самарский государственный технический университет,  
ул. Молодогвардейская, д. 244, г. Самара, 443100, Россия

К настоящему времени известна информация о строении более 5000 различных германийорганических соединений [1], однако выявление основных стехиометрических закономерностей германия в структурах, содержащих в своем составе координационные полиэдры (КП) состава  $\text{GeC}_n$ , не осуществлялось, в связи с чем целью работы явился их кристаллохимический анализ при использовании комплекса структурно-топологических программ TOPOS [2], с помощью которого были рассчитаны полиэдры Вороного-Дирихле (ПВД) всех атомов и выполнен статистический анализ полученных данных. В качестве объектов кристаллохимического анализа рассматривались 363 структуры, включающих 476 кристаллографически неэквивалентных атома германия.

Согласно методу пересекающихся секторов [3] атомы Ge(II) по отношению к атомам углерода проявляют координационные числа (КЧ) 2–6 и 10, атомы Ge(III) – КЧ 3, а атомы Ge(IV) – КЧ 3,4 и 6. При этом тетракоординированное состояние комплексов Ge(IV) с КП в виде искаженного тетраэдра наиболее характерно. Независимо от КЧ значения объема ПВД ( $V_{\text{ПВД}}$ ) атомов Ge остаются практически неизменными в пределах одной степени окисления, однако с ее уменьшением величина  $V_{\text{ПВД}}$  атомов германия растет.

КЧ атома Ge, форма и симметрия его ПВД не влияет и на валентные и невалентные взаимодействия, описываемые единой линейной зависимостью значений телесных углов граней ПВД от соответствующих межатомных расстояний:

$$\Omega(\text{Ge}-\text{C}) = 44.77(31) - 13.65(13) \cdot d(\text{Ge}-\text{C})$$

с коэффициентом корреляции  $\rho = -0.895$ . Безразмерный параметр второго момента инерции ( $G_3$ ) атомов Ge изменяются в диапазоне 0.083–0.102 и в среднем составляет 0.089(3), что указывает на образование преимущественно ковалентных связей Ge–C. Нецентросимметричность окружения атомов Ge можно охарактеризовать, используя величину вектора смещения ядра атома из центра тяжести его ПВД ( $D_A$ ) [4]: в случае трех- и четырехвалентного германия величина  $D_A = 0$  в пределах  $2\sigma(D_A)$ , в то время как для комплексов с Ge(II) величина  $D_A$  принимает ненулевое значение в пределах  $2\sigma(D_A)$ , что связано с наличием неподеленных электронных пар у атомов Ge(II).

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-10250).

### Литература

1. Cambridge Structural Database System, Version 5.32 (Crystallographic Data Centre, Cambridge, 2022).
2. Blatov, V.A. *Russ. J. Coord. Chem.* **1999**, 25(7), 453-465.
3. Blatova, O.A. *Russ. J. Coord. Chem.* **2000**, 26(12), 847-856.
4. Serezhkin, V.N. *Russ. J. Inorg. Chem.* **1997**, 42(7), 1064-1071.

## ОЦЕНКА АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ АРАБИНОГАЛАКТАН-СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Т.В. Хитева<sup>а,б)</sup>, М.В. Зверева<sup>а)</sup>

<sup>а</sup>Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН ул. Фаворского, д.1, Иркутск,  
664033, Россия, e-mail: [mlesnichaya@mail.ru](mailto:mlesnichaya@mail.ru)

<sup>б</sup>Иркутский государственный университет ул. Сухэ-Батора, д. 9  
Иркутск, 664011, Россия

Основным способом нейтрализации свободных радикалов (СР), избыточно генерируемых в ряде редокс-обусловленных патологических процессов, на сегодняшний день, остается использование антиоксидантов – веществ, ослабляющих повреждающее действие СР. В настоящее время приобретает особую актуальность использование в качестве антиоксидантов наноматериалов, в частности наночастиц благородных металлов. Совмещение антимикробных свойств наночастиц серебра ( $\text{Ag}^0\text{НЧ}$ ) и противовоспалительных свойств наночастиц золота ( $\text{Au}^0\text{НЧ}$ ) с их антиоксидантной активностью (АОА) позволяет разработать современные наноматериалы для борьбы, как с инфекционными агентами, так и для нивелирования последствий избыточной генерации СР в условиях естественного иммунного ответа организма на внедрение патогенов. Тогда как водорастворимость и биосовместимость получаемых наноматериалов обеспечивается включением наночастиц благородных металлов в полисахаридную матрицу природного биополимера арабиногалактана (АГ).

Целью данной работы является оценка АОА водорастворимых агрегативно-устойчивых нанокомпозиций серебра и золота на основе природной полисахаридной матрицы АГ.

Синтез водорастворимых АГ-стабилизированных  $\text{Ag}^0\text{НЧ}$  и  $\text{Au}^0\text{НЧ}$  осуществляли восстановлением нитрата серебра или золотохлористоводородной кислоты в водном растворе АГ согласно ранее разработанной методике [1]. Установлено, что результатом синтеза является формирование водорастворимых нанокомпозиций представляющих собой наночастицы  $\text{Ag}^0$  или  $\text{Au}^0$  со средним размером 3.0-5.0 нм распределенные в полисахаридной матрице АГ. Спектрофотометрически установлено, что АГ-стабилизированные наночастицы серебра и золота в интервале концентраций 0.0016-5 мг/мл и 0.05-5 мг/мл проявили выраженное антирадикальное действие, достигая 100 % ингибирования  $\text{АБТС}^+$  в объеме анализируемого раствора.

Таким образом, нами были синтезированы водорастворимые агрегативно-устойчивые АГ-стабилизированные  $\text{Ag}^0\text{НЧ}$  и  $\text{Au}^0\text{НЧ}$  обладающие выраженной АОА в отношении свободного катион-радикала  $\text{АБТС}^+$ .

Работа выполнена с использованием материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 23-26-00140

### Литература

[1] Grishchenko L.A., Medvedeva S.A., Aleksandrova G.P., Feoktistova L.P., Sapozhnikov A.N., Sukhov B.G., Trofimov, B.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2006. Vol. 76. P. 1111. <https://doi.org/10.1134/S1070363206070189>.

## СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ХИРАЛЬНЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАРКАСОВ, ПОСТРОЕННЫХ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОЛЕЙ, ДОПОЛНИТЕЛЬНО СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ВОДОРОДНЫМИ СВЯЗЯМИ

М.А. Шандыбо,<sup>1</sup> Аниськин И.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия*

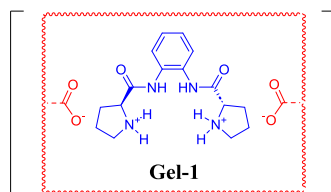
<sup>2</sup> *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*

Гомогенный катализ является успешным направлением современной химии. Однако, такие катализаторы практически невозможно регенерировать. В то же время гетерогенные катализаторы могут быть легко отделены от реакционной смеси. К сожалению, гетерогенные катализаторы имеют очень существенные недостатки:

- 1) Неоднородность расположения активных центров в пространстве
- 2) Неоднородность поверхности носителя

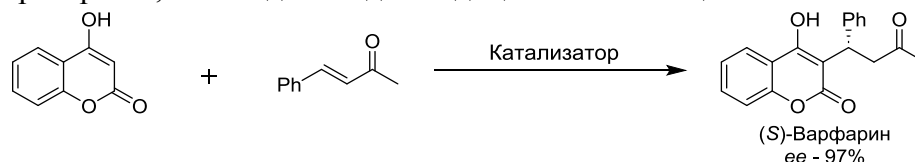
Это приводит к малой селективности и эффективности гетерогенного катализа, по сравнению с гомогенным [1]. Казалось, что проблема решается иммобилизацией гомогенных катализаторов на полимерных твердых носителях. Тем не менее, несмотря на многочисленные попытки решения этой задачи, в промышленности такие катализаторы практически не используются [2]. Причиной этого является высокая цена и недолговечность таких катализаторов.

Мы предлагаем новый тип иммобилизации гомогенных хиральных катализаторов, основанный на использовании доступных природных носителей без использования дорогих методик иммобилизации. В качестве носителя нами был выбран природный полисахарид, содержащий карбоксильные группы - альгиновая кислота. Это соединение производится в большом объеме и используется в пищевом производстве тысячами тонн. После чего, добавляя к нему каталитическую частицу, содержащую несколько основных аминогрупп, мы осуществим ионную иммобилизацию этого катализатора с образованием хирального гетерогенного каркаса **Gel-1**.



**Gel-1** был получен простым смешиванием сухого криоструктурата альгиновой кислоты с каталитической частицей дипролинамида в среде *n*-бутанола.

Данный каркас был использован в качестве катализатора реакции получения лекарственного препарата варфарина. Оно включено в международный список жизненно важных лекарственных препаратов, необходимых для медицинской помощи.



**Gel-1** показал высокую эффективность и селективность, что открывает широкий спектр возможностей получения новых лекарственных препаратов путем асимметрического гетерогенного катализа.

### Литература

1. Gak, A., et al, *Crystal Growth & Design*. **2021**, Vol. 21, 6364-6372.
2. Hübner, S., et al, *Advanced Synthesis & Catalysis*. **2015**, 358(1), 3-25.

## БИСФОТОХРОМНАЯ СИСТЕМА: ДВА ПУТИ ФОТОИЗОМЕРИЗАЦИИ И ЕЕ КОНТРОЛЬ С ПОМОЩЬЮ ПОЛЯРНОСТИ РАСТВОРИТЕЛЯ

А.А. Шатрова<sup>a,b)</sup>, А.А. Файзрахманова<sup>a,b)</sup>, В.В. Семенова<sup>c)</sup>,  
И.А. Ушаков<sup>a)</sup>, К.А. Лысенко<sup>d)</sup>, Е.М. Глебов<sup>c)</sup>, А.Г. Львов<sup>a,b)</sup>

<sup>a)</sup> Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д. 1, Иркутск, 664033, Россия, e-mail: [alx\\_shatrova@irioch.irk.ru](mailto:alx_shatrova@irioch.irk.ru)

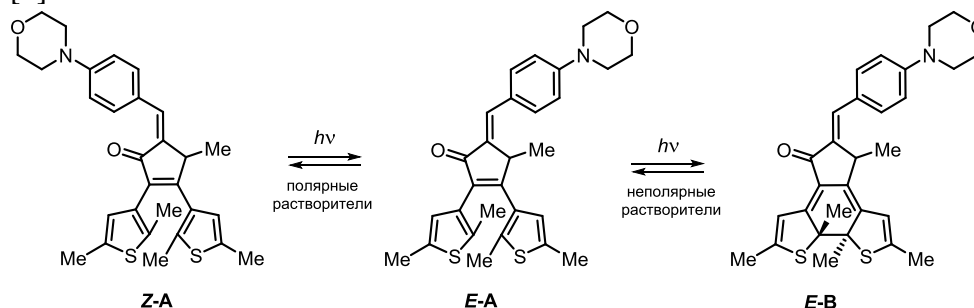
<sup>b)</sup> Иркутский Национальный исследовательский университет, ул. Лермонтова, д. 83, Иркутск, 664074, Россия

<sup>c)</sup> Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, ул. Институтская, д. 3, Новосибирск, 630090, Россия

<sup>d)</sup> Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, ул. Колмогорова, д. 1, Москва, 119234, Россия

Сочетание двух или более независимых фотопереключаемых фрагментов в одной молекуле приводит к мультифотохромным гибридам с перспективными оптическими характеристиками. Контролируемое переключение свето-индуцированной изомеризации для таких систем путем изменения полярности растворителя является практически неизученным явлением.

В настоящей работе изучена селективность фотореакции бисфотохромной системы - 2,3-бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-5-арилиденциклопент-2-ен-1-она [1], состоящей из фотопереключаемого диарилэтена на основе циклопентенона с дополнительным арилиденовым фрагментом [2].



Нами показано, что конкуренция *E*-/*Z*-изомеризации арилиденовой группы с  $\pi$ -электроциклизацией зависит от природы растворителя. Первый процесс преобладает в полярных растворителях, тогда как в неполярных средах основной реакцией становится обычная для диарилэтенных фотоциклизация. Успешная конкуренция *E*-/*Z*-изомеризации обеспечивается эффективным фотоиндуцированным переносом заряда.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 21-13-00391).

### Литература

1. Ширинян В. З., Шимкин А. А., Лоншаков Д. В, Львов А. Г., Краюшкин М. М. *J. Photochem. Photobiol. A* **2012**, 233, 1.
2. Faizdrahmanova A. A.; Shatrova A. A.; Semionova V. V.; Ushakov I. A.; Lyssenko K. A.; Glebov E. M.; Lvov A. G. A bisphotochromic system featuring two modes of photoisomerization controlled by solvent polarity. *Dyes Pigm.* **2023**, 218, 111453.

## НОВЫЕ МЕТАКРИЛАТОУРАНИЛАТЫ АММОНИЕВЫХ И ГУАНИДИНИЕВЫХ ОСНОВАНИЙ – СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕВАЛЕНТНЫХ КОНТАКТОВ

Н.А. Шимин

*Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева,  
ул. Московское шоссе, д. 34, г. Самара, 443086, Россия,  
e-mail: [shiminikita.su@gmail.com](mailto:shiminikita.su@gmail.com)*

Синтезировано 6 новых метакрилатсодержащих координационных соединений составов  $R_2NH_2[UO_2(mac)_3]$ , где  $R = CH_3$  (I) или  $C_2H_5$  (II),  $mac = CH_2=C(CH_3)COO^-$ ,  $C_6H_5CH_2NR_3[UO_2(mac)_3]$ , где  $R = CH_3$  (III) или  $C_2H_5$  (IV),  $R_2CNH_2[UO_2(mac)_3]$ , где  $R = NH_2$  (V) или  $C_6H_5NH$  (VI). Координационные числа всех атомов в структурах I-VI рассчитаны с помощью метода пересекающихся сфер [1]. Типы координации лигандов и кристаллохимические формулы записаны по методике [2].

Кристаллы I и II содержат в своем составе по одному кристаллографическому сорту атомов урана. Атомы урана соединений I и II образуют гексагональную бипирамиду  $UO_2O_6$ , в которой аксиальные атомы кислорода образуют практически равноплечную (1.755(4)–1.775(4) Å) и практически линейную (178.4(3)–178.64(19)°) уранильную группировку. В экваториальной плоскости 6 атомов кислорода принадлежат трем метакрилат-ионам, проявляющим бидентатно-циклический тип координации  $B^{01}$ . Координационные числа атомов и типы Урансодержащая структурная единица кристаллов одноядерные комплексы состава  $[UO_2(mac)_3]^-$  с кристаллохимической формулой  $AB^{01}_3$  ( $A = UO_2^{2+}$ ,  $B^{01} = mac$ ).

Кристаллы III и VI содержат в своем составе два кристаллографически разному сорту атомов урана, в то время как кристаллы IV и V только один. Все сорта атомов урана в соединениях образуют гексагональную бипирамиду  $UO_2O_6$ . Метакрилат-ионы проявляют только хелатный тип координации  $B^{01}$ . Урансодержащая структурная единица кристаллов одноядерные комплексы состава  $[UO_2(mac)_3]^-$  с кристаллохимической формулой  $AB^{01}_3$  ( $A = UO_2^{2+}$ ,  $B^{01} = mac$ ).

Объем полиэдров Вороного–Дирихле атомов урана для соединений I-VI принимает значения 9.34 (I), 9.32 (II), 9.28 – 9.47 (III и IV), 9.24 – 9.41 (V и VI) Å<sup>3</sup>, что в пределах погрешности совпадает со средним значением 9.3(2) Å<sup>3</sup>, установленным для КП  $UO_n$  при  $n = 5-9$  [3].



## ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ БЕНЗО[*b*][1,6]НАФТИРИДИНОВ В РЕЗУЛЬТАТЕ РЕАКЦИЙ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

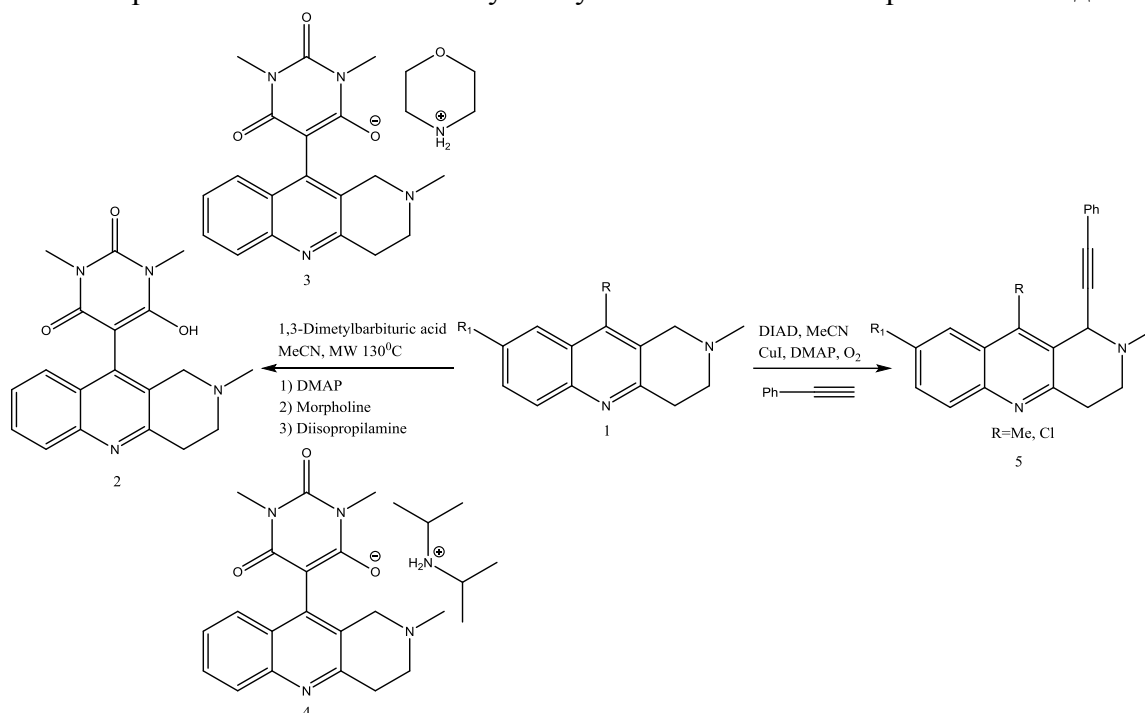
Е.С. Юрина, В.Н. Тумасов, Г.Р. Раеси, Л.Н. Куликова

Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы, ул. Миклухо-Маклая, д.6,  
г. Москва, 117198, Россия, e-mail: [teri.22@mail.ru](mailto:teri.22@mail.ru)

Производные ряда бензо[*b*][1,6]нафтиридина представляют интерес для синтетической и медицинской химии благодаря выявленным биологически активным свойствам, проявленным *in vitro* [1]. Введение заместителей в 1- и 10- положения позволяет получать новые соединения, содержащие разнообразные фармакофорные группы.

Ранее полученные результаты обуславливают интерес к фенилэтинильным производным бензонафтиридинов, которые проявили выраженную способность ингибировать MAO-A и MAO-B. Методика фенилэтинирования, представленная в предыдущих работах, была нами успешно модифицирована на примере *N*-алкил-10-хлор-1,2,3,4-тетрагидро бензо[*b*][1,6]нафтиридинов, что позволило повысить выход целевых продуктов с 32% до 80%.

В процессе поиска новых биологически активных соединений были предприняты попытки введения фармакофорных групп в десятое положение в результате нуклеофильного замещения хлора. Так, в реакциях с 1,3-диметилбарбитуровой кислотой в присутствии каталитических количеств DMAP было получено соединение **2**. Далее было установлено, что в зависимости от использования различных оснований могут получаться соли **3** и **4** с хорошими выходами.



### Литература

1. Kulikova L.N., Raesi G.R., Levickaya D.D., Purgatorio R., La Spada G., Catto M., Altomare C.D., Voskressensky L.G. Synthesis of novel benzo[*b*][1,6]naphthyridine derivatives and investigation of the potential thereof as scaffolds of MAO inhibitors. *Molecules* **2022**, *27*, 1662.

---

---

## **ЗАОЧНОЕ УЧАСТИЕ**

---

---

## СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ 3-АМИНО-1,5-ДИФЕНИЛПЕНТА-4-ЕН-1-ОНАТА ДИФТОРИДА БОРА

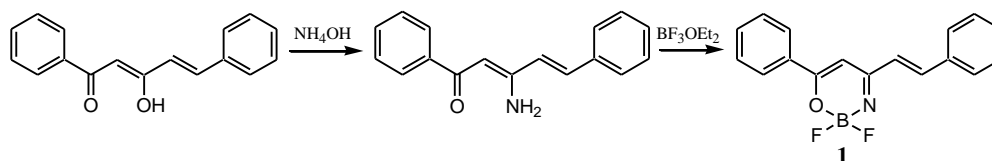
Ф.С. Авдеев<sup>a)</sup>, Г.О. Третьякова<sup>a,b)</sup>, И.В. Свистунова<sup>a)</sup>, А.Г. Мирочник<sup>b)</sup>, Е.В. Федоренко<sup>b)</sup>

<sup>a)</sup> Дальневосточный федеральный университет, п. Аякс, 10, о. Русский,  
г. Владивосток, 690922, Россия, e-mail: [avdeev.fs@students.dyfu.ru](mailto:avdeev.fs@students.dyfu.ru)

<sup>b)</sup> Институт химии ДВО РАН, просп. 100-летия Владивостока, 159,  
г. Владивосток, 690022, Россия

Высокий квантовый выход люминесценции, длительное время жизни в возбужденном состоянии и хорошая растворимость являются некоторыми из преимуществ люминофоров на основе дикетонатных комплексов [1]. Способность аналогов дикетонатных комплексов –  $\beta$ -кетоиминатов дифторида бора – к агрегационно- и кристаллизационно-индуцированной эмиссии, делает представителей данного класса соединений перспективными твердотельными люминофорами [2].

Целью данной работы был синтез 3-амино-1,5-дифенилпента-4-ен-1-оната дифторида бора (**1**) и изучение его спектрально-люминесцентных свойств. Соединение **1** было синтезировано действием аммиака на соответствующий дикетон с последующим хелатированием эфиратом трифторида бора.



Установлено, что для разбавленных растворов **1** наблюдается сольватохромизм: при переходе от хлороформа к менее полярному четыреххлористому углероду происходит гипсохромное смещение максимумом спектров возбуждения люминесценции и люминесценции на 30 нм.

Показано, что при переходе от разбавленных растворов **1** к кристаллам происходит значительное батохромное смещение спектров люминесценции и возбуждения люминесценции, а также увеличение Стоксова сдвига до 100 нм, обусловленное эксимерной природой люминесценции кристаллов (рисунок 1).

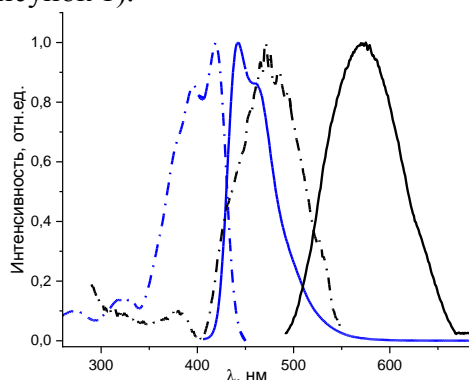


Рисунок 1. Спектры люминесценции (сплошная линия) и возбуждения люминесценции (пунктирная линия) разбавленных растворов (синий) и кристаллов (черный) **1**

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23–23–00461.

### Литература

1. Gao, H. RSC Adv. **2017**, 3, 1348-1356.
2. Tretyakova, G.O. ChemPlusChem **2018**, 83(3), 117-127.

## 1-ФЕНИЛ-3-НИТРО- И -3-БРОМ-3-НИТРОПРОП-2-ЕН-1-ОНЫ В РЕАКЦИИ С *o*-ФЕНИЛЕНДИАМИНАМИ

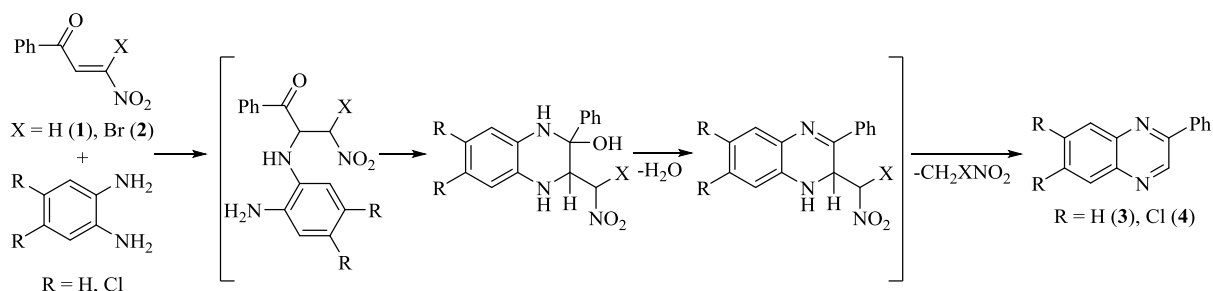
И.С. Адюков, В.В. Пелипко, С.В. Макаренко

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,  
наб. р. Мойки, 48, Санкт-Петербург, 191186, Россия, e-mail: [kohrgpu@yandex.ru](mailto:kohrgpu@yandex.ru)

1-Арил-3-нитропроп-2-ен-1-оны [1], за счет сочетания в молекуле нескольких электрофильных центров, представляются весьма интересными субстратами, особенно в реакциях с бинуклеофильными реагентами.

Ранее нами показано, что структурно близкие этим арилнитропропенонам – алкил-3-нитро- и 3-бром-3-нитроакрилаты в реакции с *o*-фенилендиамином и его замещенными аналогами образуют 3-(нитрометил)- и 3-(нитрометилен)-3,4-дигидрохиноксалин-2(1*H*)-оны, соответственно [2, 3].

В свою очередь, изучение взаимодействия 1-фенил-3-нитро- (**1**) и -3-бром-3-нитропроп-2-ен-1-она (**2**) с *o*-фенилендиамином и его дихлорзамещенным аналогом, показало, что реакция протекает по пути образования аза-аддукта Михаэля, претерпевающего гетероциклизацию, сопровождающуюся элиминированием воды и нитро- или бромнитрометильного фрагмента, приводя к образованию ароматической системы 2-фенилхиноксалинов с выходом до 92% (**3**, **4**).



Изучение строения синтезированных соединений **3**, **4** комплексом физико-химических методов подтверждает принятое строение, которое согласуется с данными, представленными в литературе [4].

Работа выполнена в рамках государственного задания при финансовой поддержке Министерства просвещения России (проект № VRFY-2023-0003).

### Литература

1. Адюков, И.С., Пелипко, В.В., Литвинов, И.А., Макаренко, С.В. *Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023»*, секция «Химия». – М.: Издательство «Перо», **2023**, С. 496.
2. Pelipko, V.V., Makarenko, S.V., Berestovitskaya, V.M., Baichurin, R.I. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2016**, 52, 574–577.
3. Makarenko, S.V., Sadykov, K.D., Baichurin, R.I. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2018**, 54, 502-507.
4. Zhan, Z., Ma, H., Cui, X., Jiang, P., Pu, J., Zhang, Y., Huang, G. *Org. Biomol. Chem.* **2019**, 20, 5148-5152.

## АТОФАНСОДЕРЖАЩИЕ КСАНТЕНЫ

Е.А. Дикусар<sup>a)</sup>, Е.А. Акишина<sup>a)</sup>, С.Г. Стёпин<sup>b)</sup>, А.П. Поликарпов<sup>a)</sup>, К.А. Алексеева<sup>c)</sup>,  
Д.И. Меньшикова<sup>c)</sup>, В.И. Поткин<sup>a)</sup>

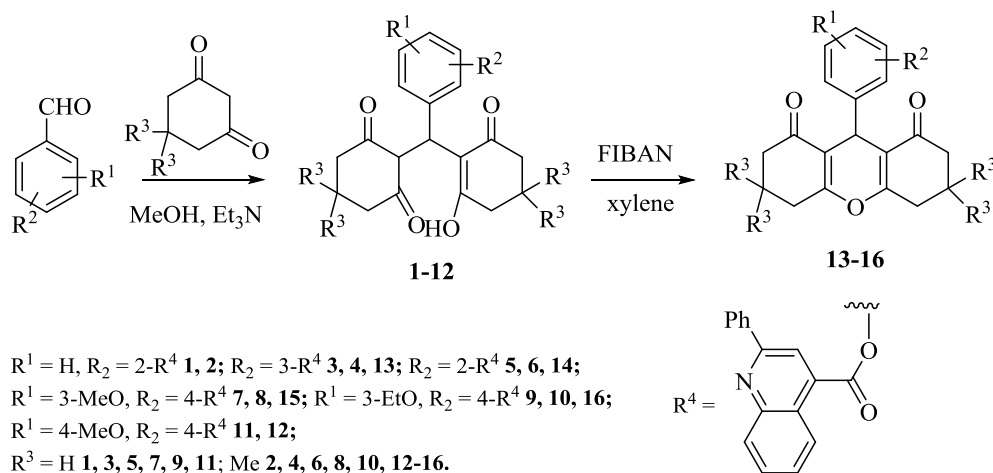
<sup>a)</sup> Институт физико-органической химии НАН Беларуси, ул. Сурганова, д. 13, Минск, 220072,  
Беларусь, e-mail: [dikusar@ifoch.bas-net.by](mailto:dikusar@ifoch.bas-net.by)

<sup>b)</sup> Витебский государственный ордена Дружбы народов медицинский университет, пр-т.  
Фрунзе, д. 27, Витебск, 210009, Беларусь, e-mail: [stepins@tut.by](mailto:stepins@tut.by)

<sup>c)</sup> <sup>2</sup>Российский университет дружбы народов, ул. Миклухо-Маклая, д. 6, Москва,  
117198, Россия, e-mail: [ka\\_alexeeva@mail.ru](mailto:ka_alexeeva@mail.ru)

Ксантены и их производные являются важным классом кислородсодержащих гетероциклических соединений, перспективных для использования в медицинской химии, поскольку обладают широким спектром фармакологической активности. Среди них обнаружены соединения с антибактериальными, противогрибковыми, противоопухолевыми, противовоспалительными свойствами. Кроме того, они могут использоваться в качестве красителей, агентов фотодинамической терапии или pH-чувствительных флуоресцентных материалов для визуализации биомолекул.

Нами осуществлен синтез атофансодержащих ксантенов **13-16** и их полупродуктов **1-12**, путем конденсации сложных эфиров атофана (2-фенилхинолин-4-карбоновой кислоты) с 1,3-циклогексаноном и димедоном с последующим замыканием цикла последних при кипении в о-ксилоле с использованием сульфокатионита ФИБАН К-1, разработанного в ИФОХ НАН Беларуси [1].



Атофан может служить удобным и доступным сырьем для дальнейшей химической модификации различных гидрокси- и аминоксодержащих потенциально фармакофорных субстратов. Известно, что многочисленные сложные эфиры и амиды атофана проявляют антибактериальное, противоопухолевое, противотуберкулезное и фунгицидное действие.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-43-10024) и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, гранты Х23РНФ-051 и Х22-038.

### Литература

1. Акишина, Е. А., Дикусар Е. А., Поликарпов А. П., Алексеева К. А., Меньшикова Д. И., Курман П. В., Поткин В. И. *Журн. общ. хим.* **2023**, 93 (3), 338-351.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ФЕРУЛОВОЙ КИСЛОТЫ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

К.В. Григорьева, В.В. Стенцова, Д.Ю. Амшеев, О.В. Шабалина, А.В. Кашевский, Б.Н. Баженов

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Иркутский государственный университет»,  
ул. К. Маркса, д. 1, Иркутск, 664003, Россия, e-mail: [amsheevd@mail.ru](mailto:amsheevd@mail.ru)*

Феруловая кислота ((Е)-3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)пропен-2-овая кислота, далее — ФК) играет важную роль в биохимии растений, участвуя в формировании стенок клеток. В организме человека ФК проявляет антиоксидантные свойства и способна защищать клетки от повреждений, связанных с окислительным стрессом. Помимо этого, она обладает противоопухолевой, антибактериальной и противовирусной активностью. Ее используют в косметике и фармацевтике в качестве активного ингредиента в средствах для защиты кожи от УФ-излучения и старения.

Окисление ФК может приводить к образованию димеров, которые являются более эффективными ингибиторами перекисного окисления липидов. В частности, один из возможных продуктов окислительной димеризации является аналогом фитоэстрогена секоизоларицерезинола – важного компонента экстрактов семян льна масличного.

Исследование электрохимического окисления ФК и продуктов этого процесса важно для понимания ее роли в растениях и их потенциального использования для различных приложений в фармацевтике, косметике и пищевой промышленности. Однако, вольтамперометрические измерения в водных растворах ФК затруднены, поскольку поверхность рабочего электрода быстро блокируется продуктами окисления.

Все вольтамперометрические измерения выполнены с помощью потенциостата Autolab 128N. В работе использовалась трехэлектродная ячейка с рабочим стеклоуглеродным электродом ( $S=0,075 \text{ см}^2$ ), электродом сравнения для неводных сред  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  и платиновым вспомогательным электродом.

В качестве фонового электролита использовали 0.1 М раствор перхлората тетрабутиламмония в ацетонитриле. Для калибровки экспериментальной установки готовили в фоновом электролите 1 мМ раствор ферроцена, параметры электрохимических превращений которого хорошо изучены.

Из данных циклической вольтамперометрии (ЦВА) в интервале скоростей развертки 5-100 мВ/с и концентраций ФК 0,25-25 мМ, а также хроноамперометрии в том же интервале концентраций построены зависимости величины тока окисления от времени. Эти кинетические параметры исследуемого процесса позволили, используя уравнения Рэндлса-Шевчика и Коттрелла [1], оценить число электронов, участвующих в процессе электрохимического окисления ФК. По нашим данным, это значение равно 1, что предполагает образование феноксильного радикала, стабилизация которого происходит за счет делокализации радикального центра. Одна из возможных резонансных структур предполагает образование димера ФК при её одноэлектронном окислении в апротонных растворителях [2].

### Литература

1. Bard A.J., Faulkner L.R. Electrochemical methods: fundamentals and applications.- J.Wiley & Sons — 2nd ed.- **2001**.- 833 p.
2. Salas-Reyes M., Hernández J., Domínguez Z., González F.J., Astudillo P.D., Navarro R.E., Martínez-Benavidez E., Velázquez-Contrerases C., Cruz-Sánchez S. J. Braz. Chem. Soc., **2011**, 22 (6), 693-701.

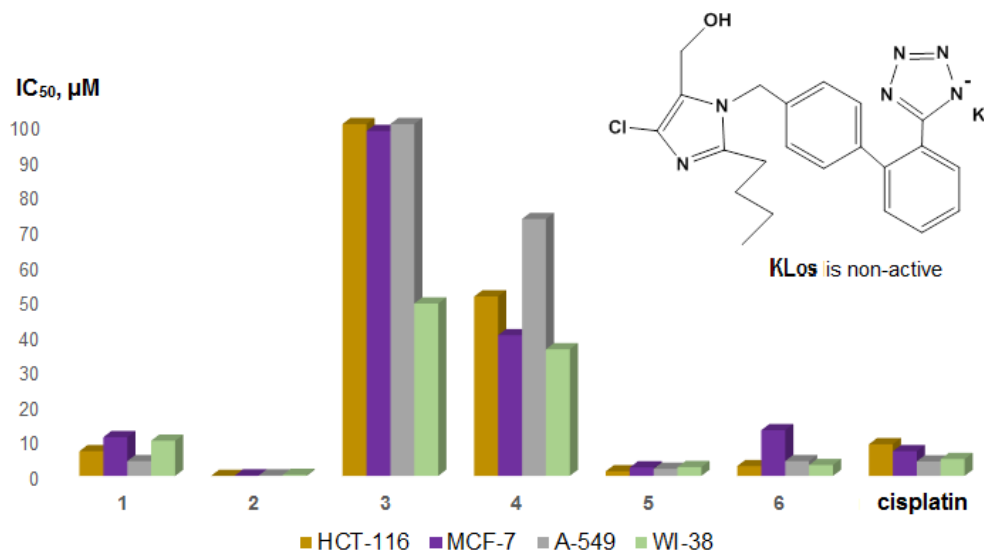
## STUDY OF THE ANTIPROLIFERATIVE ACTIVITY OF ORGANOTIN COMPLEXES WITH LOSARTAN

Yu.A. Gracheva, T.A. Antonenko, O.A. Raykova

*Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Leninskie Gory, 1-3, Moscow, 119991, Russian Federation, e-mail: [taisya.antonenko@mail.ru](mailto:taisya.antonenko@mail.ru)*

Malignant tumors are socially significant pathologies. Organotin compounds are promising candidates for the creation of drugs [1]. They are known to have a wide spectrum of biological activity, including antitumor activity. The main mechanisms of antiproliferative activity are based on the ability of the Sn atom to bind to sulfhydryl groups of proteins and promote oxidative stress in the cell. Losartan (HLos) is an antihypertensive agent, increases exercise tolerance in patients with heart failure and prevents sodium and water retention in the body, and its copper complex can inhibit cell proliferation [2].

For novel organotin complexes with losartan of composition  $\text{Me}_3\text{SnLos}$  (**1**),  $\text{Ph}_3\text{SnLos}$  (**2**),  $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{Los})_2$  (**3**),  $\text{Et}_2\text{Sn}(\text{Los})_2$  (**4**),  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{Los})_2$  (**5**),  $\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{Los})_2$  (**6**) the antiproliferative activity against colon cancer HCT-116, breast cancer MCF-7, lung cancer A-549, and the diploid human fibroblast cell line WI-38 in comparison with cisplatin was studied (Fig. 1). The leading compounds **1**, **2**, **5**, **6** with high activity were identified, while the initial KLos demonstrated no activity.



**Fig. 1.**  $\text{IC}_{50}$  values for compounds **1-6** and cisplatin in relation to various cell lines.

Moreover, HCT-116 cell line was pretreated with compounds **1** and **6** and cisplatin at  $2 \cdot \text{IC}_{50}$  to stimulate apoptosis. It was found that organotin complexes significantly induce apoptosis and actively trigger it after 24 h. After 48 h, the process of activation of apoptosis is the most intensive. The total percentage of apoptotic cells for tin complexes ranges from 53 to 65%. These results make promising further study of the obtained compounds as new drugs for the treatment of cancer.

*This work was supported by the Scholarship of the President of the Russian Federation for graduate students and young scientists, № SP-1641.2021.4.*

### References

1. Antonenko T.A., et.al. *Int. J. Mol. Sci.* **2023**, *24*, 2024.
2. Etcheverry S.B., et.al. *Bioorg. Med. Chem.* **2007**, *15*, 6418-6424.

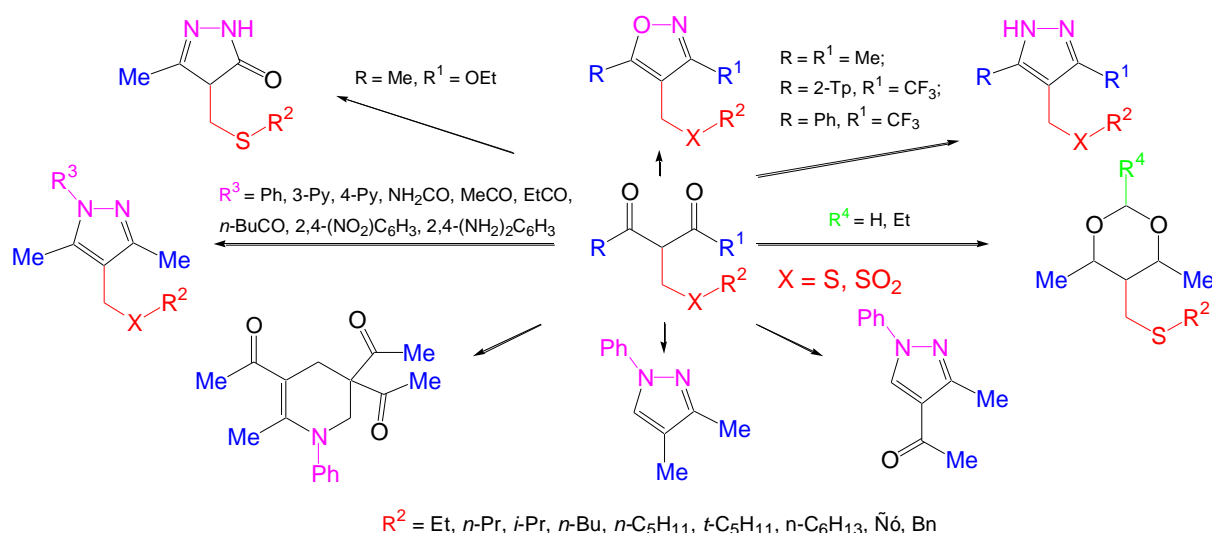
## СИНТЕЗ ГЕТЕРОЦИКЛОВ НА ОСНОВЕ (АЛКИЛ(АРИЛ)СУЛЬФАНИЛМЕТИЛ)ЗАМЕЩЕННЫХ АЛКАН-1,3-ДИОНОВ

Л.А. Баева, Л.Ф. Бикташева, Р.М. Нугуманов

Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра  
Российской академии наук, пр. Октября, д.71, Уфа, 450054, Россия, e-mail: [sulfur@anrb.ru](mailto:sulfur@anrb.ru)

Интерес к гетероциклическим соединениям с алкил(арил,гетарил)сульфанильными заместителями обусловлен широким спектром их биологических свойств и в первую очередь противомикробной, противоопухолевой и противовоспалительной активностью. Установлено, что фармакофорная SO<sub>2</sub>-группа противовоспалительных 1*H*-пиразолов [1] и противоопухолевых (пиразол-4-ил)-2-тиоксоимидазолидин-4-онов [2] способны образовывать водородные связи с аминокислотными остатками ЦОГ-2 и человеческой топоизомеразы-1 соответственно, а AlkS-группы противораковых 1,3,4-оксадиазолов [3] усиливают гидрофобные взаимодействия с рецепторами.

Один из способов получения гетероциклов с алкил(арил,гетарил)сульфанильными заместителями основан на применении прегетероциклических соединений, содержащих данные группы. Удобными прегетероциклическими соединениями для синтеза 1,2-азолов и 1,3-диоксанов являются алкан-1,3-дионы. В настоящей работе исследована возможность использования (алкил(арил)сульфанилметил)замещенных 1,3-дионов в синтезе серосодержащих 1*H*-пиразолов, 3*H*-пиразол-3-онов, изоксазолов и 1,3-диоксанов. Осуществлен синтез функционализированных 1*H*-пиразолов и изоксазолов без и под действием микроволнового излучения, позволяющего сократить продолжительность реакции до 15–20 мин и повысить выходы целевых продуктов до 95%.



### Литература

1. Abdellatif, K. R. A., Abdelall, E. K. A., Lamie, P. F., Labib, M. B., El-Nahaas, El-S., Abdelhakeem, M. M. *Bioorg. Chem.* **2020**, *95*, 103540.
2. Abdellatif, K. R. A., Fadaly, W. A. A., Mostafa, Y. A., Zaher, D. M., Omar, H. A. *Bioorg. Chem.* **2019**, *91*, 103132.
3. Polkam, N., Malthum, S., Anireddy, J. S., Brahma, U., Naidu Vegi, G. M., *Russ. Chem. Bull.* **2021**, *70*, 580-584.



## КОМПЛЕКСЫ МАРГАНЦА И МЕДИ НА ОСНОВЕ МЕТИЛ-ЗАМЕЩЕННОГО КАТЕХОЛАЛЬДИМИНА

С.В. Барышникова

ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук,  
г. Нижний Новгород, Россия, e-mail: [baryshnikova@iomc.ras.ru](mailto:baryshnikova@iomc.ras.ru)

Основания Шиффа представляют собой универсальные лиганды, характеризующиеся азометиновой (>C=N-) группой, которая демонстрирует сильную координацию с различными металлами. Сочетание оснований Шиффа с фенольными, пирокатехиновыми, ферроценильными фрагментами в координационных соединениях позволяет широко варьировать не только редокс-свойства, но и пространственные затруднения вокруг металлоцентра, что находит отражение в изменении химического поведения комплексов и, в частности, влияет на их каталитическую и окислительно-восстановительную активность.

В настоящей работе синтезированы O,N-хелатные комплексы марганца(IV) и меди(II) с замещенным основанием Шиффа пирокатехинового ряда (схема 1).

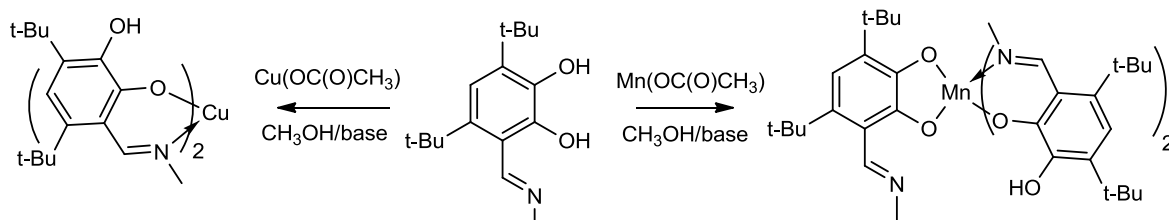
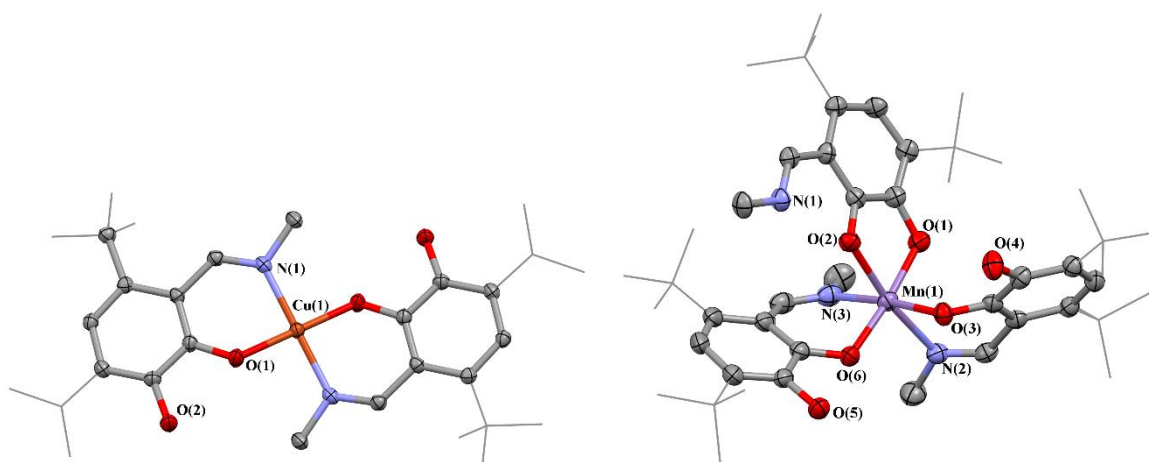


Схема 1

Молекулярное строение в кристаллическом виде установлено с помощью РСА (рис. 1). Показано, что в случае с комплексами марганца в результате обменных взаимодействий исходных реагентов, происходит образование как иминофенолятного, так и катехолатного фрагмента, тогда как аналогичная реакция с солями меди(II) приводит к образованию только бис-лигандных иминофенолятных комплексов со свободными гидроксигруппами.



Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (стипендии Президента РФ молодым ученым и аспирантам № СП-2139.2021.1)

## КОНДЕНСАЦИЯ ДИХЛОРЭТЕНОВ С $\alpha,\omega$ -АЛКАНДИХАЛЬКОГЕНОЛЯТАМИ

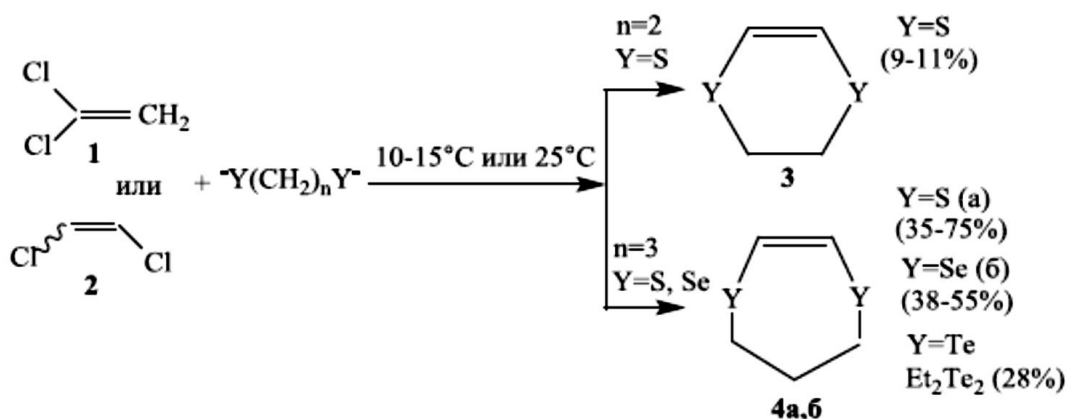
И.Н. Богданова<sup>a)</sup>, В.А. Грабельных<sup>a)</sup>, Н.В. Руссавская<sup>b)</sup>, Н.А. Корчевин<sup>a)</sup>, И.Б. Розенцвейг<sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1, Иркутск, 664033, Россия, e-mail: [venk@irioch.irk.ru](mailto:venk@irioch.irk.ru)

<sup>b)</sup> Иркутский государственный университет путей сообщения, ул. Чернышевского, д. 15, г. Иркутск, 664074, Россия, e-mail: [rusnatali64@yandex.ru](mailto:rusnatali64@yandex.ru)

Конденсация алкандихалькогенолятов с ненасыщенными галогенорганическими соединениями (2,3-дихлорпропен, 1,3-дихлорпропен и др.) приводит к образованию циклических и линейных продуктов [1]. Дихлорэтен (винилиденхлорид **1** и 1,2-дихлорэтен **2** – смесь E- и Z-изомеров), представляющие собой многотоннажные продукты хлорорганических производств [2] в этих реакциях исследованы не были.

Нами показано, что при реакции соединений **1** и **2** с 1,2-этандитиолятом, 1,3-пропандитиолятом и 1,3-пропандиселенолятом образуются циклические продукты.



При использовании 1,3-пропандителлурилата единственным выделенным продуктом оказался диэтилдителлурид (выход в случае винилиденхлорида – 28%).

В случае использования 1,2- или 1,3-дителиолятов наряду с циклическими продуктами **3** и **4a** с выходом 35-45% получен полимерный продукт, аналогичный полимеру, образующемуся при реакции соединений **1** и **2** с серой в системе гидразингидрат – щелочь [3]. Продукты **3**, **4** легко выделяются из реакционной смеси. Их структура подтверждена совокупностью физико-химических методов (ИК, ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , масс-спектрометрия).

### Литература

1. Levanova, E.P., Grabelnykh, V.A., Vahrina, V.S., Albanov, A.I., Klyba, L.V., Russavskaya, N.V., Korchevin, N.A., Rozentsveig, I.B. *J. Sulfur Chem.* **2014**, 35, 179- 187.
2. Промышленные хлорорганические продукты / Ошин Л.А., Трегер Ю.А., Моцарев Г.В. и др. / Под ред. Л.А. Ошина. – М.: Химия, 1978. 656 с.
3. Леванова, Е.П., Никонова, В.С., Грабельных, В.А., Руссавская, Н.В., Албанов, А.И., Розенцвейг, И.Б., Корчевин, Н.А. *ЖОХ*, **2018**, 3, 353-359.

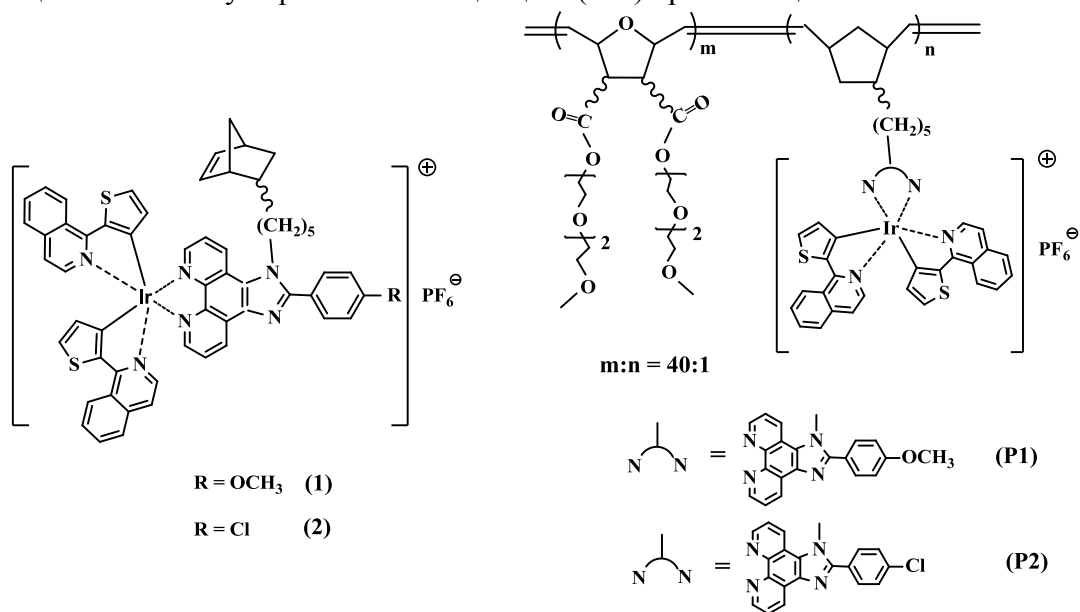
## ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ ИРИДИЯ(III) С НОРБОРНЕНЗАМЕЩЕННЫМИ АРИЛИМИДАЗОФЕНАНТРОЛИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ И ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Л.Н. Бочкарев<sup>a)</sup>, Ю.П. Паршина<sup>a)</sup>, П.О. Бабер<sup>a)</sup>, Т.А. Ковылина<sup>a)</sup>,  
А.Д. Комарова<sup>b)</sup>, М.В. Ширманова<sup>b)</sup>

<sup>a)</sup> *Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева Российской академии наук,  
ул. Троицына, д. 49, Нижний Новгород, 603950, Россия, e-mail: [lnb@iomc.ras.ru](mailto:lnb@iomc.ras.ru)*

<sup>b)</sup> *Приволжский исследовательский медицинский университет,  
пл. Минина и Пожарского, д.10/1, Нижний Новгород, 603005, Россия,*

Синтезированы новые циклометаллированные комплексы иридия(III) с норборнензамещенными арилимидазофенантролиновыми лигандами (соединения **1**, **2**) и на их основе методом метатезисной полимеризации получены водорастворимые полимеры **P1** и **P2**, проявляющие интенсивную фотолюминесценцию (ФЛ) красного цвета.



Полимеры **P1** и **P2** идентифицированы ИК-, ЯМР-спектроскопией и ГПХ.

Спектры ФЛ полимеров содержат широкие полосы с максимумами при 637 нм (**P1**) и 644 нм (**P2**), обусловленные переходами с переносом заряда с металла на лиганд (<sup>3</sup>MLCT), смешанными с переходами с переносом заряда с лиганда на лиганд (<sup>3</sup>LLCT) в циклометаллированных комплексах иридия, связанных с полимерной цепью. Квантовые выходы ФЛ полимеров в дегазированных растворах CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O составляют 11.4-5.5% и 1.6-0.9%. В азрированных растворах CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O квантовые выходы уменьшаются соответственно в 8 раз и в 1.5 раза.

Методом МТТ-теста установлено, что полимеры **P1**, **P2** проявляют низкую цитотоксичность (IC<sub>50</sub> > 100 мкМ) по отношению к клеткам СТ26 (колоректальный рак мыши) и НСТ116 (колоректальный рак человека). Интенсивная кислород-зависимая фосфоресценция и низкая цитотоксичность позволяют рассматривать полимеры **P1**, **P2** как потенциальные сенсоры кислорода в живых клетках и тканях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 23-15-00294

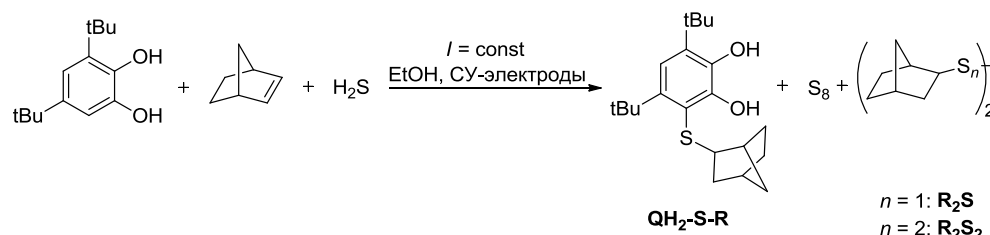
## РЕДОКС-АКТИВАЦИЯ H<sub>2</sub>S В РЕАКЦИИ ГИДРОТИОЛИРОВАНИЯ НОРБОРНЕНА В ПРИСУТСТВИИ ПРОСТРАНСТВЕННО- ЗАТРУДНЕННОГО ПИРОКАТЕХИНА

Д.А. Бурмистрова, И.В. Смолянинов, Н.Т. Берберова

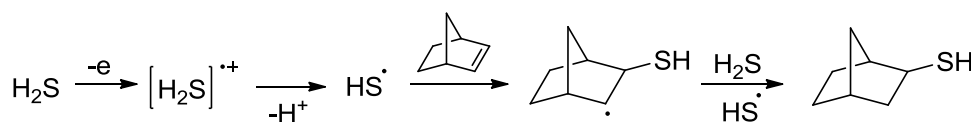
Астраханский государственный технический университет, ул. Татищева, стр. 16/1,  
Астрахань, 414056, Россия, e-mail: [burmistrova.da@gmail.com](mailto:burmistrova.da@gmail.com)

Ранее нами было установлено, что электрохимическая активация H<sub>2</sub>S в присутствии алкенов (циклоалкенов) приводит к образованию (цикло)алкантиолов (RSH) в условиях как прямого, так и медиаторного электросинтеза при контролируемом значении потенциала [1]. В то же время взаимодействие сероводорода с ненасыщенными углеводородами в присутствии одноэлектронного окислителя – 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона (**Q**), преимущественно ведет к продуктам *S*-функционализации ароматического ядра соответствующего пирокатехина [2].

В работе исследован процесс электрохимической активации H<sub>2</sub>S в смеси с норборненом и 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехином, действующим в качестве редокс-медиатора, в гальваностатических условиях (*I* = 4-6 мА, СУ-электроды, 6 ч) в этаноле. В продуктах реакции зафиксировано преимущественное образование элементарной серы – продукта электрохимического разложения H<sub>2</sub>S, а также ряд ценных сераорганических производных: пирокатехин-тиоэфир (**QH<sub>2</sub>-S-R**), моно- (**R<sub>2</sub>S**) и дисульфид (**R<sub>2</sub>S<sub>2</sub>**). Соотношение серасодержащих продуктов **QH<sub>2</sub>-S-R** : **R<sub>2</sub>S** : **R<sub>2</sub>S<sub>2</sub>** составило 8 : 4 : 1, соответственно.



Наличие в продуктах реакции **QH<sub>2</sub>-S-R** с норборнильным фрагментом, **R<sub>2</sub>S** и **R<sub>2</sub>S<sub>2</sub>** свидетельствует о первоначальном протекании процесса гидротииолирования норборнена с образованием алициклического тиола.



Дальнейшие превращения RSH в условиях генерирования в электрохимической ячейке активной формы медиатора **Q** протекают по двум направлениям: 1) по механизму нуклеофильного присоединения тиола к **Q** с образованием биологически активного пирокатехин-тиоэфира; 2) по радикальному механизму, в котором **Q** выступает в качестве дегидрирующего агента по отношению к тиолу, что приводит к соответствующему **R<sub>2</sub>S<sub>2</sub>**, который в электрохимических условиях превращается в **R<sub>2</sub>S**.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-13-00201).

### Литература

1. Shinkar', E. V. et al. *Mend. Comm.* **2017**, 27, 180-182.
2. Burmistrova, D. A. et al. *ChemistrySelect*, **2020**, 5, 14515-14519.

## СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 2,3,4,5,6,7-ГЕКСАГИДРОБЕНЗОФУРАНА МЕТОДОМ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ КОНДЕНСАЦИИ И ИХ НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ

М.В. Ващенко, А.Н. Андин

Дальневосточный федеральный университет, п. Аякс, 10, о. Русский, г. Владивосток, 690922,  
Россия, e-mail [vashchenko.mv@students.dvfu.ru](mailto:vashchenko.mv@students.dvfu.ru)

Функциональные производные дигидрофурана предоставляют широкие возможности модификации структуры [1], и могут рассматриваться как основа для получения продуктов с потенциальной биологической активностью [2].

Нами была изучена трехкомпонентная конденсация 2-бромдимедона, ароматических альдегидов и малононитрила. В результате была получена серия из семи функциональных производных 2,3,4,5,6,7-гексагидробензофурана 1. Выход 63-97%.

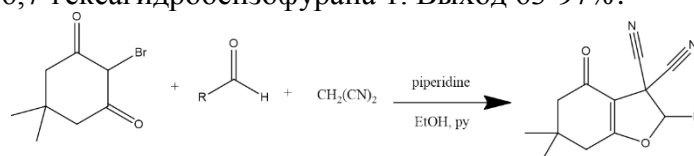
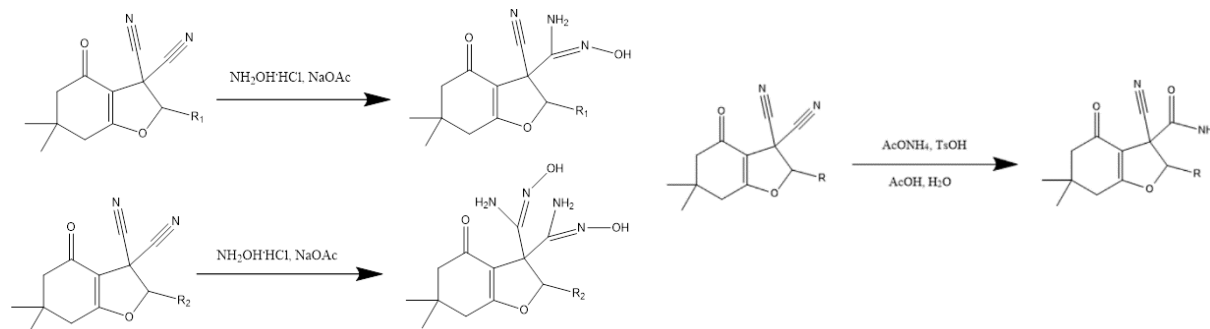


Схема реакции образования соединений 1

1а R=Ph, б R=2,4-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, в R=4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, г R=3-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, д R=2-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, е R=4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, ж R=2-тиенил

Далее нами были изучены реакции полученных продуктов с солянокислым гидроксиламином и ацетатом аммония. Установлено, что гексагидробензофураны 1 при взаимодействии с гидроксиламином образуют соответствующие 3-циано-3-карбоксамидоксимы. В случаях, если заместитель R в исходном это 2,4-дихлорфенил или 4-фторфенил образуются 3,3-дикарбоксамидоксимы.

При действии на производные гексагидробензофурана 1 ацетата аммония одна из двух цианогрупп гидролизуеться до амидной.



### Литература

1. Unexpected ring-opening of 3-arylbenzo[b]furans at room temperature: a new route for the construction of phenol-substituted pyrazoles / H. A. Abdel-Aziz, P. Ahmad, A. Kadi [et al]. – DOI 10.1016/j.tetlet.2013.04.085 // Tetrahedron Letters. – 2013. – Vol. 54, – P. 3424-3426
2. Molecular-Iodine-Promoted Synthesis of Dihydrobenzofuran-3,3-icarbonitriles through a Novel Rearrangement / N. Medishetti, A. Kale, J. B. Nanubolu [et al]. – DOI: 10.1055/s-037-1611706 // Synlett – 2019. – Vol. 30, – P. 293-298

## КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ СОЕДИНЕНИЙ ТРЕХ- И ЧЕТЫРЕХКООРДИНИРОВАННОГО ФОСФОРА В РАСТВОРЕ

Я.А. Верещагина<sup>a)</sup>, А.А. Кузнецова<sup>a)</sup>, Д.В. Чачков<sup>b)</sup>, С.Ф. Малышева<sup>c)</sup>

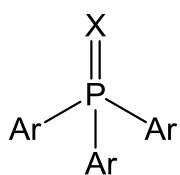
<sup>a)</sup> Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский федеральный университет, ул. Кремлёвская, д.18, г. Казань, 420008, Россия, e-mail: [yavereshchagina@gmail.com](mailto:yavereshchagina@gmail.com)

<sup>b)</sup> Казанское отделение Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН – филиал Федерального государственного учреждения «Научно-исследовательский институт системных исследований РАН», ул. Лобачевского, д.2/31, г. Казань, 420111, Россия

<sup>c)</sup> Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1, г. Иркутск, 664033, Россия

Триарил- и тригетарилзамещенные фосфины и их оксиды, сульфиды и селениды являются многообещающими лигандами для дизайна металлокомплексов. В литературе в основном описано строение именно металлокомплексов, редко – для соединений в твердом состоянии, тогда как строение в растворе представлено единичными примерами.

Конформационный анализ трис(3-метилфенил)-, трис(4-метилфенил)-, три(1-нафтил)-, три(2-нафтил)-, трис[2-(2-пиридил)этил]-, трис[2-(2-пиридил)этил]фосфинов и их халькогенидов осуществлен методами дипольных моментов, ИК спектроскопии, квантовой химии DFT ВЗРW91/6-311++G(df,p), в том числе с учетом влияния растворителя (модель СРСМ).



X = НЭП, O, S, Se

Ar = 3-метилфенил, 4-метилфенил,  
1-нафтил, 2-нафтил,  
2-(2-пиридил)этил, 2-(4-пиридил)этил

Сопоставление экспериментальных данных и теоретических результатов свидетельствует, что в растворе большинство исследованных соединений существуют в виде конформационного равновесия форм с заторможенной *гош*- и *транс*- или заслоненной *цис*-ориентацией заместителей относительно связи P=X (X = НЭП, O, S, Se). Предпочтительные конформеры фосфинов и их халькогенидов дополнительно стабилизированы различными внутримолекулярными водородными контактами.

Независимо от наличия и природы атома халькогена в молекулах фосфинов с ароматическими заместителями и их халькогенидов, именно стерические факторы – различное положение группы или гетероатома в заместителях у атома фосфора и конфигурация заместителей – в большинстве случаев определяют существование предпочтительных конформеров и особенности их пространственного строения.

Полученные результаты могут быть использованы для прогнозирования и оценки комплексообразующей и реакционной способности триарил- и тригетарилзамещенных фосфинов и их оксидов, сульфидов и селенидов, установления механизмов реакций с их участием, а также для получения различных соотношений структура–свойство.

## ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИНТЕЗЫ 5-АМИНОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Я.А. Висурханова, Н.М. Иванова, Е.А. Соболева, М.Е. Бейсенбекова

*ТОО «Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан»,  
ул. Алиханова, д. 1, Караганда, 100008, Казахстан, e-mail: [yakhavisurkhanova@bk.ru](mailto:yakhavisurkhanova@bk.ru)*

5-Аминосалициловая кислота (5-АСК) – известное лекарственное средство, обладающее противомикробными и противовоспалительными свойствами, она также широко применяется в синтезе ряда лекарственных препаратов, в лакокрасочной промышленности при получении различных хромовых красителей и для производства светочувствительной бумаги. 5-АСК обычно получают восстановлением 5-фенилазосалициловой кислоты, которую синтезируют из анилина и салициловой кислоты, нитрованием салициловой кислоты с последующим химическим или каталитическим восстановлением нитропродукта и карбоксилированием *n*-аминофенола. В данной работе 5-АСК получена в результате электрокаталитического гидрирования 5-нитросалициловой кислоты (5-НСК) с применением Fe-Cu- и Fe-Ag-композитов в качестве катализаторов.

Биметаллические Fe-Cu- и Fe-Ag-композиты были приготовлены электрохимическим восстановлением термически обработанных образцов ферритов меди и серебра в электрохимической ячейке. Образцы ферритов меди ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ) и серебра ( $\text{AgFeO}_2$ ) были синтезированы методом совместного соосаждения из водных растворов нитратов меди (II) и железа (III), нитратов серебра (I) и железа (III) гидроксидом натрия без и с введением в реакционную среду водного раствора полиэтиленгликоля (ПЭГ) в качестве полимерного стабилизатора. Мольное соотношение нитратов меди и железа было выбрано 1:2, а нитратов серебра и железа – 1:1. Высушенные порошки подвергали термической обработке при 500, 700 и 900°C в течение 2 ч. Электрокаталитическое гидрирование 5-НСК проводили в диафрагменной ячейке в водно-щелочной среде католита при силе тока 2,5 А и температуре 30°C, катод – медная пластина с нанесёнными на неё Fe-Cu- и Fe-Ag-композитами, анод – платиновая сетка.

Выполненными экспериментами установлено, что электрохимическое восстановление 5-НСК на Cu-катоде (без катализатора) осуществляется со скоростью 7,2 мл  $\text{H}_2$ /мин и почти полной конверсией восстанавливаемого вещества. Электрокаталитическое гидрирование 5-НСК на Fe-Cu-композитах, синтезированных на основе  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  и термически обработанных при 500, 700 и 900°C, проходит со средними скоростями в начальный период процесса, равными 15,7; 12,9 и 12,9 мл  $\text{H}_2$ /мин, соответственно. В аналогичных условиях скорости гидрирования 5-НСК на Fe-Cu-композитах, полученных из термически обработанных образцов  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  + ПЭГ, составляют 15,7; 15,9 и 14,9 мл  $\text{H}_2$ /мин. Электрокаталитическое гидрирование 5-НСК с применением Fe-Ag-композитов, синтезированных на основе термически обработанных образцов  $\text{AgFeO}_2$  без и с добавлением ПЭГ, проходит практически с такими же скоростями (14,2-15,9 и 14,8-15,9 мл  $\text{H}_2$ /мин, соответственно), как и на Fe-Cu-композитах, и степень её превращения 100%. Основным продуктом электрокаталитического гидрирования 5-НСК на Fe-Cu- и Fe-Ag-композитах является 5-АСК, что подтверждают УФ-Вид спектры.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (научно-техническая программа № BR10965230).

## ОСНОВАНИЕ ШИФФА ПИРИДОКСАЛЯ И МОНОЭТАНОЛАМИНА КАК ЦВЕТНОЙ И ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ ИНДИКАТОР ИОНОВ $\text{Ag}^+$ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Г.А. Гамов<sup>а)</sup>, А.Н. Киселев<sup>б)</sup>, М.Н. Завалишин<sup>а)</sup>

<sup>а)</sup> Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр. д. 7, Иваново, 153000, Россия, e-mail: [ggamov@isuct.ru](mailto:ggamov@isuct.ru)

<sup>б)</sup> Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая д.1, г. Иваново, 153045, Россия

Как сообщалось в работе [1], основание Шиффа пиридоксалия и моноэтанолamina (далее L) в водной среде меняет цвет раствора на оранжевый и приобретает фиолетовую флуоресценцию при добавлении только ионов  $\text{Ag}^+$ . Учитывая известную гидролитическую нестойкость иминов, мы решили воспроизвести результаты работы [1] и ответить на следующие вопросы: действительно ли L гидролизуется и может ли оно, либо его продукты гидролиза служить для открытия ионов серебра(I) в водном растворе.

Спектрофотометрические кинетические эксперименты показали, что L действительно гидролизуется при помещении в водный раствор практически полностью в течение ~15 мин в диапазоне pH среды от 4 до 9 (Рис. 1).

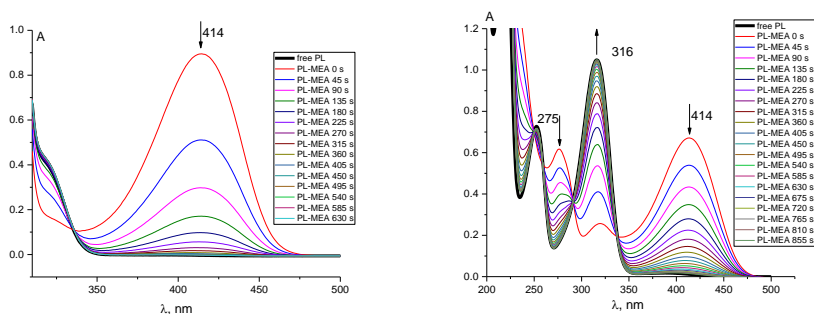


Рисунок 1. Изменения в электронных спектрах поглощения L при помещении его в водный раствор с pH 4.01 (слева) и 6.86 (справа).

Спектр чистого пиридоксалия выделен полужирной линией

Исследование водных растворов L и различных ионов металлов показало, что никакой цветной либо флуоресцентной индикации ионов  $\text{Ag}^+$  в водном растворе не происходит (рис. 2).



Рисунок 2. Фотография водных растворов L при добавлении катионов различных металлов.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам при Президенте РФ (МК-923.2022.1.3).

### Литература

1. Annaraj, B., Neelakantan M.A. *Anal. Methods*. **2014**, *6*, 9610-9614.



## ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ ХЛОРИД-ИОНОВ ГИДРОКСИД-ИОНАМИ НА ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ТЕТРАХЛОРАУРАТА(III)

Г.А. Гамов<sup>а)</sup>, О.А. Пименов<sup>а)</sup>, М.Н. Завалишин<sup>а)</sup>

<sup>а)</sup> Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр. д. 7,  
Иваново, 153000, Россия, e-mail: [ggamov@isuct.ru](mailto:ggamov@isuct.ru)

Из работы [1] известно, что гидролиз тетрахлораурата(III) сопровождается значительным гипсохромным сдвигом полосы поглощения комплекса, что является следствием замещения ионов  $\text{Cl}^-$  на  $\text{OH}^-$  в координационной сфере золота(III). Наши экспериментальные спектрофотометрические данные (рис. а), полученные для титрования  $\text{HAuCl}_4$  концентрацией  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/л раствором  $\text{NaCl}$ , что приводит, напротив, к замещению гидроксид-ионов хлорид-ионами в частично гидролизованном комплексе золота(III), подтверждают результаты работы [1]. Целью настоящей работы является установление причин этого гипсохромного смещения при гидролизе.

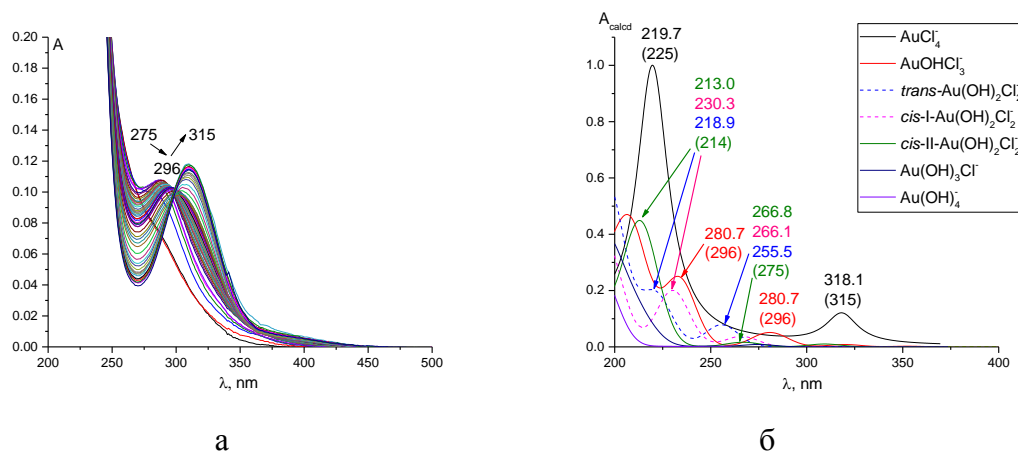


Рисунок. (а) Изменения в электронном спектре поглощения водного раствора  $\text{HAuCl}_4$  при титровании  $\text{NaCl}$ ; (б) рассчитанные TD DFT/CAM-B3LYP электронные спектры поглощения тетрахлораурата и различных смешанных хлоридгидрохсокомплексов.

Цифры в скобках обозначают экспериментально определенные положения пиков.

Анализ рассчитанных методами квантовой химии TD DFT спектров указывает, что в исходном комплексе  $\text{AuCl}_4^-$  длинноволновой максимум поглощения обусловлен, в значительной степени, переходом электрона с ВЗМО-3,-4, вырожденных по энергии и образованных, преимущественно,  $p$ -орбиталями хлора на НСМО, в которую существенный вклад дает ион золота(III), т.е. является полосой переноса заряда. Постепенное замещение хлорид-ионов гидроксид-ионами приводит к понижению вклада полосы с переносом заряда и повышению роли переходов между занятыми и вакантными МО со значительным вкладом  $d$ -орбиталей золота(III).

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам при Президенте РФ (МК-923.2022.1.3)

### Литература

1. Миронов, И.В., Цвелодуб, Л.Д. *Журн. неорг. хим.* **2000**, *45*, 706-711.

## СВЯЗЫВАНИЕ ТЕТРАХЛОРАУРАТА С БЫЧЬИМ И ЧЕЛОВЕЧЕСКИМ СЫВОРОТОЧНЫМИ АЛЬБУМИНАМИ

Г.А. Гамов<sup>а)</sup>, М.Н. Завалишин<sup>а)</sup>

<sup>а)</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр. д. 7,  
Иваново, 153000, Россия, e-mail: [ggamov@isuct.ru](mailto:ggamov@isuct.ru)

Добавление обоих сывороточных альбуминов к водным растворам  $\text{HAuCl}_4$  приводит к уменьшению светопоглощения при 315 нм как в отсутствие фонового электролита, так и в среде 0,1 М  $\text{NaCl}$ . Степень уменьшения оптической плотности зависит от итоговой концентрации белка (Рис.).

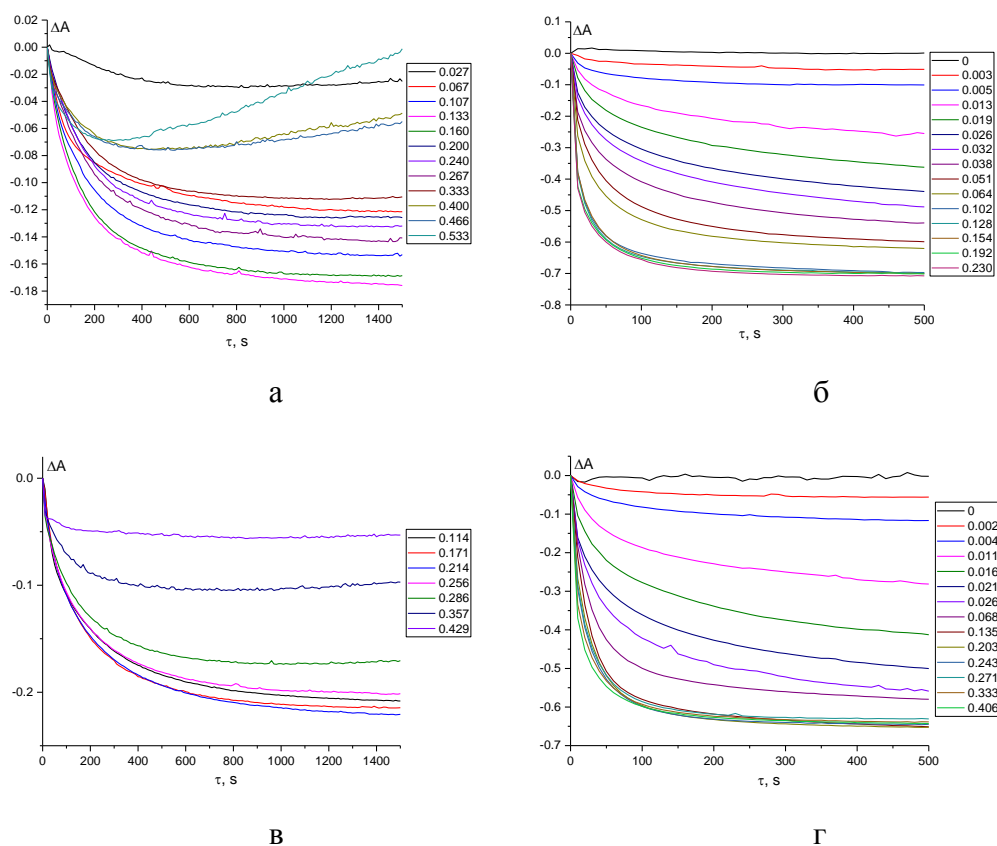


Рисунок. Зависимость изменения оптической плотности при максимуме поглощения  $\text{AuCl}_4^-$  (315 нм) от времени в присутствии БСА (а, б) и ЧСА (в, г) без  $\text{NaCl}$  (а, в) и в среде 0.1 М  $\text{NaCl}$ .

Цифры в легенде показывают отношение общих концентраций альбумина и  $(C^0(\text{Alb})/C^0(\text{HAuCl}_4))$ .  $C^0(\text{HAuCl}_4) = \text{const} = 2 \cdot 10^{-4}$  М.  $\Delta A = A_{\text{curr}} - A_0$

Данные рис. позволили рассчитать стехиометрическое соотношение металл:белок по точке перегиба зависимости изменения оптической плотности от  $C^0(\text{Alb})/C^0(\text{HAuCl}_4)$ , а также константы связывания золота(III) с альбуминами.  $\text{HAuCl}_4 + \text{БСА}$  без  $\text{NaCl}$   $\lg K' = 5.0 \pm 0.5$  (связывается до 10 ионов золота);  $\text{HAuCl}_4 + \text{БСА}$  в присутствии 0.1 М  $\text{NaCl}$   $\lg K' = 4.2 \pm 0.5$  (связывается до 20 ионов золота);  $\text{HAuCl}_4 + \text{ЧСА}$  без  $\text{NaCl}$   $\lg K' = 3.7 \pm 0.3$  (связывается до 5 ионов золота);  $\text{HAuCl}_4 + \text{ЧСА}$  в присутствии 0.1 М  $\text{NaCl}$   $\lg K' = 3.9 \pm 0.1$  (связывается до 20 ионов золота).

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам при Президенте РФ (МК-923.2022.1.3)

## СМЕСЕВЫЕ КОМПОЗИТЫ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА ОСНОВЕ БАКТЕРИАЛЬНОЙ И РАСТИТЕЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Ю.А. Гисматулина

*Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, ул. Социалистическая, д. 1,  
Бийск, 659322, Россия, e-mail: [julja.gismatulina@rambler.ru](mailto:julja.gismatulina@rambler.ru)*

Нитраты целлюлозы (НЦ) являются одними из наиболее важных производных целлюлозы. Ввиду дефицита традиционного сырья для синтеза НЦ ведутся поиски альтернативного сырья. Ранее были показаны перспективы синтеза НЦ из бактериальной целлюлозы (БЦ) [1] и растительной целлюлозы, в частности плодовых оболочек овса (ПОО) [2]. Степень полимеризации объектов данного исследования составляла: 3600 для БЦ и 1450 для целлюлозы ПОО.

Целью работы являлся синтез смесевых композитов НЦ на основе БЦ и целлюлозы ПОО нитрованием концентрированной азотной кислотой в присутствии хлористого метилена. Для работы использовалась приборная база Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск).

В работе [1] была показана уникальная наноразмерная сетчатая структура НЦ, полученных из БЦ. Известно, что НЦ из растительной целлюлозы не характеризуется наноразмерной сетчатой структурой. Однако, при синтезе НЦ из смесевых композитов БЦ и целлюлозы ПОО в следующих пропорциях: 30:70; 50:50; 70:30, на всех микрофотографиях присутствовала сетчатая структура нитратов бактериальной целлюлозы на волокнах НЦ из целлюлозы ПОО и между ними, что свидетельствует о синергии волокон БЦ и целлюлозы ПОО между собой, сохранившейся при нитровании.

В таблице представлены массовые доли (м.д.) азота синтезированных образцов НЦ.

Таблица – М.д. азота синтезированных образцов НЦ

Наименование образца	М.д. азота, %	
НЦ из БЦ	12,32	
Смесевой композит НЦ	(БЦ:ПОО=70:30)	12,18
	(БЦ:ПОО=50:50)	11,78
	(БЦ:ПОО=30:70)	11,76
НЦ из целлюлозы ПОО	11,60	

Из табличных данных следует, что самой высокой м.д. азота характеризуется НЦ из БЦ, а самой низкой НЦ из целлюлозы ПОО. Смесевые композиты НЦ занимают промежуточные значения, при этом м.д. азота тем выше, чем большее содержание БЦ в композите.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00120, <https://rscf.ru/project/22-73-00120/>.

### Литература

1. Gismatulina, Y. A. *Polymers*, **2023**, 15(9), 2213.
2. Сакович Г. В., Будаева В. В., Корчагина А. А., Гисматулина Ю. А. *Химия растительного сырья*. **2019**, 1, 259-268.

## ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ КУЛЬТУРА –МИСКАНТУС СОРТА КАМИС КАК ИСТОЧНИК УГЛЕРОДА ДЛЯ БИОСИНТЕЗА БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Е.К. Гладышева

*Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН,  
ул. Социалистическая, д.1, Бийск, Алтайский край, 659322, Россия,  
e-mail: [evg-gladysheva@yandex.ru](mailto:evg-gladysheva@yandex.ru)*

Увеличение объемов производства, связанное с растущим населением планеты, приводит к экологическим проблемам и, определяет необходимость создания экологически чистых производств. Возобновляемое целлюлозосодержащее растительное сырье представляет собой большой потенциал для создания экологичных производств [1]. К возобновляемым источникам сырья относится энергетическая культура – мискантус сорта КАМИС. Мискантус сорта КАМИС – многолетняя злаковая культура с выходом биомассы до 40 т/га ежегодно в течение 18-25 лет [2].

Бактериальная целлюлоза (БЦ) – синтезируемая бактериями, химически идентична растительной целлюлозе, характеризуется такими свойствам как чистота, большая удельная поверхность, кристалличность, механическая стабильность, водопоглощающая способность, трехмерная структура волокон, биосовместимость и биоразлагаемость. С точки зрения применения перечисленные свойства БЦ делают ее перспективным материалом для широкого спектра применений [3]. Однако высокая стоимость получения БЦ остается основным препятствием для его широкого коммерческого применения. Около 30 % от общей стоимости производства БЦ приходится на питательную среду [1], поэтому были проведены исследования, направленные на использование альтернативных источников углерода в качестве компонентов питательных сред для производства БЦ. Использование мискантуса сорта КАМИС являются многообещающим подходом к снижению производственных затрат для решения проблемы удешевления стоимости питательной среды.

Использование мискантуса предполагает введение дополнительных стадий, так как сырье не может использоваться напрямую для получения БЦ. Необходима химическая обработка исходного сырья для разрушения растительной матрицы и ферментативный гидролиз для трансформации выделенной целлюлозы в раствор глюкозы, используемый в дальнейшем для биосинтеза БЦ. В полученный ферментативный гидролизат вносят продуцент – симбиотическую культуру *Medusomyces gisevii* Sa-12 и культивируют в течении 10 суток. После пленку снимают, промывают от остатков клеток и питательной среды и высушивают. Данный подход позволяет получить БЦ с выходом в пересчете на редуцирующие вещества 9,6 – 11,1 %, характеризующуюся сетчатой наноструктурой и степенью полимеризации 2000-2400.

Работа выполнена при использовании оборудования Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск) и за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00107, <https://rscf.ru/project/22-13-00107/>

### Литература

1. El-Gendi, H., Salama, A., El-Fakharany, E.M., Saleh, A.K. *Carbohydr. Polym.* **2023**, *302*, 120383.
2. Gismatulina, Y.A., Budaeva, V.V., Kortusov, A.N., Kashcheyeva, E.I., Gladysheva, E.K., Mironova, G.F., ... & Sakovich, G. V. *Plants.* **2022**, *11(20)*, 2791.
3. Fatima, A., Ortiz-Albo, P., Neves, L.A., Nascimento, F.X., Crespo, J.G. *J. Membr. Sci.* **2023**, *674*, 121509.

## НИТРОФУРАН-3-КАРБОКСИЛАТЫ: СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ

К.А. Гомонов<sup>a)</sup>, В.В. Пелипко<sup>a)</sup>, И.А. Литвинов<sup>b)</sup>, Р.И. Байчурин<sup>a)</sup>, С.В. Макаренко<sup>a)</sup>

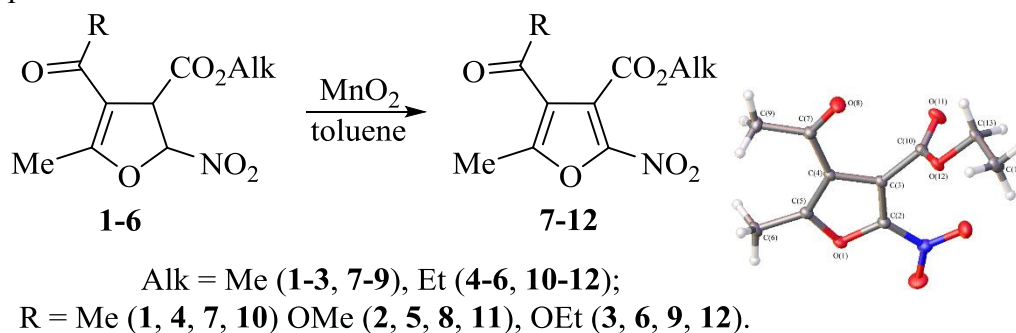
<sup>a)</sup> Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена,  
наб. р. Мойки, 48, г. Санкт-Петербург, 191186, Россия, e-mail: [kohrgpu@yandex.ru](mailto:kohrgpu@yandex.ru)

<sup>b)</sup> Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального исследовательского центра «Казанский научный центр Российской академии наук», Казань, 420088, Россия

Среди замещенных нитрофуранов известны представители, проявляющие противомикробную [1] и противотуберкулезную [2] активность.

Одним из подходов к синтезу немногочисленных нитрофурановых структур является селективное окисление дигидронитрофуранов [3].

Нами показано, что окисление *транс*-дигидронитрофуран-3-карбоксилатов [4] **1-6** оксидом марганца в толуоле при комнатной температуре приводит к образованию соответствующих нитрофуран-3-карбоксилатов **7-12** с выходом до 57%.



Впервые полученные нитрофуран-3-карбоксилаты **7-12** охарактеризованы данными спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, ИК и УФ. В их ИК спектрах присутствуют полосы поглощения валентных колебаний сопряженной нитрогруппы ( $\nu_{as}$  1520-1531 см<sup>-1</sup> и  $\nu_s$  1354-1361 см<sup>-1</sup>), карбонильной группы сложноэфирного фрагмента (1722-1759 см<sup>-1</sup>), а в спектрах соединений **7**, **10** – ацетильной карбонильной группы (1673-1684 см<sup>-1</sup>).

Изучение нитрофурана **10** методом рентгеноструктурного анализом показало, что сложноэфирная группа перпендикулярна плоскости молекулы ( $\tau$  C(4)-C(3)-C(10)-O(12) = 90.3°), а метильная группа фуранового цикла сближена в пространстве с метильной группой ацетильного фрагмента.

Исследование выполнено в рамках внутреннего проекта РГПУ им. А. И. Герцена (проект № 3ВГ).

### Литература

1. Popiołek Ł. et al. *Chemical Biology & Drug Design*. **2020**, 95 (2), 260-269.
2. Wang, A. et al. *Bioorg. Med. Chem.* **2018**, 26 (8), 2073-2084.
3. Bao, X., Rodriguez, J., Bonne, D. *Chemical Science*. **2020**, 11 (2), 403-408.
4. Gomonov, K. A. et al. *Mend. Commun.* **2023**, 33 (1), 11-13.

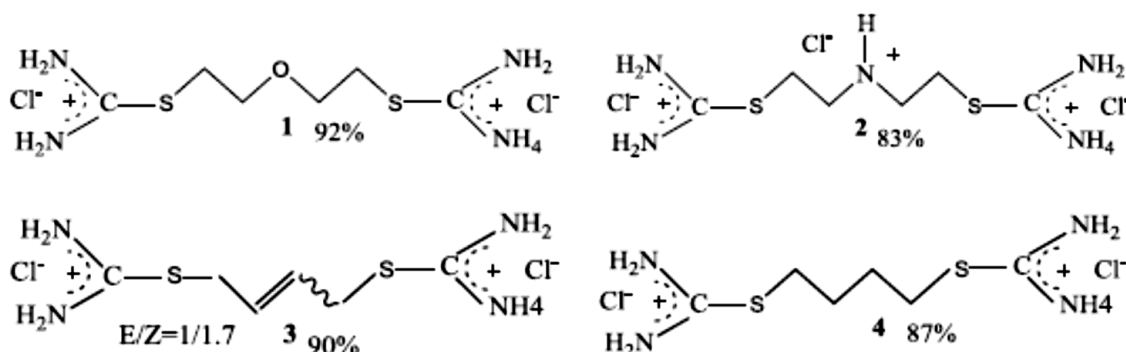
## СИНТЕЗ ИЗОТИУРОНИЕВЫХ СОЛЕЙ НА ОСНОВЕ БИСЭЛЕКТРОФИЛОВ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В КАЧЕСТВЕ ДОБАВОК В ЭЛЕКТРОЛИТ НИКЕЛИРОВАНИЯ

В.А. Грабельных<sup>a)</sup>, Н.Г. Сосновская<sup>b)</sup>, Н.В. Истомина<sup>b)</sup>, Н.А. Корчевин<sup>a,b)</sup>, И.Б. Розенцвейг<sup>a)</sup>

a) Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1, Иркутск, 664033, Россия, e-mail: [venk@irioch.irk.ru](mailto:venk@irioch.irk.ru)

b) Ангарский государственный технический университет, ул. Чайковского, д.60, Иркутская область, г. Ангарск, 665835, Россия, [sosnina148@mail.ru](mailto:sosnina148@mail.ru)

На основе  $\beta,\beta'$ -диэтилового эфира,  $\beta,\beta'$ -дихлордиэтиламина, 1,4-дихлор-2-бутена и 1,4-дихлорбутана реакцией с тиомочевинной впервые получены бисизотиуруНИЕВЫЕ соли **1-4**:



Полученные соли охарактеризованы данными элементного анализа, ИК и ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ .

Учитывая расширение исследований по использованию изотиуруНИЕВЫХ солей в качестве добавок в электролит при нанесении блестящих никелевых покрытий [1], мы изучили влияние добавок солей **1-4** на качество получаемых покрытий. Эксперименты проводились в стандартной электрохимической системе с использованием ячейки Хулла и электролита, содержащего -270 г/л, -12 г/л, 303-40 г/л.

Таблица

Влияние добавок соединений **1-4** на качество покрытий.

№ соединения	Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	Выход по току, %	Блеск, % *	Пористость пор/см <sup>2</sup>	Концентрация добавки, г/л
<b>1</b>	12	97	108	2	0.2
<b>2</b>	5	96	121	5	0.06
<b>3</b>	5	98	107	1	0.03
<b>4</b>	5	98	97	7	0.04

Примечание: \* Блеск определен на блескомере БФ5-45/0/45 и сопоставлен с блеском образца, полученного при нанесении никелевого покрытия в присутствии тиомочевинной (100%).

### Литература

1. Сосновская, Н.Г., Истомина, Н.В., Синеговская, Л.М., Розенцвейг, И.Б., Корчевин, Н.А. Гальванотехника и обработка поверхности. **2019**, 27, 4-11.

## НОВЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ФОСФАЗЕНАМИ, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМИ МАЛЫМИ НЕАРОМАТИЧЕСКИМИ МОЛЕКУЛАМИ

С.С. Егоров, А.А. Селютин, Е.Ю. Тупикина

Институт химии СПбГУ, Университетский пр., 26, Санкт-Петербург, 198504, Россия,  
e-mail: [alar.zeee@gmail.com](mailto:alar.zeee@gmail.com)

Фосфазены являются перспективным для изучения классом соединений на стыке органической и неорганической химии. Они представлены как производные гексахлорциклотрифосфазена (рис. 1), в котором атомы хлора замещены на органические ароматические функциональные группы.

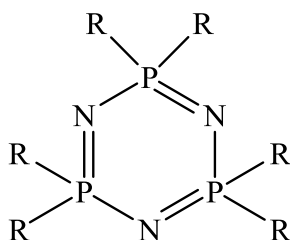


Рисунок 1. Общая формула производных гексахлорциклотрифосфазена.

Координационные соединения, в которых органозамещенный фосфазен выступает функцией лиганда, находят применение в катализе, в качестве люминесцирующих материалов [1, 2]. На данный момент функционализация фосфазенов малыми неароматическими соединениями (спиртами, аминами, меркаптанами и др.), а также применение таких фосфазенов для синтеза координационных соединений с переходными металлами изучены мало. В ходе работы была проведена функционализация гексахлорциклотрифосфазена 2-аминоэтанолом. Методами квантовой химии была оценена термодинамическая стабильность возможных продуктов функционализации, а также оптимизированы равновесные структуры координационных соединений с функционализированными фосфазенами (рис. 2).

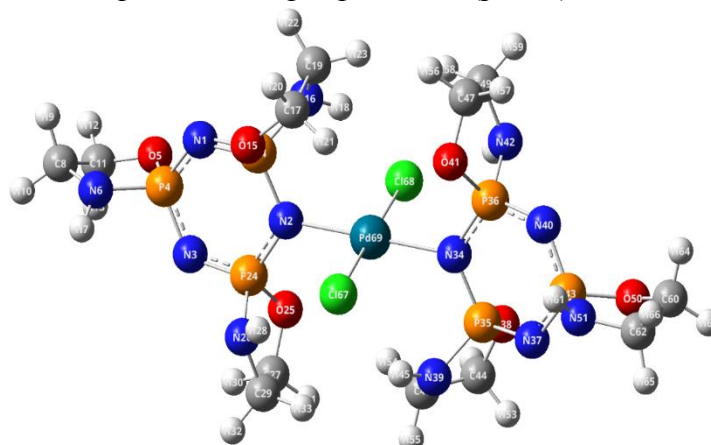


Рисунок 2. Равновесная структура комплекса функционализированного 2-аминоэтанолом фосфазена с палладием(II).

### Литература

1. I.A. Nikovskii et al. *Russ. J. Gen. Chem.*, **2018**, 88, 474.
2. V. Jeevananthan et al. *ChemistrySelect.*, **2021**, 6, 1478.

## КОРА РАСТЕНИЙ СЕМЕЙСТВА SALICACEAE КАК ИСТОЧНИК БИОАКТИВНЫХ ЛИПОФИЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ

И.А. Елшин<sup>a),б)</sup>, Т.П. Кукина<sup>б)</sup>

<sup>a)</sup> Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1, г. Новосибирск, 630090, Россия  
e-mail: [lanosterol@yandex.ru](mailto:lanosterol@yandex.ru)

<sup>б)</sup> Новосибирский институт органической химии СО РАН им. Н.Н. Ворожцова,  
пр. Акад. Лаврентьева, 9, г. Новосибирск, 630090, Россия

Семейство ивовых (Salicaceae) включает около 400 видов, входящих в состав трех родов: тополь (*Populus*, 25—30 видов), ива (*Salix*, 350—370 видов) и чозения (*Chosenia*, 1 вид). В России растения семейства занимают 20 млн га без учета озеленения и лесополос с запасом древесины более 4 млрд. тонн. В Новосибирской области ивовые представлены 14 основными видами дикорастущих ив и 5 видами тополей. Растения семейства ивовых уникальны, т.к. прирост биомассы происходит в 4-9 раз быстрее, чем у деревьев других пород. Поэтому наряду с использованием в качестве топлива или источника биоэтанола ивовые могут рассматриваться как биофабрики наработки биоактивных растительных метаболитов. Растения семейства составляют основу озеленения городов и лесополос в сельской местности. Решение проблемы омоложения и обновления искусственных насаждений сопоставимо с промышленной заготовкой древесины этих пород, что ставит проблему утилизации и комплексной переработки растительной биомассы. Очевидна необходимость углубленного изучения состава экстрактивных веществ, особенно липофильных, коим ранее уделялось наименьшее внимание.

Нами проведен сравнительный анализ липофильных экстрактивных веществ некоторых представителей семейства *Salicaceae*, произрастающих на территории НСО для установления хемотаксономических особенностей и наиболее перспективных для комплексной переработки видов растительного сырья. Объектом исследования были 21 образец коры, листьев, соцветий мужских и женских растений и пыльцы *Populus nigra*, *P. alba* и *P. tremula* и 18 образцов коры, листьев, соцветий и пыльцы *Salix alba*, *S. viminalis*, *S. caprea*, *S. triandra*. В качестве экстрагентов использованы гексан и метил-трет-бутиловый эфир. В составе впервые обнаружено более 160 нейтральных и кислых компонентов, ранее не выявленных в этом сырье, в том числе углеводороды, кетоны, алифатические и тритерпеновые спирты, стерины. Более 60 компонентов обнаружено в кислых фракциях экстрактов листьев, коры, луба, соцветий и пыльцы. Состав кислых компонентов соцветий и пыльцы отличается от метаболитов коры и листьев.

В неомыляемых остатках экстрактов найдены алифатические углеводороды с длиной цепи 12-31 атомов углерода, в том числе разветвленные и непредельные. Среди алканолов нормального строения C<sub>16</sub>-C<sub>28</sub> преобладают четные составляющие. Обнаружены разветвленные алифатические компоненты, в том числе высокоактивные сквален, фитол, полипренолы, а также α- и γ-токоферолы. Среди тритерпеноидов и стеринов тополя основными являются β-ситостерин, α- и β-амирины, лупеол, 24-метиленициклоартанол и бутироспермол (5α-эуфа-7,24-диен-3β-ол). Минорные компоненты – кампестерин, фукостерин, эуфол (5α-эуфа-8,24-диен-3β-ол), циклоартенол, стигмастанол, амиреноны, лупенон. В сырье ивы эуфановые соединения отсутствуют. Наиболее перспективна в качестве сырья кора ивовых, т. к. составляет до 15% биомассы. Большая часть идентифицированных компонентов обнаружена в исследованном сырье впервые.



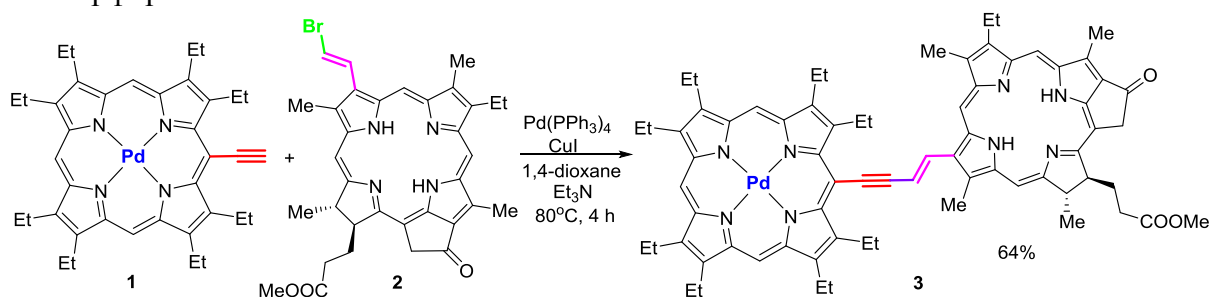
## СИНТЕЗ ДИАДЫ МЕТИЛПИРОФЕОФОРБИДА- И $\beta$ -ОКТАЭТИЛПОРФИРИНАТА ПАЛЛАДИЯ

А.К. Ершов, А.В. Павлова, В.С. Тюрин, А.О. Шкирдова, И.А. Замилацков

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва,  
Ленинский проспект, 31-4, 119991, Россия, e-mail: [artemiy.ershov.1998@mail.ru](mailto:artemiy.ershov.1998@mail.ru)

Диады, состоящие из сопряженных тетрапиррольных макроциклов, интересны в качестве фотосенсибилизаторов для различных областей применения, поскольку обладают требующимися электронно-оптическими свойствами, в частности, интенсивными полосами поглощения в видимой области. Особенно ценны диады из компонентов различного типа, таких как порфирины и хлорины, между которыми возможны перенос энергии и электрона. Синтез диады такого типа, состоящей из палладиевого комплекса  $\beta$ -октаэтилпорфирина и производного хлорофилла – метилового эфира пиррофеофорбида-*a*, стал целью данной работы.

Вначале из компонентов диады были получены комплементарные строительные блоки, несущие способные к сочетанию функциональные группы. Исходный палладиевый комплекс  $\beta$ -октаэтилпорфирина был функционализирован *мезо*-формильной группой, которая затем была трансформирована реакцией Виттига в 2-бромэтильную, реакция элиминирования которой привела к *мезо*-этинил- $\beta$ -октаэтилпорфиринату палладия (**1**). Из пиррофеофорбида-*a* по ранее разработанной методике получили метиловый эфир 3<sup>2</sup>-бромпиррофеофорбида-*a* (**2**) [1]. Полученные компоненты затем сочетали катализируемой палладием реакцией Соногаширы. В результате с выходом 64% был получена диада **3**, состоящая из хлоринового и металлопорфиринового компонентов.



ЭСП полученного продукта **3** существенно отличается от суммы спектров составляющих хромофоров. Для хлоринового хромофора наблюдается bathochromное смещение интенсивной Q-полосы на 20 нм. ЭСП диады характеризуется почти панхроматическим поглощением в видимой области, что полезно преобразования солнечной энергии. Таким образом, впервые получена диада из октаэтилпорфиринового и пиррофеофорбидного фрагментов, в которой ениновый мостик обеспечивает сопряжение электронных систем порфирина и хлорина. Подобные диады представляют интерес в качестве потенциальных фотосенсибилизаторов и сенсорных красителей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-23-00903).

### Литература

1. Lonin, I. S.; Kuzovlev, A. S.; Belyaev, E. S.; Ponomarev, G. V.; Koifman, O. I.; Tsivadze, A. Y. *J. Porphyr. Phthalocyanines* **2014**, *18*, 123-128.

## ПИРИДОКСАЛЬ-5-ФОСФАТ ПИРАЗИН-2-КАРБОГИДРАЗОН КАК ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ ХЕМОСЕНСОР НА ИОНЫ $Al^{3+}$ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

М.Н. Завалишин<sup>a)</sup>, Г.А. Гамов<sup>a)</sup>, Г.А. Никитин<sup>a)</sup>

<sup>a)</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет,  
пр. Шереметевский д. 10, Иваново, 153000, Россия, e-mail: [zavalishin@gmail.com](mailto:zavalishin@gmail.com)

Алюминий – третий по распространенности элемент в земной коре, он широко используется в быту и промышленности. Однако высокие концентрации ионов  $Al^{3+}$  в организме человека могут вызвать расстройство центральной нервной системы и иммунной системы. Кроме того, высокая концентрация ионов  $Al^{3+}$  в почве может сдерживать сельскохозяйственное производство на кислых почвах из-за токсического действия алюминия на корневую систему растений. Мониторинг содержания ионов  $Al^{3+}$  в экологических и биологических системах является важнейшей задачей. Поэтому разработка хемосенсоров, способных обнаруживать  $Al^{3+}$  ионы в водном растворе, представляет большой интерес. Целью настоящей работы является синтез, определение сенсорных свойств на  $Al^{3+}$  ионы гидразона пиридоксаль-4-фосфата и пирозин-2-карбогидразида (хемосенсор **1**).

Синтез хемосенсора **1** был осуществлен в водном растворе. Идентификация полученного соединения была проведена методами  $^1H$ ,  $^{13}C$  ЯМР, ИК-спектроскопии и MALDI TOF масс-спектрометрии. Хемосенсор **1** селективно усиливает флуоресценцию в присутствии ионов  $Al^{3+}$  (рисунок) в растворе  $H_2O/DMCO$  (99:1 об. %).

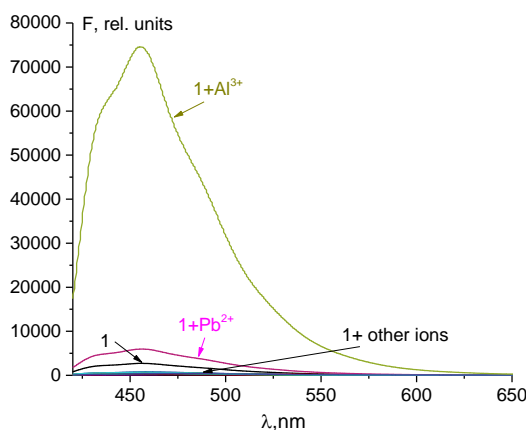


Рис. 1. Флуоресцентные спектры хемосенсора **1** ( $50 \mu M$ ) с различными катионами металлов ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $UO_2^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ) ( $50 \mu M$ ) в растворе  $H_2O/DMCO$  (99:1 об. %).

Установлено, что ионы  $Cu^{2+}$ ,  $UO_2^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  являются интерферирующими катионами для качественного определения  $Al^{3+}$  в растворе при одновременном присутствии двух ионов в равной концентрации. Предел обнаружения ионов  $Al^{3+}$  в растворе составляет  $0.008 \mu M$ . Хемосенсор успешно протестирован на определение ионов алюминия в тестовых образцах в растворе.

Работа выполнена при финансовой поддержке совета по грантам Президента РФ (проекты № МК-923.2022.1.3 и № СП-1556.2021.4).

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ F<sup>-</sup> ИОНОВ В РАСТВОРЕ ПРИ ПОМОЩИ ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ХЕМОСЕНСОРА НА ОСНОВЕ ВИТАМИНА B<sub>6</sub>

М.Н. Завалишин<sup>а)</sup>, Г.А. Гамов<sup>а)</sup>, Г.А. Никитин<sup>а)</sup>

<sup>а)</sup> *Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский д. 10, Иваново, 153000, Россия, e-mail: [zavalishin@gmail.com](mailto:zavalishin@gmail.com)*

Ионы фтора играют важную физиологическую роль. При недостатке фтора в организме развивается кариес зубов и остеопороз. Однако избыток фторид ионов может привести к флюорозу, остеосаркоме и нарушению обмена веществ. Помимо своей биологической роли, фтор является сильным основанием Льюиса и может быть хорошим потенциальным катализатором для ряда неорганических и органических синтезов. Поэтому разработка хемосенсоров, способных обнаруживать F<sup>-</sup> ионы в питьевой воде и биологических образцах, представляет большой интерес. Целью настоящей работы является синтез, определение сенсорных свойств на F<sup>-</sup> ионы гидразона пиридоксаль-5-фосфата и 2- гидразинилбензотиазолом (**PLP-BTZ**). Синтез гидразона был проведен в водном-этанольном растворе по методике [1]. Строение сенсора подтверждено методами ИК-спектроскопии, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C ЯМР и MALDI TOF масс-спектрометрии. Хемосенсор **PLP-BTZ** селективно усиливает флуоресценцию в присутствии F<sup>-</sup> ионов (рис.1) в растворе ДМСО.

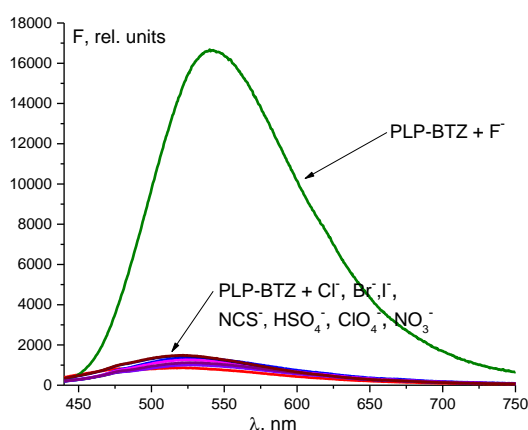


Рис. 1 - Флуоресцентные спектры сенсора PLP- BTZ (50 μM) с различными анионами (250 μM) в растворе ДМСО.

Установлено, что ионы Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, NCS<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> не являются interfering анионами для качественного и количественного определения фторид ионов в растворе при одновременном присутствии двух анионов в равной концентрации. Предел обнаружения фторид ионов в растворе оставил 0.22 μM. Хемосенсор успешно протестирован на определение фторид ионов в тестовых образцах в растворе.

Работа выполнена при финансовой поддержке совета по грантам Президента РФ (проекты № МК-923.2022.1.3 и № СП-1556.2021.4).

### Литература

1. Gamov, G.A. *J. Mol. Liq.* **2017**, 248, 1148-1155.

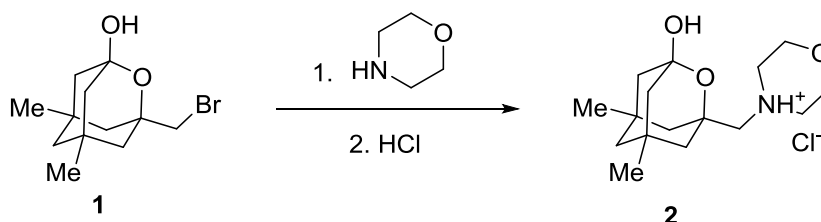
## СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 2-ОКСААДАМАНТАНОВОГО РЯДА

Е.А. Ивлева, Ю.Э. Хатмуллина, Ю.Н. Климочкин

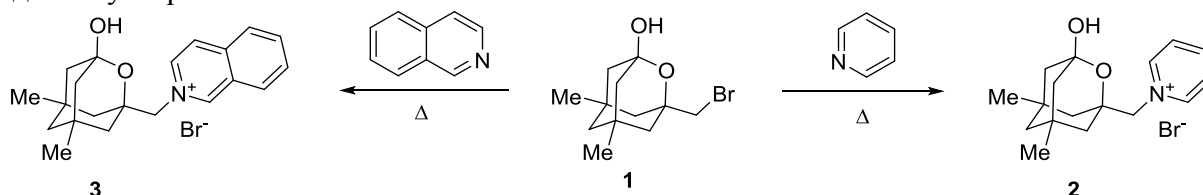
<sup>a)</sup> Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская, д.244,  
Самара, 443100, Россия, e-mail: [ivleva.ea@samgtu.ru](mailto:ivleva.ea@samgtu.ru)

В последние годы отмечается рост числа публикаций, посвященных разработке методов получения, изучению химических свойств и применению производных 2-оксаадамантана. Из-за малой синтетической доступности химические свойства 2-оксаадамантана и его производных изучены недостаточно. В предыдущих работах мы подробно рассмотрели возможные методы и подходы к построению системы 2-оксаадамантана, предложили оригинальный подход к синтезу его производных [48, 49] и изучили превращения в среде серной кислоты [50]. Настоящая работа посвящена взаимодействию 5,7-диметил-3-бромметил-2-оксаадамантан-1-ола (**1**) с азотсодержащими гетероциклами.

При взаимодействии исходного субстрата **1** с морфолином образуется 3-(4-морфолинил)метил-2-оксаадамантанол-1, который выделяли в виде гидрохлорида (**2**) с выходом 28% после перекристаллизации из ацетонитрила. Реакцию проводили при длительном кипячении.



Аналогичным образом проводили реакции субстрата **1** с пиридином и изохинолином. Соединения **3** и **4** выделены в виде бромидов с выходами 19 и 15 % соответственно. Было установлено, что данные реакции обратимы: при выделении продуктов был регенерирован исходный субстрат **1**.



Структуры полученных соединений подтверждены с помощью данных ЯМР спектроскопии.

### Литература

- Ивлева Е.А., Клепиков В. В., Хатмуллина Ю. Э., Рыбаков В. Б., Климочкин Ю. Н. *ЖОрХ*, **2022**, 58 (1), 51-60.
- Ивлева Е.А., Симатова Е.В., Клепиков В.В., Хатмуллина Ю.Э., Климочкин Ю.Н. *ЖОрХ*, **2023**, 59 (3), 358-365.
- Ивлева Е.А., Симатова Е.В., Заборская М.С., Казачкова М.С., Рыбаков В.Б., Климочкин Ю.Н. *ЖОрХ*, **2023**, 59 (3), 366-375.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-20103).

## СИНТЕЗ 3,4-ДИАРИЛ-5-ДИФТОРМЕТОКСИИЗОКСАЗОЛА – ПЕРСПЕКТИВНОГО АНАЛОГА КОМБРЕТАСТАТИНА А4

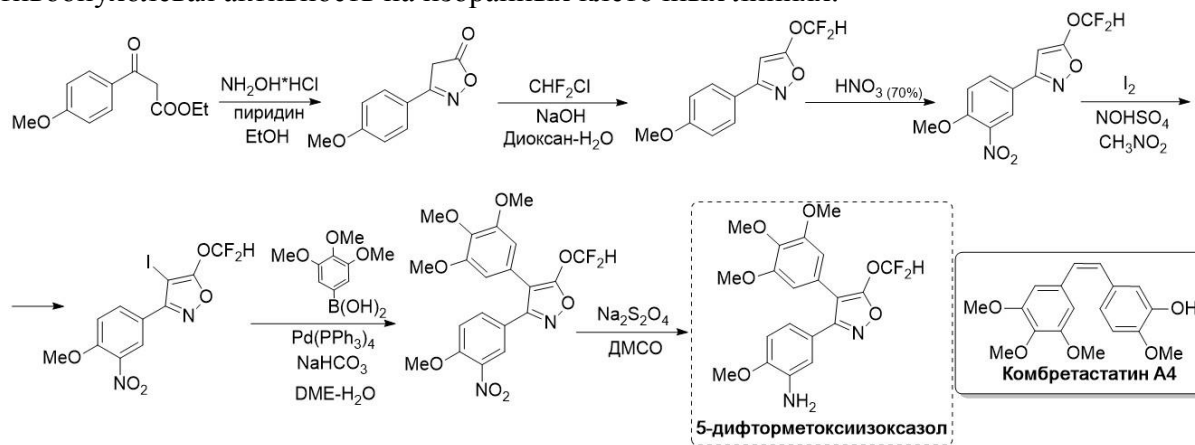
Г.Л. Каретников, О.Б. Бондаренко

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Российская Федерация,  
119991, Москва, Ленинские горы, 1, e-mail: [geokaret@yandex.ru](mailto:geokaret@yandex.ru)

Система тубулиновых микротрубочек - основа цитоскелета клетки, играет важную роль во многих клеточных процессах и считается привлекательной мишенью для потенциальных противоопухолевых агентов. *Комбретастатин А-4* является одним из наиболее перспективных тубулин-ингибирующих лигандов, поскольку проявляет значительную цитотоксичность по отношению к большому числу линий опухолевых клеток [1]. Однако в связи с низким барьером перехода из активной *цис*- в неактивную *транс*-форму и плохой растворимостью *Комбретастатина А4* необходим поиск его более стабильных биодоступных аналогов.

Решением конформационной проблемы *Комбретастатина А4* является фиксация олефинового фрагмента путем включения его в гетероциклическую структуру, в частности, в изоксазольный цикл [2]. Кроме того, дополнительная модификация изоксазольного цикла дифторметокси группой может оказать положительный эффект на биологическую активность соединений, поскольку данная группа обладает широким спектром биологических свойств и уникальными электронными свойствами [3].

Нами разработан подход к новому конформационно стабилизированному аналогу *Комбретастатина А4* – 3,4-диарил-5-дифторметоксиизоксазолу и исследована его противоопухолевая активность на избранных клеточных линиях.



	IC <sub>50</sub> (A549), μM	IC <sub>50</sub> (MCF7), μM	IC <sub>50</sub> (HEK293T), μM	IC <sub>50</sub> (VA13), μM
5-дифторметоксиизоксазол	0.61±0.13	0.58±0.08	0.25±0.03	0.24±0.08
Цисплатин	5.4±1.0	2.6±0.6	6.9±3.6	1.5±0.3
Комбретастатин А4	0.003±0.001	0.005±0.003	0.003±0.001	0.02±0.01

### Литература

1. Quan, Y. P., et. al. *MedChemComm*, **2018**, 9 (2), 316-327.
2. Sun, C. M., et. al. *Bioorg. & Med. Chem. Lett.*, **2007**, 17(4), 1078-1081.
3. Lee J. W., et. al. *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.*, **2019**, 58 (33), 11171-11181.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №20-33-90030.

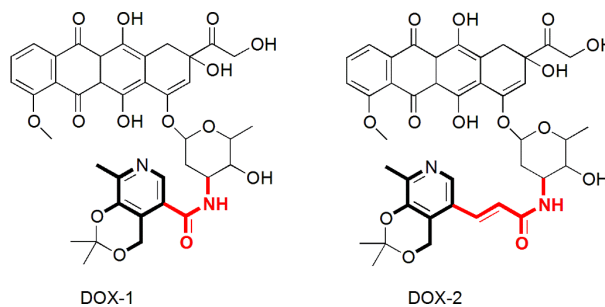
## ОЦЕНКА ПРОТИВООПУХОЛЕВОЙ АКТИВНОСТИ И ПОИСК МЕХАНИЗМА ДЕЙСТВИЯ ПИРИДОКСИНСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ ДОКСОРУБИЦИНА

Р. Карут, О.В. Бондарь, Ю.Г. Штырлин

Научно-образовательный центр фармацевтики, Казанский (Приволжский) федеральный университет, ул. Кремловская, д.18, Казань, 420008, Россия, e-mail: [rawdahkarwt@gmail.com](mailto:rawdahkarwt@gmail.com)

Доксорубин (DOX), широко применяемый в химиотерапии рака антрациклиновый антибиотик, проявляет цитостатическую активность путем интеркаляции в ДНК и подавления ее репликации с последующей индукцией апоптоза опухолевых клеток. Однако низкая селективность и биодоступность, токсическое воздействие на костный мозг, кардиотоксичность и алопеция ограничивают его клиническое использование (согласно ВОЗ). В целях преодоления недостатков доксорубина, мы разработали гибридные молекулы, соединяющие доксорубин с фрагментом пиридоксина; (витамин В6). Пиридоксин является кофактором более ста ферментативных реакций, клетки эукариот обладают активными транспортными системами для пиридоксина, что может способствовать внутриклеточному транспорту гибридных молекул содержащих пиридоксин.

Было получено 10 различных производных доксорубина, содержащих пиридоксин. Среди них были шестичленные ацетали (кетали) пиридоксина и алкенилпроизводные пиридоксина. Однако только два из этих соединений - DOX-1 и DOX-2, представленные на рисунке, обладали необходимой растворимостью в воде для биологических исследований.



Производное доксорубина DOX-1 проявляет цитотоксическую активность в 5-17 раз ниже, чем у доксорубина. Как и доксорубин, DOX-1 обладает низкой селективностью действия. Производное DOX-2 проявляет селективное цитостатическое действие на клетки MCF-7, MDA-MB-231, HCT-116, SF-539 с IC<sub>50</sub> в интервале 0.75-1.75 мМ. Индекс селективности для клеток MCF-7 превышает 266, что является высоким показателем. DOX-1 и DOX-2, подобно доксорубину, обладают сильными антиоксидантными свойствами, их эффективность сопоставима с кверцетином и аскорбиновой кислотой соответственно. Модифицированные соединения, в отличие от исходного доксорубина, не проникают в ядра опухолевых клеток и не интеркалируют в ДНК. DOX-2 не оказывает значимого влияния на распределение клеток по фазам клеточного цикла и не индуцирует апоптоз или некроз клеток MCF-7 вплоть до концентраций, соответствующих IC<sub>75</sub>.

В заключение, DOX-2 является перспективным и более безопасным кандидатом в противоопухолевые лекарственные средства. Представляет интерес оценка его эффективности в экспериментах на животных.

Исследование выполнено при поддержке субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету на выполнение государственного задания в сфере научной деятельности, проект № 0671-2020-0053.

## ФОТОТОКСИЧНОСТЬ ХЛОРИНОВ ЗМЕЕХВОСТОК *OPHIURA SARSII* И *OPHIURA OOPLAX* В ОТНОШЕНИИ КЛЕТОК ТРИЖДЫ НЕГАТИВНОГО РАКА МОЛОЧНОЙ ЖЕЛЕЗЫ ЧЕЛОВЕКА ЛИНИИ BT-20

А.М. Клименко

ФГАОУ ВО Дальневосточный федеральный университет, п. Аякс 10, о. Русский, Владивосток,  
690922, Россия, e-mail: [klimenko.am@dvfu.ru](mailto:klimenko.am@dvfu.ru)

Фотодинамическая терапия (ФТД) – это селективный, неоперационный метод противоопухолевого лечения, основанный на комбинации фотосенсибилизатора (ФС), света и кислорода. При ФТД в ткань вводят нетоксичную дозу ФС, и после локальной активации светом, ФС генерирует активные формы кислорода (АФК). Накопление АФК вызывает оксидативный стресс и гибель опухолевых клеток.

Порфириноиды, включая хлорины, широко распространены в природе и зарекомендовали себя в качестве эффективных ФС. Хотя они были идентифицированы в нескольких морских животных, ранее хлорины считались отсутствующими в классе Ophiuroidea. Однако при недавнем скрининге морских беспозвоночных у вида *Ophiura sarsii* был обнаружен хлорин ЕТРА с многообещающей фотодинамической активностью.

В стремлении найти аналогичные соединения, мы провели новый сбор змеехвосток *Ophiura sarsii* на глубине 16м и *Ophiura ooplax* на глубине 750м. Выделение и анализ проводили методом ВЭЖХ-ELSD-УФ-МС на колонке C18, в градиенте MeCN и H<sub>2</sub>O в качестве элюентов. Структуры хлоринов устанавливали методами ЯМР и МСВР. Всего было выделено 6 соединений хлоринов (Рисунок 1).

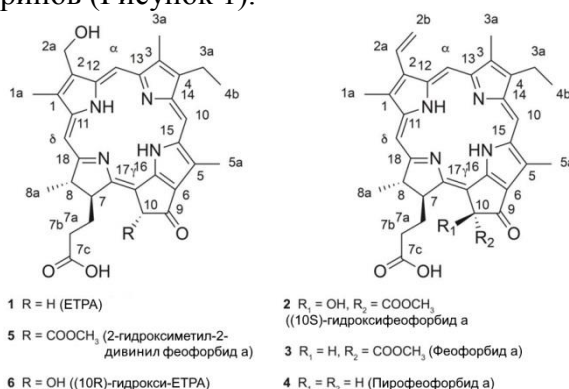


Рисунок 1. Структура хлоринов, выделенных из змеехвосток *O. sarsii* и *O. ooplax*.

Исследование фототоксичности хлоринов против клеток рака молочной железы человека BT-20 проводили методом МТТ. В лунки 384луночного планшета высевали раковые клетки, на следующий день добавляли хлорины в среде DMEM серией разведений начиная от 20мкг/мл. Через 2 часа после инкубации культуральную среду заменяли на прозрачный DPBS и освещали LED лампой с красным светом (730-870 нм) в течение 30 мин (флюенс = 25 Дж/см<sup>2</sup>). Фототоксичность выделенных соединений варьировалась в диапазоне 0,9-4,7мкМоль.

Полученные данные о фототоксичности показывают, что все выделенные соединения в значительной степени проявляют способность понижать устойчивость клеток к воздействию красного света, что делает их потенциальными кандидатами в дальнейших исследованиях в качестве ФС для ФТД.

## CATALYTIC ACTIVITY OF NOVEL LN CYMANTRENE-CARBOXYLATE COMPLEXES WITH FERROCENE PHOSPHINE OXIDO LIGAND IN POLYMERIZATION OF VINYL MONOMERS

P.S. Koroteev<sup>a)</sup>, A.B. Ilyukhin<sup>a)</sup>, N.N. Efimov<sup>a)</sup>, M.V. Pavlovskaya<sup>b)</sup>, D.F. Grishin<sup>b)</sup>

<sup>a)</sup> N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of Russian Academy of Sciences, Leninsky prosp., 31, Moscow, 119991, Russia, e-mail: [pskoroteev@list.ru](mailto:pskoroteev@list.ru)

<sup>b)</sup> Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, pr. Gagarina 23/5, Nizhny Novgorod, 603950, Russia

It is known that cymantrene ( $\text{CymH} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ ) derivatives can serve as polymerization catalysts [1]. At the same time, carboxylate complexes of the lanthanides can influence the stereoregularity of this process [2]. Earlier we have shown that Nd cymantrenecarboxylate complex  $[\text{Nd}_2(\text{CymCO}_2)_6(\text{DMSO})_4]$  can be the catalyst of stereoregular polymerization of 2,3-dimethyl-1,3-butadiene [3]. Continuing our research in the field of organometallic 3d-4f-carboxylates, we obtained a new series of heteroleptic 3d-3d'-4f-complexes  $[\text{Ln}(\text{CymCO}_2)_2(\text{DppfO}_2)_2]\text{X}\cdot\text{Solv}$  (Ln = Nd, Dy, Ho, and Er; X =  $\text{Cl}^-$  or  $\text{NO}_3^-$ ; DppfO<sub>2</sub> is the  $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2$  ligand; Solv are the lattice solvent molecules). Both kinds of ligands in bulky cations  $[\text{Ln}(\text{CymCO}_2)_2(\text{DppfO}_2)_2]^+$  are bidentate (Fig.1, left).

All the constituents of the obtained complexes can potentially affect the polymerization processes. Activities of complexes  $[\text{Ln}(\text{CymCO}_2)_2(\text{DppfO}_2)_2]\text{Cl}\cdot\text{Solv}$ , Ln = Nd (**1**) and Ln = Ho (**2**) in polymerization of methyl methacrylate and styrene in the presence of benzoyl peroxide, as well as under UV-light or thermal activation in presence of  $\text{CCl}_4$ , were studied.

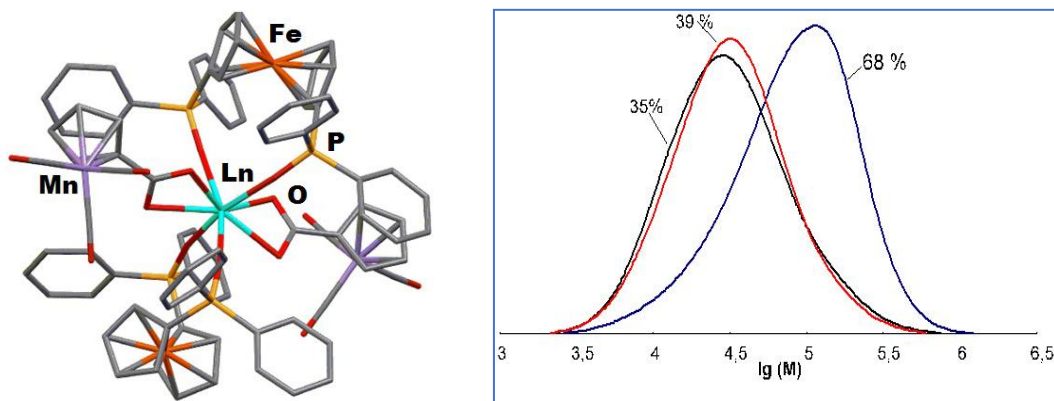


Figure 1. Structures of bulky cations in compounds  $[\text{Ln}(\text{CymCO}_2)_2(\text{DppfO}_2)_2]\text{X}$  (left) and the curves of the molecular weight distribution of polystyrene samples synthesized in the presence of **1** (0.05 mol.%) and  $\text{CCl}_4$  (0.25 mol.%) at  $110^\circ\text{C}$ ; the yields are given (right).

Acknowledgement. This work was supported by the Russian Science Foundation (grant no. 22-73-10189).

### References

1. Pavlovskaya, M. V., Kolyakina, E. V., Kotlova, E. S., Gruzdeva, L. N., Grishin, D. F. *Russ. J. Appl. Chem.* **2011**, *84*, 1813-1829.
2. Zhang Z., Cui D., Wang B., Liu B., Yang Y., *Struct. Bond.* **2010**, *137*, 49-108.
3. Koroteev, P. S., Dobrokhotova, Zh. V., Ilyukhin, A. B., Birin, K. P., Motornova, M. S., Novotortsev V. M., *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2012**, *61*, 6, 1069-1078.



## ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕГРАДАЦИЯ ХЛОРБЕНЗОЛОВ, УСИЛЕННАЯ НЕВАЛЕНТНЫМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ В МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСАХ, ОБОГАЩЕННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ

С.А. Крикунова, Р.О. Гуляев, П.С. Постников, О.А. Гусельникова

ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет 634050,  
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, [guliaev.g2016@yandex.ru](mailto:guliaev.g2016@yandex.ru)

Галогенная связь (ГС) представляет собой слабое взаимодействие между нуклеофильным, богатым электронами центром и областью положительного потенциала,  $\sigma$ -дыркой, которая существует на поверхности ковалентно связанного атома галогена. В последние десятилетия ГС были предметом обширных исследований, ранее мы продемонстрировали функциональные металлоорганические каркасы UiO-66, благодаря тонкой настройке структурных свойств, усиленных ГС, наши материалы продемонстрировали выдающуюся селективность по отношению к хлорбензолам. (ХБ). Однако для процессов очистки воды использование сорбента не решает проблему загрязнения, а лишь локализует его [1], поэтому было принято решение ввести фотокаталитически активные наночастицы (NPs) для селективного разложения ХБ под действием света усиленная ГС. Схема фотокаталитической деструкции хлорбензола с использованием разработанного нами материала UiO-66-I/NPs под действием света представлена на рис.1.

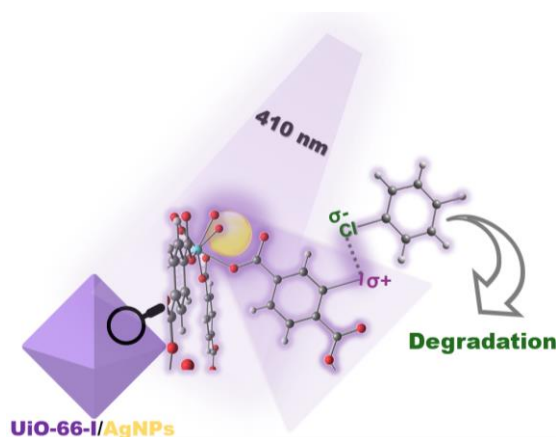


Рисунок 1 – Схема фотокаталитической деградации ХБ под действием света на примере хлорбензола.

Благодаря усиленному взаимодействию NPs внедренные в UiO-66-I-50 демонстрируют беспрецедентную способность к селективной фотокаталитической деградации широкого спектра ХБ. Образование ГС между UiO-66-I и ХБ было теоретически продемонстрировано расчетами DFT и подтверждено экспериментально с использованием УФ-видимой, Рамановской и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Разработанный нами материал UiO-66-I/AgNPs демонстрирует высокую адсорбционную и фотокаталитическую емкость по отношению к ХБ и близкую к идеальной селективность при отделении широкого спектра ХБ от нехлорированных ароматических аналогов.

### Литература

1. Olshtrem, A.; Chertopalov, S.; Guselnikova, O.; Valiev, R. R.; Cieslar, M.; Miliutina, E.; Elashnikov, R.; Fitl, P.; Postnikov, P.; Lancok, J.; Svorcik, V.; Lyutakov, O. 2d Mater. 8 (2021) 4.

## СИНТЕЗ КОМБИНИРОВАННЫХ АНИОНАКТИВНЫХ И НЕИОНОГЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

В.Г. Курбатов<sup>a,б)</sup>, Т.А. Пугачёва<sup>a)</sup>

*a) ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, пр-т Академика Семёнова, д.1,  
Черноголовка, 142432, Россия, e-mail: [kurbatovvg@list.ru](mailto:kurbatovvg@list.ru),*

*b) Ярославский государственный технический университет, Московский пр-т д.88,  
г. Ярославль, 150023, Российская Федерация*

Способность поверхностно-активных веществ (ПАВ) способствовать образованию и повышению устойчивости эмульсий является важным свойством, определяющим широкое применение ПАВ в различных отраслях промышленности. Зачастую в промышленности используют смеси ПАВ для получения эмульсий нужного рода и достижения необходимой устойчивости. Использование мономеров с различными ионогенными группами, а также неионогенными фрагментами различного состава позволит в широких пределах варьировать строение сополимеров, а, следовательно, их свойства. Это говорит о актуальности представленной работы.

Поверхностно-активные олигомеры были получены радикальной полимеризацией метакриловой кислоты и метакрилового мономера с боковой оксиэтилированной цепью различной длины. Молекулярная массы оксиэтиленового фрагмента в боковой цепи варьировалась от 400 до 1500 Да. Поверхностное натяжение на границе «жидкость-газ» для серии растворов поверхностно-активного олигомера было определено с помощью метода Вильгельми. Поверхностная активность, критическая концентрация мицеллообразования, а также адсорбция поверхностно-активного вещества рассчитывалась исходя их полученных изотерм адсорбции.

Установлено, что введение мономера с длинным углеводородным радикалом в карбоксилсодержащий олигомер приводит к снижению поверхностного натяжения на границе раздела «жидкость-газ» в 1,5 раза. Более сильное снижение поверхностного натяжения наблюдается при использовании в качестве сомономера 2-ЭГА.

Показано, что при частичной замене полиэтиленгликолевого эфира глицидилметакрилата 2-ЭГА получают олигомеры нерастворимые в воде. Установлено, что после нейтрализации поверхностная активность олигомеров увеличивается с ростом содержания 2-ЭГА. Показано, что температура помутнения водных растворов карбоксилсодержащего олигомера увеличивается с ростом содержания 2-ЭГА, однако не превышает более 45°C

Установлено, что введение 2-ЭГА в структуру олигомера приводит к повышению солубилизирующей способности при его содержании не менее 5%. Было показано, что солубилизирующая способность олигомерных ПАВ в кислотной форме резко увеличивается при концентрациях 20 г/л и более. Нейтрализация карбоксильных групп в олигомерном ПАВ приводит к снижению солубилизирующей способности даже при высоких концентрациях.

Работа выполнена по теме № 0074-2019-0014 Государственного задания (№ гос. регистрации АААА-А19-119101590029-0).

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ С ЗОЛКЕТАЛЕМ

С.О. Ларина, В.Н. Сапунов, А.С. Качаева, О.В. Шевченко

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,  
Миусская площадь, 9, 125047, Россия, e-mail: [larina.s.o@muctr.ru](mailto:larina.s.o@muctr.ru)*

В настоящее время большое внимание в промышленности уделяется «зеленым» технологиям, основанным на модификации растительного сырья [1]. Так, на основе глицерина и метиловых эфиров жирных кислот можно получить моноглицериды (моноацилглицерины), широко применяемые в полимерной, фармацевтической, сельскохозяйственной отраслях.

Существуют несколько методов синтеза моноацилглицерина из растительных масел и жиров, в частности, этерификация глицерина свободными жирными кислотами, глицеролиз триглицеридами и эфирами жирных кислот [2]. Однако существенным недостатком способа является совместное протекание непрерывной реакции ацилирования другой ОН-группы глицерина с образованием диацилглицерина и триацилглицерина. Чтобы решить данную проблему, в некоторых исследованиях предлагается использовать защищенный глицерин (золькеталь, глицероформаль) [9].

В настоящей работе исследовано некаталитическое и каталитическое взаимодействие метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК) различных растительных масел с золькеталем.

Некаталитический синтез проводили, смешивая золькеталь с метиловыми эфирами жирных кислот (МЭЖК) в интервале температур 120-150°C в течение 21-50 часов при мольном соотношении реагентов 1:1. По результатам ГХ и ГХ-МС анализов установлено образование 1,2-ацетонид-3-ацилглицерина, следов моноглицеридов. На основании полученных данных разработана математическая модель некаталитического взаимодействия МЭЖК и золькетала. Константа скорости стадии  $k = 0,06$  л/(моль·ч) при  $T=150^\circ\text{C}$ ,  $k = 0,036$  л/(моль·ч) при  $T=120^\circ\text{C}$ .

В условиях основного катализа высокие конверсии исходных веществ наблюдаются при катализе NaOH, CaO и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Изучено влияние различных условий (соотношение реагентов, температура, выбор катализатора, природа исходных веществ) на изменение конверсии исходных веществ во времени. Подобраны оптимальные условия каталитической переэтерификации МЭЖК золькеталем. При эквимолярном соотношении реагентов и при 70°C, реакция заканчивается через 1 час. Конверсия золькетала близка к 100%.

### Литература

1. Alfutimie, A., Curtis, R., Tiddy, G.J.T., 2014. Gel phase (Lb) formation by mixed saturated and unsaturated monoglycerides. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects* 456, 286-295 <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.05.012>
2. Corma, A., Hamid, S., Iborra, S., Velty, A., 2005. Lewis and Brønsted basic active sites on solid catalysts and their role in the synthesis of monoglycerides. *J. Catal.* 234, 340-347, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.06.023>
3. Perosa A., Moraschini A., Selva M., Noè, M. Synthesis of the Fatty Esters of Solketal and Glycerol-Formal: Biobased Specialty Chemicals // *Molecules*. 2016. 21(2). 170, <https://doi.org/10.3390/molecules21020170>

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГОРМОНА ПРЕДНИЗОНА МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

М.В. Липских, Е.И. Короткова, А.А. Смазова

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
пр. Ленина, д.30, Томск, 634050, Россия, e-mail: [mvl20@tpu.ru](mailto:mvl20@tpu.ru)*

В современной терапии многих заболеваний зачастую применяются синтетические кортикостероиды, в том числе преднизон (Рис. 1). Основная роль преднизона заключается в воздействии на иммунную систему, что приводит к подавлению воспалительных реакций [1]. Изучение окислительно-восстановительного поведения гормона имеет большое значение для понимания действия преднизона на организм человека, а также для изучения его взаимодействия с биологическими системами, в особенности взаимодействие с ДНК.

В данной работе исследование электрохимических свойств преднизона проводили на графитовом электроде в буферном растворе Бриттона-Робинсона. В качестве вспомогательного и электрода сравнения применяли хлоридсеребряные электроды. Перед каждым определением проводили предварительное барботирование фонового электролита газообразным азотом для удаления растворенного кислорода.

Было показано, что потенциал пика смещается в более положительную область при уменьшении рН раствора, что указывает на участие ионов водорода в электрохимическом процессе восстановления преднизона. При этом зависимость изменения потенциала пика от рН носит линейный характер с уравнением  $E_p = 0,062pH + 0,829$  ( $R^2 = 0,998$ ). Наиболее стабильный и выраженный сигнал с максимальной интенсивностью наблюдался в нейтральной среде при рН  $7,0 \pm 0,4$  (Рис. 1).

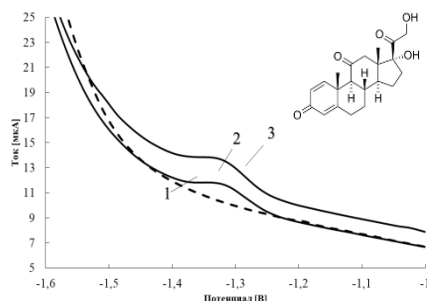


Рисунок 1 – Вольтамперограммы электровосстановления преднизона в буферном растворе Бриттона-Робинсона при рН 7,0; 1-фоновый электролит, 2 –  $C=1 \cdot 10^{-5}M$ , 3 -  $C=5 \cdot 10^{-5}M$ .

Известно, что в процессе восстановления преднизон восстанавливается до преднизолона с участием двух электронов и двух протонов. В организме человека данный процесс происходит за счет воздействия 11- $\beta$ -гидроксистероиддегидрогеназы [2]. Таким образом, изучение электрохимических закономерностей поведения преднизона может являться модельной системой для более глубокого понимания воздействия гормона на организм человека.

### Литература

1. Wolfe, G. I. et al. *Lancet Neurol.* **2019**, *18*, 3, 259-268.
2. Sahoo S., Satpati A. K. *Biosens. Bioelectron.* **2022**, *10*, 100119.

## СОЗДАНИЕ СЕЛЕН-СОДЕРЖАЩИХ НАНОКОМПОЗИТОВ КАРРАГИНАНА И ОЦЕНКА ИХ ПРОТИВООПУХОЛЕВОГО ЭФФЕКТА

М.В. Зверева<sup>а)</sup>, Г.П. Александрова<sup>а)</sup>, Ю.Ю. Титова<sup>а)</sup>, Е.А. Лозовская<sup>б)</sup>,  
А.С. Завьялова<sup>б)</sup>, С.Б. Никифоров<sup>б)</sup>

<sup>а)</sup> Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1, Иркутск,  
664033, Россия, e-mail: [titova@irioch.irk.ru](mailto:titova@irioch.irk.ru)

<sup>б)</sup> Иркутский научный центр хирургии и травматологии, ул. Борцов Революции д.1,  
Иркутск, 664003, Россия, e-mail: [molodegny31@mail.ru](mailto:molodegny31@mail.ru)

Онкологические заболевания занимают одно из первых мест среди причин смертности населения. В связи с актуальностью проблемы постоянно разрабатываются новые препараты, которые должны обладать, как максимальной эффективностью, так и минимальной токсичностью по отношению к живому организму. Особое значение при этом уделяется исследованию противоопухолевого эффекта доступных природных соединений, в частности каппа-каррагинана (κ-КГ). Ранее для κ-КГ был обнаружен целый комплекс биологических свойств (антикоагулянтная, иммуностимулирующая активности, а также противовирусные и противоопухолевые свойства). Тогда как введение в состав κ-КГ наночастиц элементного селена ( $Se^0HЧ$ ) позволит получить биосовместимый препарат, сочетающий в себе как свойства самого κ-КГ так и ценные антиоксидантные и выраженные противоопухолевые свойства селена.

В докладе представлены результаты создания  $Se^0HЧ$ -содержащего нанокompозита на основе κ-КГ и *in vivo* исследование его противоопухолевого эффекта на модели асцитной карциномы Эрлиха (АКЭ).

Синтез селен-содержащего нанокompозита каррагинана был осуществлен в соответствии с общим модельным подходом к созданию неорганно-органических нанокompозитов, развиваемым в Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН [1].

Оценку противоопухолевого эффекта нанокompозита проводили на белых беспородных мышах. Животным опытных групп по истечении 24 часов после перепрививки штамма АКЭ производилось внутрибрюшинное введение растворов в 0.9 % натрия хлорида нанокompозита  $Se^0HЧ/κ-КГ$  в дозе 5 мг/кг (в пересчете на чистый селен). Обнаружено 3.7-кратное снижение объема асцитной жидкости, 1.7-кратное снижение количества клеток АКЭ, а также 73 % торможение роста опухоли в группе животных получивших нанокompозит  $Se^0HЧ/κ-КГ$  по сравнению с контрольной группой. Среднее увеличение продолжительности жизни при этом составило 13 % по сравнению с контролем.

Таким образом нами синтезирован  $Se^0HЧ$ -содержащий композит на основе κ-КГ с выраженным противоопухолевым действием в отношении клеток асцитной карциномы Эрлиха.

*Авторы выражают благодарность Байкальскому аналитическому центру коллективного пользования СО РАН.*

### Литература

1. Lesnichaya M.V., et. al. Russ J. Gen. Chem. 2018. 2. 284-287.

## ОПТИМИЗАЦИЯ СИНТЕЗА КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТИТАНОСИЛИКАТА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ ЦЕЗИЯ И СТРОНЦИЯ ИЗ ЖИДКИХ СРЕД

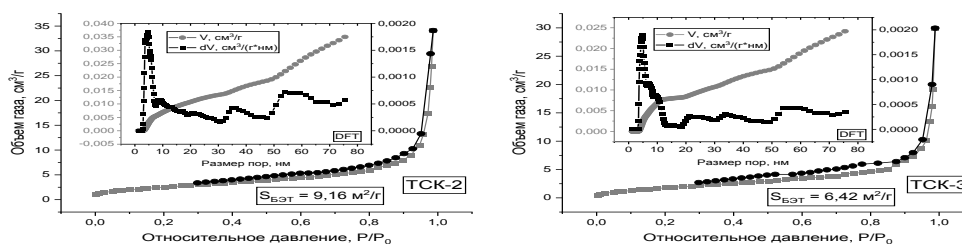
П.А. Мармаза<sup>а)</sup>, Н.П. Иванов<sup>а)</sup>, О.О. Шичалин<sup>а)</sup>, С.М. Писарев<sup>а)</sup>, В.Л. Расторгуев<sup>а)</sup>

<sup>а)</sup>ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет», Приморский край,  
г. Владивосток, о. Русский, п. Аякс, д. 10, 690922, Россия, e-mail: [marmaza.pa@students.dvfu.ru](mailto:marmaza.pa@students.dvfu.ru)

Кристаллические титаносиликаты являются уникальным классом соединений для иммобилизации радионуклидов. Целью настоящей работы являлось: подобрать оптимальный метод синтеза, приводящего к получению наиболее эффективного сорбционного материала, а также установление влияние присутствия пероксида водорода в реакционной смеси, окисляющего  $Ti^{3+}$  до  $Ti^{4+}$ , на сорбционные и морфологические характеристики получаемых материалов.

В ходе исследования путём гидротермального синтеза (при температуре 190 °С в течение 24 часов) были получены титаносиликаты структурного типа CST: ТСК-2, синтезированный с применением пероксида водорода, и ТСК-3, полученный из  $TiCl_3$ [1].

Материалы были охарактеризованы методами РФА и РФ-анализа (установлено, что титаносиликат структурного типа CST, обладает формулой  $Na_{1,64}H_{0,36}Ti_2O_3SiO_4(H_2O)_{1,84}$ ). Площадь удельной поверхности определена методом БЭТ (ТСК-2  $S_{БЭТ} = 6,42 \text{ м}^2/\text{г}$ , а для ТСК-3  $S_{БЭТ} = 9,16 \text{ м}^2/\text{г}$ : увеличение площади удельной поверхности при предварительном окислении  $Ti^{3+}$  до  $Ti^{4+}$  с использованием  $H_2O_2$ ). Распределение размеров пор методом DFT показало, что структура в основном представлена мезопорами с диаметром  $d \approx 5 \text{ нм}$ . Также наблюдалось увеличение сорбционной ёмкости при использовании пероксида водорода для предварительного окисления  $Ti^{3+}$  для  $Ti^{4+}$  в 1,58 и 2,8 раза соответственно (ТСК-2 составила  $q(Cs(I)) = 223 \text{ мг/г}$  и  $q(Sr(II)) = 141 \text{ мг/г}$ , а для образца ТСК-3  $q(Cs(I)) = 112 \text{ мг/г}$  и  $q(Sr(II)) = 40 \text{ мг/г}$ ).



**Рисунок 1.** Изотермы низкотемпературной адсорбции азота и распределения пор по размерам

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования № FZNS-2023-0003, тема «Фундаментальные основы химической инженерии новых функциональных материалов адаптивных для ядерных и радиационных технологий».

### Литература

1. Lin Z., Rocha J. Crystallization of microporous titanosilicate membranes from clear solutions // Studies in surface science and catalysis. – 2007. – V. 170.

## СИНТЕЗ ПИЛЛАР[N]АРЕНОВ: КИНЕТИЧЕСКИЙ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ ПЕНТА-, ГЕКСА- И ГЕПТАМЕРНЫХ ГОМОЛОГОВ

Л.И. Махмутова, Д.Н. Шурпик, И.И. Стойков

*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт  
им. А.М. Бутлерова, ул. Кремлевская, 18, г. Казань, Россия, 420008, e-mail: [lays\\_9393@mail.ru](mailto:lays_9393@mail.ru)*

Химия пиллар[n]аренов на сегодняшний день является одной из активно развивающихся областей супрамолекулярной химии. Интерес к данному классу представителей *n*-циклофанов обусловлен доступной функционализацией благодаря наличию свободных гидроксильных групп, а также наличию макроциклической полости [1]. Функционализированные пиллар[n]арены находят применение в качестве солибилизаторов, гелеобразователей, фотосенсибилизаторов, сорбентов и сенсорных материалов [2-4]. Также в литературе встречаются примеры формирования более сложных материалов из функционализированных пиллар[n]аренов, используемые для адресной доставки лекарственных средств, устройств OLED, трансмембранных каналов [5-7]. Однако большинство результатов основано на пентамерном гомологе пиллар[n]аренов. В связи с чем особый интерес представляет разработка методов получения пиллар[6]аренов, пиллар[7]аренов.

В представленной работе рассмотрены новые методы получения пиллар[5]аренов, содержащих ранее недоступные функциональные группы; разработка методов получения функционализированных пиллар[6]аренов, а также их ациклических аналогов. Впервые получены пиллар[7]арены, содержащие гидроксильные группы и изучена их комплексообразующая способность с пиреном.

### Литература

1. Ogoshi, T. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 7937- 8002.
2. Stoddart, J. F. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2631-2642.
3. Huang, F. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 9749-9752.
4. Yang, Y.-W. *Nanoscale* **2020**, *12*, 2180-2200.
5. Ogoshi, T. *Chem* **2018**, *4*, 2029-2053.
6. Wei, T.-B. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 13296-13311.
7. Махмутова, Л. *ЖОХ.* **2022**, *92*, 1835-1840.

### Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 22-73-10166.

## РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ОБРАБОТАННОГО ГЕЛЛАНА

Н.Г. Микушева, И.М. Зорин, Н.В. Цветков

*Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7/9,  
Санкт-Петербург, 199034, Россия, e-mail: [n.mikusheva@spbu.ru](mailto:n.mikusheva@spbu.ru)*

Геллан (геллановая камедь) – природный анионный полисахарид, вырабатываемый бактериями *Sphingomonas elodea*. Он состоит из тетрасахаридных повторяющихся звеньев, содержащих 1,3-β-D-глюкозу, 1,4-β-D-глюкуроновую кислоту, 1,4-β-D-глюкозу и 1,4-α-L-рамнозу. Некоторые молекулы глюкуроновой кислоты могут присутствовать в виде солей металлов (включая Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> и Ca<sup>2+</sup>), которые содержатся в питательных средах, необходимых для роста микроорганизмов, и/или вводятся во время постферментационной обработки. Геллан активно применяется в качестве желирующего агента в пищевой промышленности и сельском хозяйстве. Благодаря его биосовместимости и невысокой стоимости, он является хорошим кандидатом для широкого использования в биомедицинских технологиях и фармацевтике. Известно, что геллановая камедь при охлаждении после нагревания до 90-95 °С образует твердые гели даже при небольшой концентрации растворенного вещества, температура образования геля зависит от степени ацелирования. Также известно, что и двухвалентные, и одновалентные ионы (катионы) металлов оказывают большое влияние на гелеобразующие свойства водных растворов геллана. Кроме того, на динамику образования гелей в таких системах могут влиять их контрионы (анионы) [1]. При этом рядом исследователей предприняты попытки исследовать свойства геллана, очищенного от примесей в виде одно- и двухвалентных ионов [2].

В данной работе коммерчески доступная низкоацелированная геллановая камедь была обработана по модифицированной методике [3] с целью отделения фракции, дающей твердый гель. Полученные образцы охарактеризованы в разбавленных водных растворах методами динамического рассеяния света, седиментации, вискозиметрии; в блоке – методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Растворы/гели для исследования готовили путем добавления растворов NaCl разной молярной концентрации к водным растворам образцов обработанного геллана. Исследовано влияние концентрации соли и температурных условий на вязкоупругие свойства. Обсуждаются механизмы, отвечающие за образование внутри- и межмолекулярных связей в подобных системах природного происхождения.

### Литература

1. Huang, Y. *Int. J. Biol. Macromol.* 2021, 193, A, 768-777.
2. Kirchmayer, D. M., *Carbohydr. Res.* 2014, 388 (1), 125-129.
3. Lavikainen, J. *Polym Adv Technol.* 2021, 32, 2770-2780.

### Благодарности

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда (проект № 22-13-00187, <https://rscf.ru/project/22-13-00187/>). Авторы благодарят РЦ «Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники» Научного Парка СПбГУ за предоставленное оборудование и РЦ «Нанотехнологии» Научного Парка СПбГУ за проведение части экспериментов.



## БИОЛОГИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛЛЮТАНТА ПЕРВОГО КЛАССА ОПАСНОСТИ - БЕЛОГО ФОСФОРА

А.З. Миндубаев<sup>a</sup>, Э.В. Бабынин<sup>b</sup>, С.Т. Минзанова<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
420015, Казань, ул. Карла Маркса, 68,

<sup>b</sup> Татарский НИИХП ФИЦ КазНЦ РАН

<sup>c</sup> Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань, Россия.  
E-mail: [mindubaev-az@yandex.ru](mailto:mindubaev-az@yandex.ru)

Белый фосфор является одним из самых опасных загрязнителей окружающей среды. Тем не менее, он применяется в промышленности и в военных целях, поэтому не исключается попадание данного вещества в окружающую среду. Тем не менее, элемент фосфор обладает уникальным свойством. Будучи чрезвычайно опасным в виде простых веществ и восстановленных соединений, в полностью окисленном состоянии, в виде фосфатов, это биогенный элемент, необходимый всем формам жизни, включая нас, людей. Поэтому, перспективы биодegradации белого фосфора велики.

Впервые проведены посеы грибов в культуральную среду, содержащую белый фосфор в качестве единственного источника фосфора. В наших работах впервые получены культуры микроорганизмов, растущих в средах с содержанием белого фосфора до 1%. Это превышение ПДК в сточных водах в пять тысяч раз. В данных средах микроорганизмы росли и не испытывали фосфорное голодание. То есть окисляли белый фосфор до фосфата, необходимого для жизнедеятельности. Мы идентифицировали микроорганизм, споры которого были выделены из белого фосфора, как новый штамм *Aspergillus niger*. Ему мы присвоили номер А. *niger* АМ1. Нуклеотидная последовательность штамма опубликована в базе данных GenBank, где ей присвоен номер КТ805426 [1]. В наибольшем родстве со штаммом АМ1 состоят два штамма черного аспергилла из почвы с соевых полей в районе Нанкина (Китай), которые способны к растворению малорастворимых в воде почвенных фосфатных минералов. Китай производит свыше 70% белого фосфора в мире, поэтому вещество (а с ним и споры микроорганизмов) могли быть импортированы в Россию из этой страны.

Происхождение штамма *Aspergillus niger*, выделенного из емкости с кусковым белым фосфором, воспроизведена с построением филогенетического дерева. Для сравнения использовались штаммы *A. niger*, выделенные в разных странах мира и представленные в базе NCBI. Результат говорит о следующем. АМ1 относится к кластеру штаммов, распространенному в Южной Азии и адаптированному к существованию в условиях нехватки биодоступного фосфора.

Интересно, что в одном из пересевов мы получили дочерний штамм гриба *A. niger* АМ2, еще более адаптированный к росту в среде с белым фосфором. В настоящее время мы исследуем биодegradацию при помощи АМ1 и АМ2 веществ, не содержащих фосфор – нефтей и нефтепродуктов, древесины и продуктов ее переработки.

При воздействии белого фосфора наблюдается изменение электронной плотности и толщины клеточной стенки. Также значительно увеличивается число митохондрий в клетках гиф. Это первый в мире описанный пример включения белого фосфора в биосферный круговорот элемента фосфора.

### Литература

1. Mindubaev A.Z., Babynin E.V., Bedeeva E.K., Minzanova S.T., Mironova L.G., Akosah Y.A. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, **2021**, 66, 8, 1239-1244. DOI: 10.1134/S0036023621080155

## УСТОЙЧИВОСТЬ РУТЕНИЙ-ПОЛИБУТАДИЕН-КАРБЕНОВОГО КОМПЛЕКСА, ХЕЛАТИРОВАННОГО ВНУТРЕННЕЙ ДВОЙНОЙ СВЯЗЬЮ

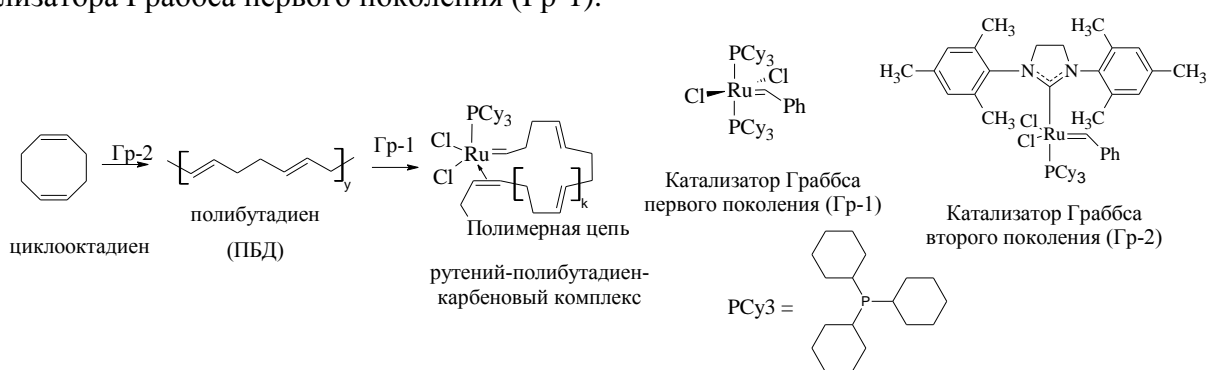
Д.В. Муратов<sup>c)</sup>, В.В. Малых<sup>b)</sup>, К.С. Буланов<sup>b)</sup>, М.А.Топчий<sup>a)</sup>,  
А.А. Моронцев<sup>a)</sup>, Б.Д. Большиков<sup>a)</sup>, М.Л. Грингольц<sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Ленинский проспект д. 29, Москва, ГСП-1, 119991, Россия, e-mail: [morontsev@ips.ac.ru](mailto:morontsev@ips.ac.ru)

<sup>b)</sup> Школа № 1502 «Энергия», ул. Молостовых, д. 10А, Москва, 111555, Россия

<sup>c)</sup> МИРЭА – Российский технологический университет, проспект Вернадского д. 78, Москва, 119454, Россия

Широкое использование резинотехнических изделий на основе ненасыщенных полимеров приводит к загрязнению окружающей среды материалом из которых они были сделаны. Как правило каучуки перерабатывают в резиновую крошку. Продукт, из которого можно синтезировать новый полимер, получается метатезисной деполимеризации. Переработка таким способом ненасыщенных полимеров, содержащих функциональные группы, может быть ограничена отсутствием данных о конечном продукте метатезисной деполимеризации и побочными реакциями. Использование рутений-карбеновых комплексов, толерантных к функциональным группам, кислороду и влаге воздуха позволяет использовать метатезисную деполимеризацию полиенов в промышленности. Мы предполагаем, что наиболее вероятно будет образовываться тот продукт, для которого исходный рутений-карбеновый комплекс является наиболее устойчивым. Процесс деполимеризации полиена рассматривали на примере модельной реакции деполимеризации полибутадиена (ПБД) [1]. Исходный ПБД получен метатезисной полимеризацией цис,цис-1,5-циклооктадиена с раскрытием цикла под действием катализатора Граббса второго поколения. Деполимеризацию проводили под действием катализатора Граббса первого поколения (Гр-1).



По данным *in situ*  $^1\text{H}$  ЯМР мониторинга в результате взаимодействия Гр-1 с ПБД в реакционной массе образуется новые рутений-карбеновые комплексы. DOSY ЯМР-спектроскопией показано, что активные центры находятся на конце цепи ПБД. По данным NOESY в реакционной массе находятся циклические и линейная форма Ru-карбенового комплекса. С помощью DFT расчетов показано, что наиболее устойчивый циклический Ru-карбеновый комплексом содержит 5 звеньев бутадиена в цикле.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

### Литература

1. Dewaele, A. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, 6, 7708-7717.

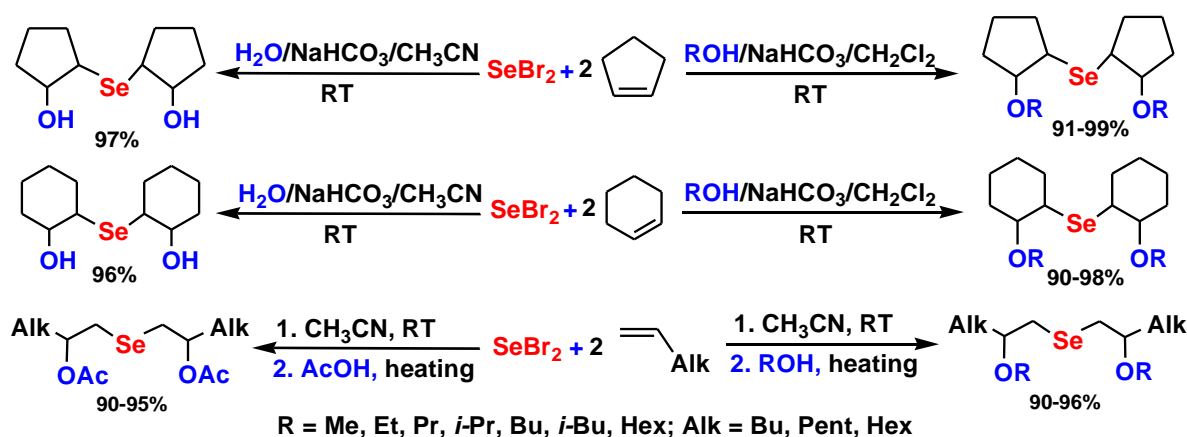
## ОДНОРЕАКТОРНЫЙ СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ОКСИХАЛЬКОГЕНИРОВАНИЯ АЛКЕНОВ ГАЛОГЕНИДАМИ СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА

М.В. Мусалов<sup>а)</sup>, А.Г. Хабибулина<sup>а)</sup>, А.А. Майлян<sup>а)</sup>, С.А. Живетьева<sup>а)</sup>, А.А. Пакеева<sup>а),б)</sup>,  
И.В. Шкурченко<sup>а),б)</sup>, М.В. Мусалова<sup>а)</sup>, М.В. Андреев<sup>а)</sup>, С.В. Амосова<sup>а)</sup>, В.А. Потапов<sup>а)</sup>

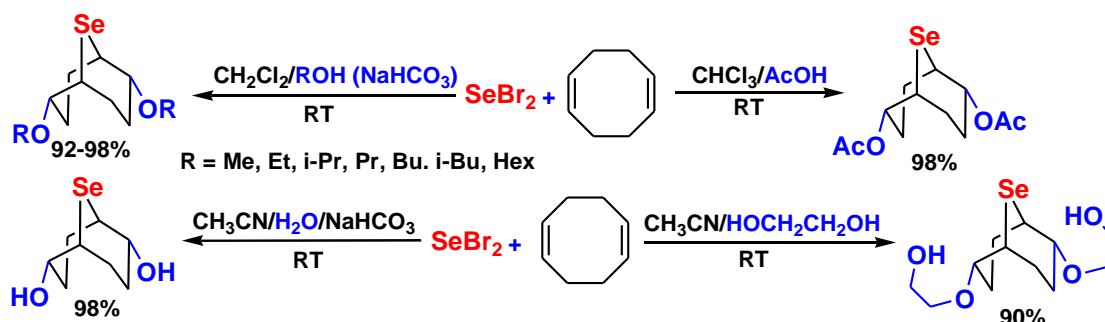
<sup>а)</sup> Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д. 1, Иркутск, 664033, Россия, e-mail: [musalov\\_maxim@irioc.irk.ru](mailto:musalov_maxim@irioc.irk.ru)

<sup>б)</sup> Иркутский государственный университет, ул. Карла Маркса, д. 1, Иркутск, 664003, Россия

Разработан комплекс одnoreакторных методов синтеза функциональных селен- и теллурурганических соединений на основе реакций оксихалькогенирования алкенов дигалогенидами селена и тетрагалогенидами теллура. Реакции оксиселенирования протекают в присутствии кислород-центрированных нуклеофильных реагентов и приводят к бисфункционализированным продуктам с выходами 90-98%.



Одnoreакторный метод трансаннулярного присоединения-бисфункционализации основан на реакциях дигалогенидов селена с цис,цис-1,5-циклооктадиеном в присутствии нуклеофилов. При проведении реакции в присутствии спиртов образуются соответствующие 2,6-диалкокси-9-селенабицикло[3.3.1]нонаны, в присутствии воды, уксусной кислоты или этиленгликоля – соответственно 2,6-дигидрокси-, 2,6-диацетокси- и 2,6-бис(2-гидроксиэтокси)-9-селенабицикло[3.3.1]нонаны.



Разработаны одnoreакторные методы оксителлурирования алкенов на основе реакций с тетрабромидом теллура в присутствии алканолов и воды с образованием 2-алкоксиалкилтелланов и 2-гидроксиалкилтелланов с высокими выходами.

## 2-БЕНЗИЛИДЕН-3-МЕТИЛ-4-НИТРО-3-ТИОЛЕН-1,1-ДИОКСИДЫ В РЕАКЦИЯХ С СЕМИКАРБАЗИДОМ

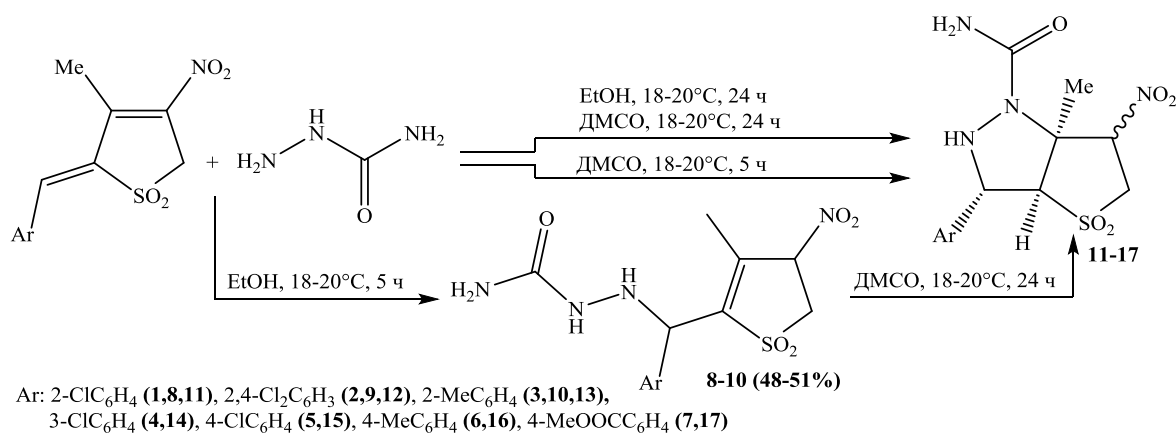
О.Ю. Озерова<sup>а</sup>, И.Е. Ефремова<sup>а</sup>, И.И. Савельев<sup>а</sup>, А.В. Серебрянникова<sup>б</sup>

<sup>а</sup> Российский государственный педагогический университет  
им. А.И. Герцена, Россия, 191186, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, д.48;  
+7 812 571 3800; e-mail: kohrgpu@yandex.ru

<sup>б</sup> Военно-медицинская академия им. С.М. Кирова МО РФ

2-Бензилиден-4-нитро-3-тиолен-1,1-диоксиды (БНТД) являются перспективными объектами для синтеза оригинальных карбоцепных и полициклических производных нитротииолен-1,1-диоксидов [1-3]. С целью выявления факторов, определяющих предпочтительный маршрут взаимодействия с *N,N*-бинуклерфилами, нами изучены закономерности реагирования разнообразно построенных БНТД **1-7** с семикарбазидом в растворе этанола и ДМСО.

Оказалось, что БНТД **4-7**, содержащие *n*- и *m*-замещенные ароматические группы, реагируют в течение суток с образованием пиразолидинонитросульфоланов **14-17** (61-64%) независимо от используемого растворителя.



В случае БНТД **1-3** с *орто*-замещенными ароматическими группами реакции протекали быстрее (~ до 5 ч), при этом в растворе ДМСО образовывались бициклы **11-13**, а в растворе этанола – *аза*-аддукты **8-10**, устойчивые в обычных условиях, а в растворе ДМСО превращаются в сульфоланопиразолидины **11-13** с выходами 61-79%. Соединения **11-17** получены в виде смеси двух диастереомеров, отличающихся ориентацией заместителей у нитрометинового атома углерода.

Проведенное исследование позволило установить влияние пространственного строения диеновой системы БНТД на результат реакции с семикарбазидом, а также наглядно продемонстрировало стимулирующую роль ДМСО в процессе формирования сульфоланопиразолидинов.

### Литература

1. Berestovitskaya V.M., Efremova I.E., Lapshina L.V., Serebryannikova A.V., Gurzhiy V.V., Abzianidze V.V. // *Mendeleev Communications*. 2015. Vol. 25. N 3. P. 191
2. Ефремова И.Е., Серебрянникова А.В., Лапшина Л.В., Гуржий В.В., Берестовицкая В.М. // *ЖОХ*. 2016. Т. 86. Вып. 3. С. 481.
3. Берестовицкая В.М., Ефремова И.Е., Серебрянникова А.В., Лапшина Л.В., Гуржий В.В. // *ХГС*. 2018. Т. 54. № 1. С. 76

## ОЦЕНКА АНТИОКСИДАНТНОГО СТАТУСА ПЛАЗМЫ КРОВИ ЗДОРОВЫХ ЖЕНЩИН И С ПАТОЛОГИЕЙ БЕРЕМЕННОСТИ

В.П. Осипова<sup>a)</sup>, М.А. Половинкина<sup>a)</sup>, К.М. Романенко<sup>b)</sup>,  
О.Г. Тишкова<sup>b)</sup>, Л.В. Дикарева<sup>b)</sup>, Н.Т. Берберова<sup>c)</sup>

<sup>a)</sup> Южный научный центр Российской академии наук, пр. Чехова 41,  
г. Ростов-на-Дону, 344006, Россия, e-mail: [osipova\\_vp@mail.ru](mailto:osipova_vp@mail.ru)

<sup>b)</sup> Астраханский государственный медицинский университет, ул. Бакинская 121,  
г. Астрахань, 414000, Россия

<sup>c)</sup> Астраханский государственный технический университет, ул. Татищева 16,  
г. Астрахань, 414025, Россия

В последние десятилетия активно изучается роль окислительного стресса в женской фертильности [1]. Наиболее актуальны работы по определению анти-/прооксидантного статуса плазмы крови женщин репродуктивного возраста с целью выявления и диагностирования на ранних стадиях различных нарушений и патологий [2]. В работе исследована возможность применения стандартных методов оценки антиоксидантной активности с целью выявления различий между группами с нормальными показателями и установленной патологией. Проведена оценка антирадикальной активности плазмы крови женщин репродуктивного возраста в норме и с патологией невынашивания беременности по отношению к стабильному 1,1-дифенил-2-пикрилгидразильному радикалу (ДФПГ-тест), катион-радикалу 2,2'-азинобис(3-этилбензтиазолин-6-сульфоновой кислоты) (ABTS<sup>+</sup>-тест), природному нитроксильному радикалу (NO<sup>•</sup>), полученному в растворе нитропруссид натрия. Также исследована супероксиддисмутазная активность (СОД) плазмы крови в отношении первичной формы активного кислорода – супероксид анион-радикала.

Установлено достоверное различие антиоксидантного статуса плазмы крови в группе с выявленной патологией относительно группы здоровых женщин во всех тест-системах. В ДФПГ-тесте отмечено снижение активности в группе с патологией на 28%, в отношении ABTS<sup>+</sup>-катион радикала и NO<sup>•</sup> на 10% и 17.5%, соответственно. Наибольшее изменение выявлено при определении активности антиоксидантного фермента первой линии защиты – СОД плазмы. В группе с патологией активность фермента снижается на 68% относительно нормальной группы. Снижение антирадикальной и СОД-протекторной активности плазмы крови подтверждают развитие окислительного стресса в организме, поэтому предлагаемые методы и полученные с их помощью параметры можно использовать в качестве биомаркеров данной патологии. Таким образом, предварительные результаты определения общего антиоксидантного статуса плазмы крови женщин репродуктивного возраста в норме и с патологией невынашивания беременности с использованием тест-систем оценки антирадикальной (ДФПГ-, ABTS, NO-тесты) и СОД-протекторной активностей свидетельствуют о возможности их применения для дальнейшего выявления пациентов с патологиями на ранних этапах.

*Работа выполнена при поддержке гранта РНФ №23-13-00201.*

### Литература

1. Zeinullahu, V. A. *Reprod. Health*, **2021**, 18(1), 207.
2. Hussain T. *Mediators Inflamm*, **2021**, 2021, 9962860.

## НОВЫЕ АЛКИНИЛФОСФОНИЕВЫЕ СОЛИ С ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫМ ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА: СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

А.В. Падерина, С.К. Петровский

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Университетский пр.26, Петергоф, Санкт-Петербург, 198504, Россия, e-mail: [a.paderina@spbu.ru](mailto:a.paderina@spbu.ru)

Молекулярный дизайн органических люминофоров для оптоэлектроники, сенсинга, биовизуализации и других задач является одной из важнейших задач современной органической химии. Фотофизические свойства таких соединений тесно связаны с их электронным строением, достаточно распространённым способом вариации которого является присоединение различных донорных и акцепторных функциональных групп к  $\pi$ -сопряжённой системе для возникновения внутримолекулярного переноса заряда.

В рамках настоящей работы был осуществлен синтез серии ацетиленов, соединенных ароматическими линкерами с фосфониевыми катионными центрами (Рис.1). Внутри полученной серии варьировались как протяжённость, так и степень конденсированности  $\pi$ -сопряжённого линкера.

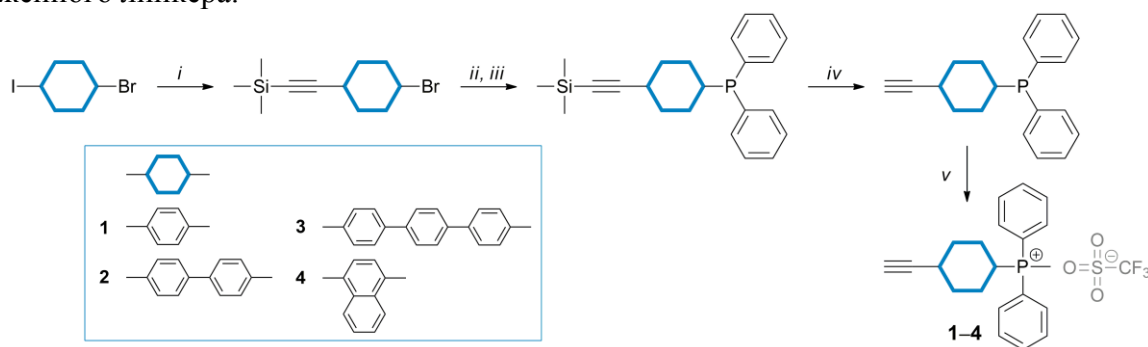


Рис.1. Синтез соединений **1–4**. Условия: (i)  $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{H}$ ,  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ , ДМФА,  $\text{NEt}_3$ ,  $50^\circ\text{C}$ , 1 час; (ii)  $n\text{BuLi}$ , ТГФ,  $-80^\circ\text{C}$ , 30 мин; (iii)  $\text{PPh}_2\text{PCl}$ ,  $-75^\circ\text{C}$ , 15 мин; к.т., ночь; (iv)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MeOH}$ ; (v)  $\text{CH}_3\text{O}_3\text{SCF}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 30 мин, к.т.

Полученные соединения обладают яркой люминесценцией в синей и ближней ультрафиолетовой области спектра. Наибольшим квантовым выходом люминесценции обладает соединение **3** ( $\Phi = 77\%$ ). Значения времён жизни возбуждённого состояния в наносекундном диапазоне и независимость интенсивности люминесценции от присутствия кислорода позволяют сделать вывод о синглетном характере эмиссии. Природа растворителя практически не влияет на фотофизические свойства, что говорит о достаточно слабом внутримолекулярном переносе заряда в этих системах.

Соединения **1–4** также были с успехом применены в качестве лигандов для синтеза люминесцентных бис-алкинильных комплексов золота(I). [1]

### Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 22-23-00287) с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ: «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Рентгено-дифракционные методы исследования», «Криогенный центр».

### Литература

1. S. Petrovskii, et al. *Inorg. Chem.* **2023**, 62, 13, 5123-5133.

## ПЕРЕРАБОТКА ТЕХНОГЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА

В.В.Тихонов<sup>а)</sup>, Ю.В. Пасечников<sup>а)</sup>, Н.В.Тихонов<sup>б)</sup>

<sup>а)</sup> *Томский политехнический университет, пр. Ленина 30, г. Томск, 634050, Россия,  
e-mail: [pasechnikov@tpu.ru](mailto:pasechnikov@tpu.ru)*

<sup>б)</sup> *Кузбасский государственный технический университет, ул. Весенняя 28, г. Кемерово, 650000,  
Россия*

Активный ил очистных сооружений – это сложнейшая органоминеральная структура из живых организмов и неорганической основы. Он порождается в процессе очистки сточных вод в количестве нескольких миллионов тонн в год и относится к отходам IV класса опасности [1]. Согласно данным, приведённым в [2], из общего количества отводимых илов в России используется не более 3%, а основная масса ила хранится в илонакопителях или захоранивается на полигонах.

Одним из наиболее распространённых способов утилизации избыточного активного ила является технологическое сжигание. Однако на пути широкого распространения данного метода встаёт излишняя обводнённость ила, который из-за высокого содержания коллоидных веществ с трудом поддается механическому обезвоживанию.

Авторы настоящей работы предлагают решить проблему утилизации ила путём применения его в качестве топлива в технологии получения аглопорита на основе золошлаковых материалов ТЭС. Смешение ила с более сухими золошлаковыми материалами снижает влажность смеси до приемлемых величин, а последующее гранулирование увеличивает технологичность смеси.

Серия проведённых в лабораторных условиях экспериментов по проведению агломерационного обжига смеси из активного ила и золошлаковых материалов ТЭС различного состава и места образования показала возможность получения аглопоритового песка путём самоподдерживающегося термического синтеза из двух вышеупомянутых техногенных материалов.

На втором этапе эксперимента золошлаковые отходы были частично (от 10 до 50%) заменены на горельник, представляющий собой техногенно-переотложенную породу, в состав которой из-за прошедших процессов пирогенного метаморфизма входят пирогенные брекчии, паралавы, порцелланиты, шлакозолы, небольшое количество несгоревшего угля и т.д. [3]. Какого-либо существенного ухудшения свойств полученного аглопорита не было отмечено.

Производство аглопорита по данной технологии экономически выгодно и экологично, так как позволяет в одной технологии утилизировать несколько техногенных материалов различных форм, состава и генезиса, которые к тому же могут быть загрязнены тяжелыми металлами и токсинами, производя при этом востребованную товарную продукцию.

### Литература

1. Горелова О.М, Титова К.Ю. Исследования по утилизации избыточного активного ила. // Ползуновский вестник. №4. Т.1. 2015. С. 114-118.
2. Ладыгин К.В., Стомпель С.И. Проблема очистных сооружений – избыточные иловые осадки. // Журнал экологических решений «Экоинж», 2019. №19. С.41-43.
3. Акулов, Н.И. Самовозгорание техногенно-переотложенных угленосных отложений Кузбасса / Н.И.. Акулов, С.А. Прокопьев, Е.С. Прокопьев // Уголь. – 2022. – №S12. – С. 53-59.

## НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ГИПЕРКООРДИНИРОВАННОГО ОЛОВА (IV) С ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА НА ОСНОВЕ САЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА: СТРУКТУРА, РЕДОКС- И ОПТОЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА

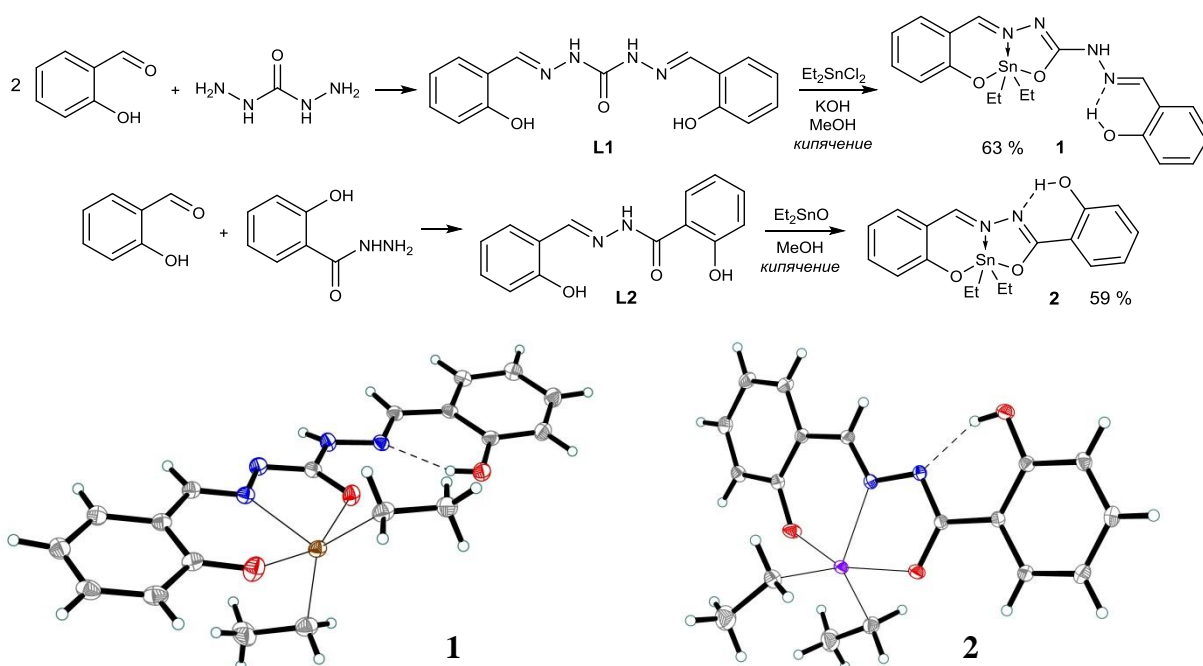
В.Ю. Прошутинская<sup>a,b)</sup>, И.В. Крылова<sup>a)</sup>,  
Л.Д. Лабущкая<sup>a,c)</sup>, М.П. Егоров<sup>a)</sup>, М.А. Сыроешкин<sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский просп., д.47,  
г. Москва, 119991, Россия, e-mail: [lasselanta13@gmail.com](mailto:lasselanta13@gmail.com)

<sup>b)</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Миусская пл. д.9 стр.6, г. Москва, 125047, Россия

<sup>c)</sup> Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова,  
ул. Трубецкая д.8 стр.2, г. Москва, 119991, Россия

Координационные производные олова с редокс-активными лигандами отличает небольшая величина зазора ВЗМО/НСМО, что придает им свойства полупроводников, позволяет флуоресцировать в видимой области и пр. В настоящее время они используются как материалы для изготовления оптоэлектронных устройств, органических светодиодов и солнечных батарей, при флуоресцентной биовизуализации и др. [1]



В настоящей работе нами были получены новые производные олова **1** и **2** с использованием лигандов **L1** и **L2** на основе салицилового альдегида. Данные соединения охарактеризованы основными методами, включая РСА, а их свойства исследованы с помощью ЦВА, УФ и флуоресцентной спектроскопии.

### Литература

1. Krylova, I. V.; Labutskaya, L. D.; Markova, M. O.; Balycheva, V. A.; Shangin, P. G.; Akyeva, A. Ya.; Golovina, V. V.; Minyaev, M. E.; Lalov, A. V.; Pechennikov, V. M.; Novikov, V. T.; Egorov, M. P.; Syroeshkin, M. A. *New J. Chem.* **2023**, 47, 11890-11902.



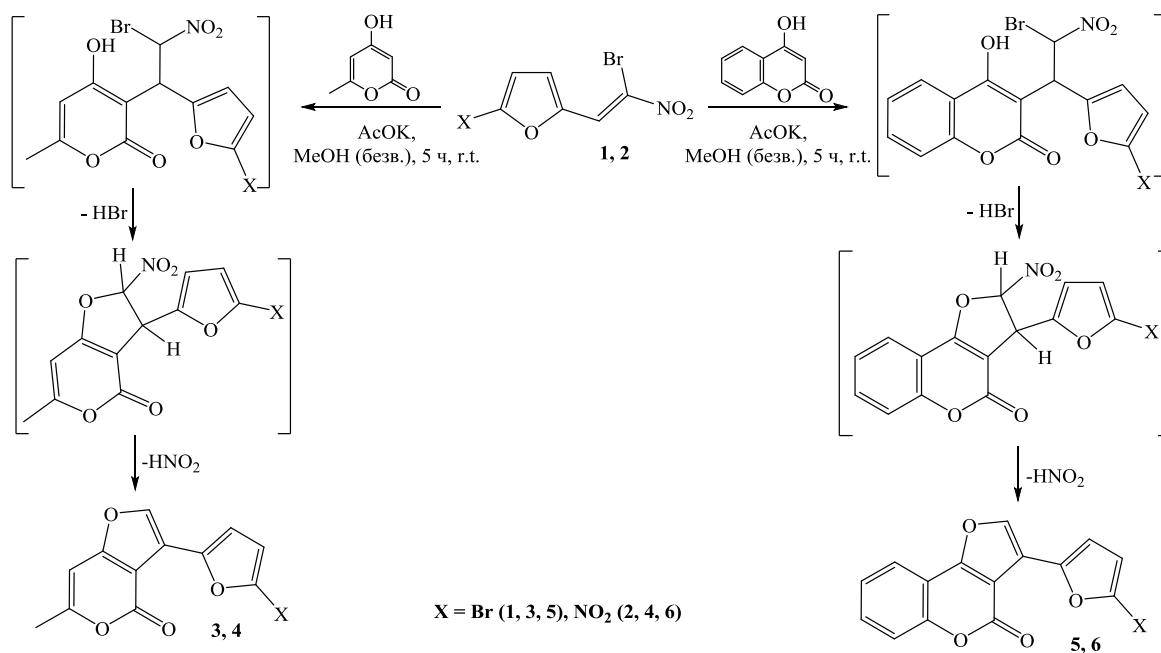
## ФУРАНСОДЕРЖАЩИЕ *гем*-БРОМНИТРОЭТЕНЫ В РЕАКЦИЯХ С ПРЕДСТАВИТЕЛЯМИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СН-КИСЛОТ

В.Д. Сергеев, О.Ю. Озерова, Р.И. Байчурин, С.В. Макаренко

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,  
наб. р. Мойки, д.48, Санкт-Петербург, 191186, Россия, e-mail: [kohrgpu@yandex.ru](mailto:kohrgpu@yandex.ru)

Высокая реакционная способность *гем*-галогеннитроэтенатов обуславливает неослабевающий интерес к химии соединений этого класса [1]. Среди них особого внимания заслуживают представители, содержащие в составе молекулы такой гетероциклический заместитель, как фуран [2, 3], который является ключевым фрагментом многих лекарственных препаратов, в частности антибактериальных средств *фурацилина* и *цефуроксима*, диуретика *фуросемида*, противоопухолевого препарата *лапатиниба*. Кроме того, непосредственно 1-бром-1-нитро-2-(5-бромфуран-2-ил)этен (*Furvina*<sup>®</sup>) применяется для лечения дерматологических инфекций.

Нами изучено взаимодействие 1-бром-1-нитро-2-(5-бром-, 5-нитрофуран-2-ил)этенатов **1**, **2** с представителями гетероциклических СН-кислот: 4-гидроксикумарином и 4-гидрокси-6-метилпиран-2-оном.



Реакции успешно протекают в среде безводного метанола в присутствии ацетата калия при комнатной температуре в течение 5 часов (контроль ТСХ). В результате получают оригинальные фурансодержащие фуранопираноны и фуранохроменоны **3-6** с выходами до 75%, представляющие собой твёрдые высокоплавкие кристаллические вещества.

Строение всех синтезированных соединений подтверждено данными комплекса физико-химических методов исследования (ИК, УФ и ЯМР спектроскопии).

### Литература

- Gomonov, K.A., Pilipenko, I.A. Chem. Heterocycl. Compd. **2023**, 59, С. 1-4.
- Ganesh, M., Namboothiri, I.N.N. Tetrahedron. **2007**, 63, 11973-11983.
- Tuan, D.T., Tung, D.T., Langer, P. Synlett. **2006**, 17, 2812-2814.

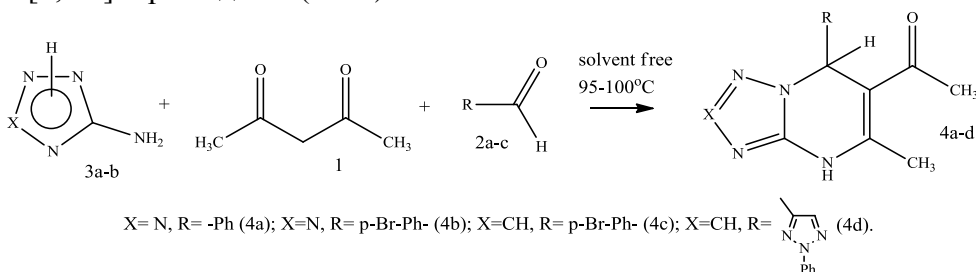
## СИНТЕЗ БИ- И ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИМИДИНА

Т.В.Сокольникова

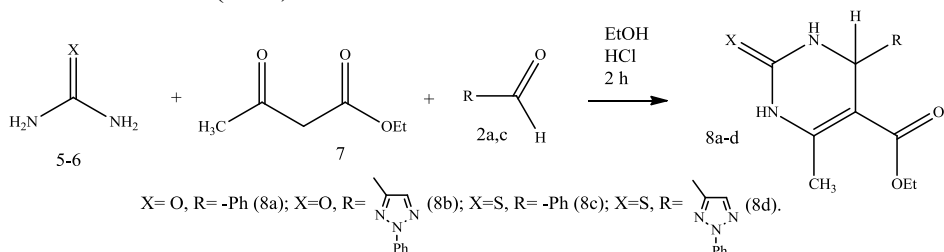
*Иркутский государственный университет,  
ул. Карла Маркса, 1, Иркутск 664003, Россия; e-mail: [t.golobokova@rambler.ru](mailto:t.golobokova@rambler.ru)*

На основе модификаций реакции Биджинелли синтезированы и идентифицированы разнообразные би- и полициклические производные пириимидина (в том числе и конденсированного ряда), в структуре которых присутствуют различные по природе аза- и карбоциклические фрагменты.

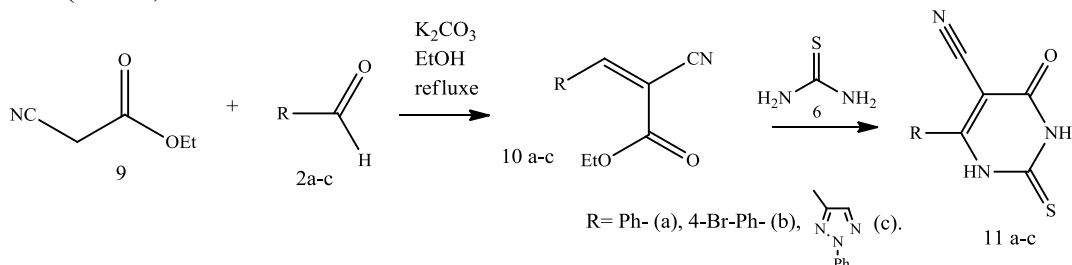
В результате конденсации ацетилаcetона (1), ароматических (2a-b) и гетероароматического (2c) альдегидов с C-аминоазолами (3a-b) в условиях отсутствия растворителя и катализатора при 95-100°C были синтезированы 7-арил(гетарил)-замещенные 4,7-дигидротетразоло[1,5-a]- и 1,2,4-триазоло[1,5-a]пириимидины (4 a-d):



В ходе однореакторной реакции конденсации мочевины (5) или тиомочевины (6), этилацетоacetата (7) и ароматического (2a) или гетероароматического (2c) альдегидов были получены 5-функционально-замещенные 3,4-дигидропириимидин-2-оны (8a-b) и 3,4-дигидропириимидин-2-тионы (8c-d):



Последовательной цепочкой превращений, которая включает в себе конденсацию Кнёвенагеля с последующей межмолекулярной циклизацией полученных этил α-цианоциннаматов (10 a-c) с тиомочевиной (6) синтезированы 6-замещенные 4-оксо-2-тиооксопириимидины (11 a-c):



Состав и строение синтезированных соединений доказаны методами ЯМР и ИК спектроскопии и подтверждены данными элементного анализа.

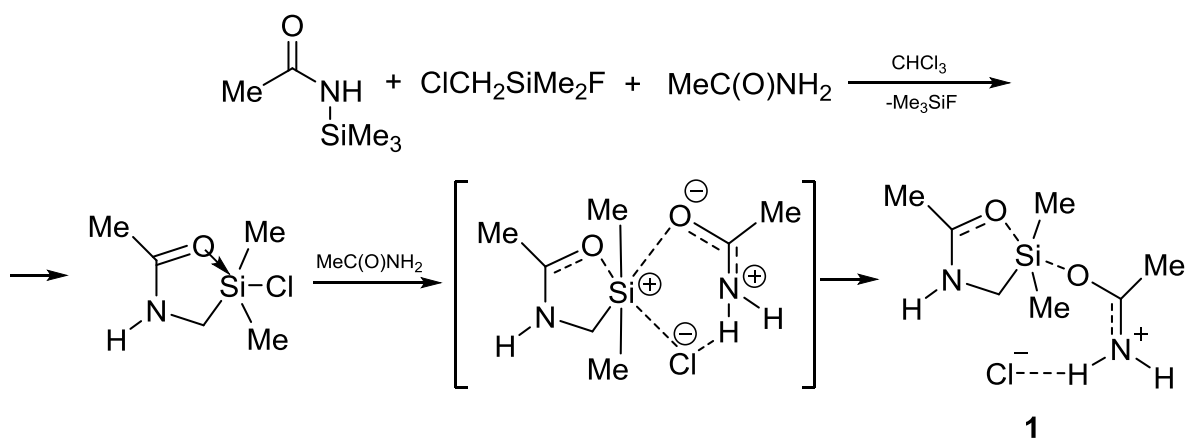
Исследование выполнено в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности Минобрнауки России (FZZE-2023-0006).

## ГИДРОХЛОРИД (O-Si) ХЕЛАТНОГО N-[ДИМЕТИЛ(АЦЕТИМИДАТО)СИЛИЛМЕТИЛ]АЦЕТАМИДА

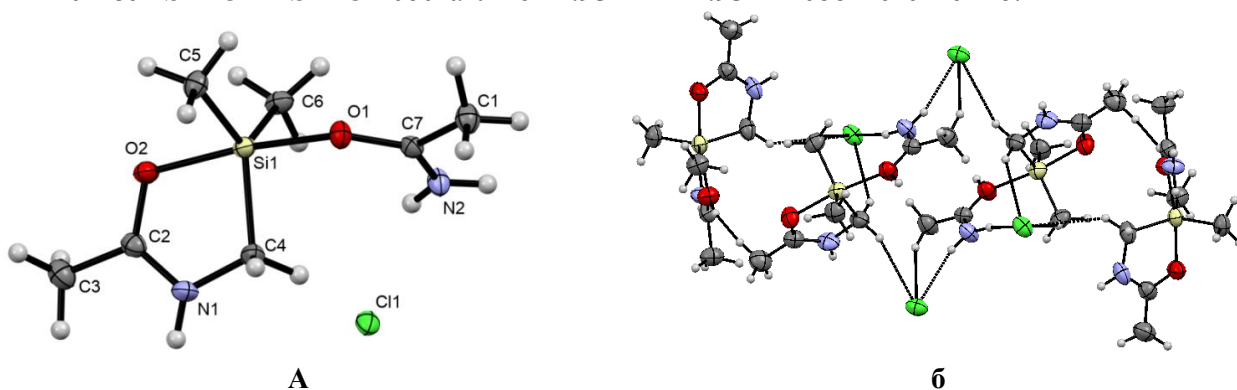
А.С. Солдатенко, И.В. Стерхова, Н.Ф. Лазарева

*Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1, Иркутск,  
664033, Россия, e-mail: soldatenko@irioch.irk.ru*

Пересилилирование *N*-(триметилсилил)ацетамида хлорметил(диметил)фторсиланом в присутствии ацетамида приводит к образованию гидрохлорида (O-Si) хелатного *N*-[диметил(ацетимидаато)силилметил]ацетамида **1**. Реакция протекает в среде хлороформа при комнатной температуре. На первой стадии образуется (O-Si) хелатный *N*-[диметил(хлор)силилметил]ацетамид, его взаимодействие с ацетамидом приводит к образованию соединения **1**. По-видимому, ацетамид  $\text{MeC(O)NH}_2$  реагирует в имидатной форме  $\text{НОС(Me)=NH}$ , образование которой катализируют следы  $\text{HCl}$  [1, 2].



Строение соединения **1** подтверждено методами ИК-, ЯМР спектроскопии и РСА (Рис. 1). Длины связей Si1-O2 и Si1-O1 составляют 1.932 Å и 1.931 Å соответственно.



**Рисунок 1.** Молекулярная (а) и кристаллическая (б) структура соединения **1**.

*Результаты этой работы получены с использованием аналитического оборудования Байкальского центра коллективного пользования СО РАН.*

### Литература

1. Perrin, C. L. *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 8, 268–275.
2. Perrin, C. L., Johnston, E. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 16, 4697-4703.

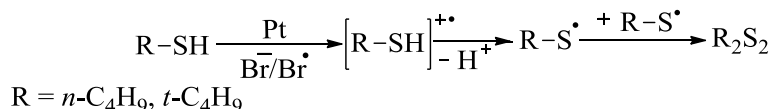
## РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ИЗОМЕРНЫХ ДИБУТИЛДИСУЛЬФИДОВ ОКИСЛЕНИЕМ ТИОЛОВ В ПРИСУТСТВИИ БРОМИДА ТЕТРА(*n*-БУТИЛ)АММОНИЯ

А.А. Тишков, Е.В. Шинкарь, Н.Т. Берберова

ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет», ул. Татищева, д.16,  
г. Астрахань, Россия, e-mail: [shura.tishkov.2000@mail.ru](mailto:shura.tishkov.2000@mail.ru)

В последнее время электрохимические способы получения диалкилдисульфидов ( $R_2S_2$ ) являются экологически безопасной альтернативой химическим методам окисления алкантиолов (RSH), так как в качестве окислителя применяют «чистый» реагент - электрон. Прямое анодное окисление RSH отличается более высокими энергозатратами по сравнению с непрямой электросинтезом симметричных  $R_2S_2$  [1]. Формирование S-S связи с помощью опосредованного механизма переноса электронов при использовании медиатора – бромида тетра(*n*-бутил)аммония – уменьшает энергетический барьер реакции [2].

Редокс-пара  $Br^-/Br^\cdot$  оказалась эффективной для проведения непрямого электросинтеза  $R_2S_2$  на основе изомерных бутантиолов ввиду лёгкой регенерации на Pt и снижении анодного перенапряжения на 0,9 В:



Реакции окисления RSH ( $R=n-C_4H_9, t-C_4H_9$ ) до  $R_2S_2$  проводили в смеси  $CH_3CN$  с ионными жидкостями: [1-*n*-Bu-4-MePy]BF<sub>4</sub> (**I**), [1-Me-3-*n*-OcIm]BF<sub>4</sub> (**II**) (табл.).

**Таблица** – Результаты проведения электросинтеза дибутилдисульфидов на основе изомерных бутантиолов (объёмное соотношение  $CH_3CN:I(II) = 3:1$ , 25 °С, 90 мин,  $E_{эд} = 1$  В)

RSH	Смесь растворителей	$\eta$ ( $R_2S_2$ ), %	K(RSH),%	S, %
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> SH	CH <sub>3</sub> CN + <b>I</b>	30,8	23,1	15,7
<i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> SH	CH <sub>3</sub> CN + <b>I</b>	54,3	34,8	27,7
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> SH	CH <sub>3</sub> CN + <b>II</b>	41,2	29,4	21,0
<i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> SH	CH <sub>3</sub> CN + <b>II</b>	64,7	41,2	33,0

Примечание:  $\eta$  – выход продуктов окисления RSH; K – конверсия исходных бутантиолов;  
S – селективность реакции по  $R_2S_2$ .

Выход ди(*t*-бутил)дисульфида выше, чем ди(*n*-бутил)дисульфида, что свидетельствует о более высокой реакционной способности бутантиола разветвленного строения и стабильности соответствующего радикала. Выход тиолов зависит от природы катиона ионной жидкости и, в случае смеси ( $CH_3CN + II$ ) данный параметр наибольшим, что определяется различной величиной электропроводности **I**, **II**. Степень регенерации медиатора варьировалась в диапазоне 82÷86 %.

Таким образом, разработан удобный и энергосберегающий электрохимический метод получения дибутилдисульфидов при использовании медиатора и ионной жидкости, позволившей исключить присутствие фонового электролита.

### Литература

1. Francke, R. [et al.]. *ChemElectroChem*. **2019**, 6, 4065-4066.
2. Kitada, S. [et al.]. *Org. Let.* **2012**, 23(14), 5960-5963.

Работа выполнена при поддержке РНФ (№ гранта 23-13-00201)

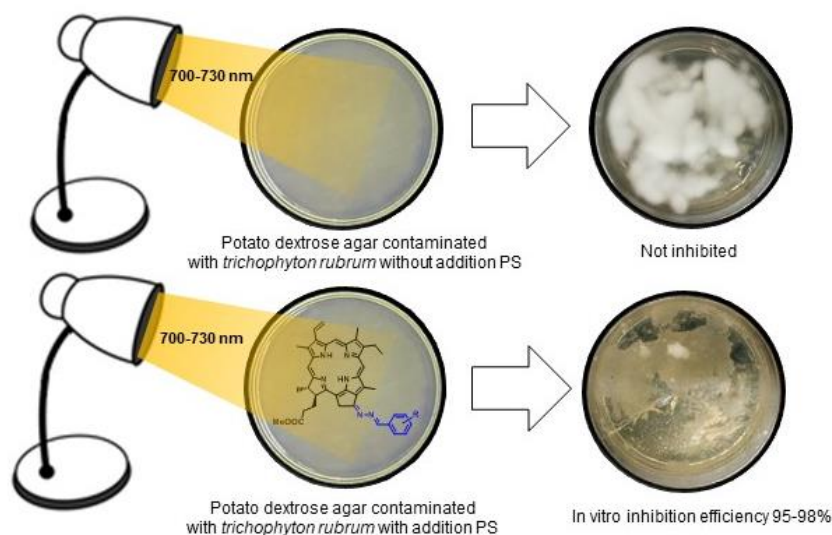
## ANTIFUNGAL ACTIVITY OF CHLOROPHYLL A DERIVATIVES AGAINST *TRICHOPHYTON RUBRUM*

A.S. Toms and E.S. Belyaev

*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Science,  
Leninsky prospect, 31 bld. 4, Russia, Moscow, 119071  
e-mail: [cronse@yandex.ru](mailto:cronse@yandex.ru)*

Today, the growing resistance of various types of pathogenic fungi to antifungal drugs is a serious problem on a global scale. The problem of resistance can be solved through the use of photodynamic therapy (PDT), which is well known in oncological practice. The principle of action is based on irradiation with light of a given wavelength of photosensitizer (PS) selectively accumulating in pathological cells. Under the action of such irradiation, intracellular triplet oxygen in the presence of PS goes into reactive singlet state, which leads to irreversible consequences: membrane destruction and cell death.

We have recently demonstrated a simple way for carbonyl group modification of pheophorbides [1-2]. In this work, we proposed the synthesis of a new chlorin photosensitizer containing an azine fragment, which potentially imparted antiproliferative properties to the molecule. The compound obtained by two-step synthesis was incorporated into a gel base and tested *in vitro* for its antifungal activity on *Trichophyton rubrum* strain. Virtually complete inhibition of test culture growth was achieved by irradiating the colony on agar for 10 min (power 10 W, wavelength 713 nm). It should be noted that no growth inhibition was observed under the same irradiation regime in the absence of PS (fig.1). This approach does not cause resistance in *Trichophyton rubrum*, *Microsporium*, *Epidermophyton* and can be used in the treatment of such diseases as onychomycosis, microsporium, trichophytosis.



**Figure 1.** Antifungal activity of azine chlorin against *trichophyton rubrum*

### References

1. E.S. Belyaev, et al, *Dyes and Pigments*, **2021**, 191, 109354.
2. I.S. Lonin, et al, *Macroheterocycles*, **2017**, 10, (4-5), 474-479.

*This work was supported by President Grant for Government Support of Young Russian Scientist (No. MK-586.2022.1.3.)*

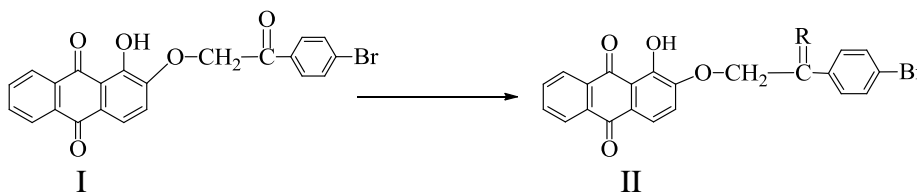
## АНТРАХИНОНСОДЕРЖАЩИЕ ГИБРИДНЫЕ МОЛЕКУЛЫ: ДИЗАЙН, СИНТЕЗ, СТРУКТУРА

Т.В. Харламова

АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова», ул. Ш. Уалиханова, 106,  
г. Алматы, 050010, Республика Казахстан, e-mail: [kharlamovtv@mail.ru](mailto:kharlamovtv@mail.ru)

Молекулярный антрахиноновый каркас входят в большое семейство природных [1] и синтетических соединений [2] обладающих разносторонней биологической активностью, поэтому поиск новых синтетических путей получения производных антрахинона представляет значительный интерес. Одним из популярных направлений является поиск "гибридных лекарственных средств" [3], которые сочетают в одной молекуле фармакофорные фрагменты с различным терапевтическим профилем, что может отражаться на действии препарата, снижении побочных эффектов или расширении спектра его применения. В связи с этим целью исследования является получение «гибридных молекул», содержащих в структуре антрахиноновый каркас.

С этой целью на основе ализарина (1,2-дигидрокси-9,10-антрахинон) было синтезировано бромфенацильное производное по  $\beta$ -гидроксильной группе (I), что подтверждено в ИК-спектре отсутствием полосы валентных колебаний ОН-группы и наличием дополнительной полосы валентных колебаний С=О группы введенного заместителя при  $1702\text{ см}^{-1}$  (С=Озам). В спектре ПМР наблюдается отсутствие сигнала протона  $\beta$ -ОН и идентифицируются ароматические протоны введенного заместителя. Полученное соединение (I) представляет собой полифункциональную молекулу, содержащую неравноценные в химическом плане карбонильные группы, что было использовано для вторичной модификации его структуры. Производные никотиновой и изоникотиновой кислоты представляют группу фармакофорных фрагментов, которые можно использовать в синтезе различных биологически активных соединений. Используя реакционную способность С=О группы введенного заместителя проведены синтезы с гидразидом никотиновой и изоникотиновой кислоты. Полученные продукты (II) являются кристаллическими веществами и представляют структуры содержащие в своем составе две фармакофорные единицы-антрахиноновую систему и фрагмент никотиновой и изоникотиновой кислоты.



Литература

1. Thomson R.H. Naturally Occurring Quinones III, Chapman and Hall, New York, 1987, pp. 345-526.
2. Горелик М.В. Химия антрахинона и его производных. Москва, 1983, 295 с.
3. Meunier B. *Acc Chem Res.* **2007**, 41 (1), 69-77.

*Работа выполнена при финансовой поддержке КН МОН РК по программе ПЦФ по теме: «Инновационные методы синтеза и технологии получения функциональных неорганических и органических веществ и материалов из природного и техногенного сырья» (2023-2024 гг) (BR 18574042).*

## КОРРЕЛЯЦИЯ «СТРУКТУРА-АНТИБАКТЕРИАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ» В РЯДУ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АНТРАХИНОНА

Т.В. Харламова

АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова», ул. Ш. Уалиханова, 106,  
г. Алматы, 050010, Республика Казахстан, e-mail: [kharlamovav@mail.ru](mailto:kharlamovav@mail.ru)

Конструирование новых соединений обладающих биоактивностью является актуальной задачей органической и медицинской химии. Антрахиноны представляют многочисленную группу природных и синтетических соединений, обладающих разнообразной фармакологической активностью. Согласно литературным данным, имеются сведения об антибактериальных, противогрибковых, противовирусных, антиоксидантных, противоопухолевых, противовоспалительных, цитотоксических свойствах [1,2]. В работе проанализирована корреляция «структура-антибактериальная активность» в ряду полифункциональных производных, синтезированных на основе аналога природного производного антрахинона - 1,2-дигидроксиантрахинона (ализарин), который встречается в природе в растениях семейства *Rubia* [3]. Антрахиноновая система представляет уникальный каркас для химической модификации и синтеза новых производных, а молекулы, содержащие бромфенацильный фрагмент могут служить промежуточными продуктами и быть модифицированы в более сложные структуры. Используя реакционную способность гидроксильных групп антрахиноновой системы первичной модификацией синтезировано бромфенацильное производное ализарина, а вторичной модификацией его структуры по  $\alpha$ -ОН получены различные фторбензоаты и проведено исследование их антибактериальной активности относительно *Staphylococcus aureus* ATCC 6538-P, *Bacillus subtilis* ATCC 6633, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 2785 методом диффузии в агар. Установлено, что тестируемые соединения в разной степени проявляют антибактериальную активность. Так, введение бромфенацильного заместителя способствует проявлению активности относительно *Staphylococcus aureus* ATCC 6538-P, *Bacillus subtilis* ATCC 6633, *Escherichia coli* ATCC 25922, причем наибольший эффект наблюдается по отношению *Staphylococcus aureus* ATCC 6538-P. Для фторбензоатов наблюдается трансформация активности, и наибольшая активность выявлена на штамме *Escherichia coli* ATCC 25922, причем более активным производным является соединение содержащие п-фторбензоильный фрагмент. Следует отметить, что все тестируемые соединения не показали активность относительно *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 2785.

### Литература

1. Singh R., Geetanjali, Chauhan S.M. 9,10-Anthraquinones and other biologically active compounds from the genus *Rubia*. *Chem Biodivers.* 2004, 1(9), 1241-1264. doi: 10.1002/cbdv.200490088.
2. Xu K., Wang P., Wang L., Liu C., Xu S., Cheng Y., Wang Y., Li Q., Lei H. Quinone derivatives from the genus *Rubia* and their bioactivities. *Chem Biodivers.*, 2014, 11(3), 341-63. DOI: 10.1002/cbdv.201200173.
3. Thomson R.H. *Naturally Occurring Quinones III*, Chapman and Hall, New York, 1987, pp. 345-526.

Работа выполнена при финансовой поддержке КН МОН РК по программе ПЦФ по теме: «Инновационные методы синтеза и технологии получения функциональных неорганических и органических веществ и материалов из природного и техногенного сырья» (2023-2024гг) (BR 18574042).

## N-ФЕНИЛ-1-(ФЕНИЛСУЛЬФОНИЛ)-1H-1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-АМИН КАК НОВЫЙ КЛАСС НЕНУКЛЕОЗИДНЫХ ИНГИБИТОРОВ ОБРАТНОЙ ТРАНСКРИПТАЗЫ ВИЧ-1

А.М. Цедилин, В.А. Макаров

Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии» РАН,  
Ленинский проспект д.33 стр. 2, Москва, 119071, Россия, e-mail: [a.tsedilin@fbras.ru](mailto:a.tsedilin@fbras.ru)

Высокоактивная антиретровирусная терапия (ВААРТ) произвела настоящую революцию в лечении вируса иммунодефицита человека (ВИЧ), превратив его из неизлечимого в потенциально хроническое заболевание, хотя у некоторых пациентов могут развиваться тяжелые сопутствующие заболевания [1]. К ним относятся неврологические осложнения, такие как ВИЧ-ассоциированные нейрокогнитивные расстройства, при которых возникают симптомы нарушения когнитивных и/или двигательных функций [2].

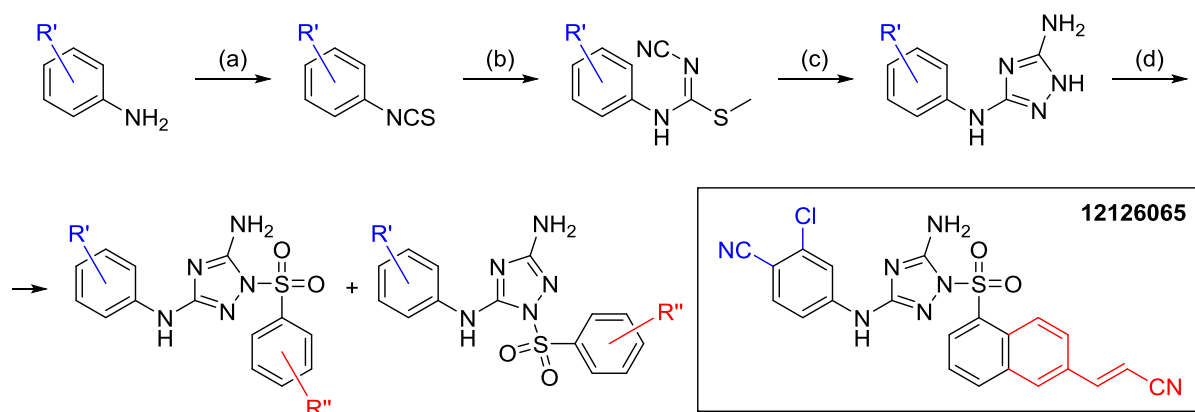


Рисунок 1 Общая схема синтеза и структура 12126065.

(a) диметилтиокарбамоил хлорид, толуол; (b), EtONa, EtOH, NH<sub>2</sub>CN, MeI, кипячение; (c) гидразин-гидрат, EtOH, кипячение; (d) R''PhSO<sub>2</sub>Cl, ТГФ, Et<sub>3</sub>N.

Мы описываем открытие, синтез и оценку нового класса N-фенил-1-(фенилсульфонил)-1H-1,2,4-триазол-3-аминовых ненуклеозидных ингибиторов обратной транскриптазы ВИЧ-1 (рис. 1), направленных на предотвращение нейрокогнитивных расстройств. Наиболее перспективное соединение **12126065** проявляет активность против дикого типа ВИЧ-1 в клетках TZM (EC<sub>50</sub> = 0,24 нМ) при низкой цитотоксичности *in vitro* (CC<sub>50</sub> = 4,8 мкМ), а также сохраняет активность против клинически значимых мутантов ВИЧ. **12126065** также демонстрирует отсутствие острой и подострой токсичности *in vivo*, хорошее проникновение в мозг *in vivo* при минимальной нейротоксичности в нейронах мыши до 10 мкМ, при этом 50%-ная концентрация токсичности (TC<sub>50</sub>) составляет >100 мкМ, что значительно ниже EC<sub>50</sub>.

### Литература

1. Murphy, E.L. *Ann. Intern. Med.* **2001**, *135*, 17-26.
2. Sanmarti, M. *J. Mol. Psychiatry* **2014**, *2*, 2.



## СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА РАСТВОРИМЫХ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИЭФИРИМИДОВ

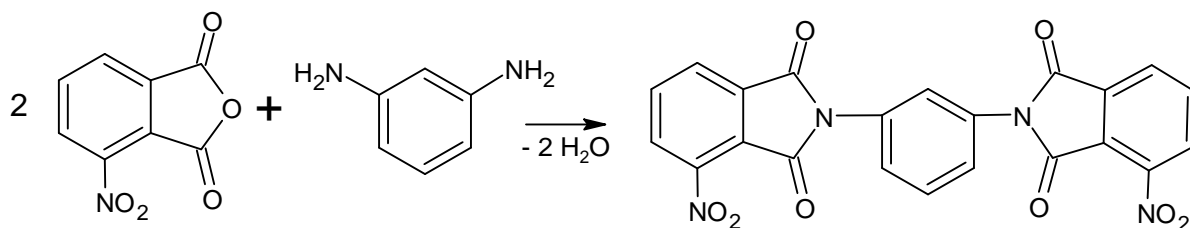
А.А. Чайка, Е.В. Рудякова, Г.В. Боженков, В.В. Баяндин, Н.С. Шаглаева

Иркутский национальный исследовательский технический университет, ул. Лермонтова, д.83,  
Иркутск, 664074, Россия, e-mail: [caa@ex.istu.edu](mailto:caa@ex.istu.edu)

Полиэфиримиды (ПЭИ) представляют собой класс конструкционных полимеров с наиболее удачным сочетанием таких важных для практического применения свойств, как высокие тепло- и термостойкость, прочность при разрыве и модуль упругости, хорошие диэлектрические свойства, высокую химическую и радиационную стойкость. Существует несколько синтетических подходов к получению ПЭИ. Основная реакция во всех случаях – образование диарилового эфира путем реакции нуклеофильного ароматического замещения. Экономическая доступность соответствующих нитрозамещенных фталевых производных и высокие скорости отщепления (удаления) нитрогрупп с помощью арилоксидных ионов позволили получать коммерчески доступные полимеры [1].

При синтезе ПЭИ реакцией полинитрозамещения на первой стадии получают бисфталимид 3-нитрофталевой кислоты взаимодействием 3-нитрофталевого ангидрида с м-фенилендиамином. На второй стадии образовавшийся бифункциональный мономер вступает в реакцию с Na (К) солью 4,4'-дигидроксидифенилпропана.

В данной работе изучена реакция 3-нитрофталевого ангидрида с м-фенилендиамином в среде ледяной уксусной кислоты.



Целевой бифункциональный мономер образуется с выходом 38,9 % от теоретического. В качестве побочных продуктов образуются N-[3-(4-нитро-1,3-диоксоиндол-2-ил)фенил]ацетамид (выход 18,6 %), N-фенилацетамид (выход 18,6 %), а также 3-нитрофталевая кислота с выходом 22,8 %. Образование 3-нитрофталевой кислоты обусловлено гидролизом ангидрида в реакционной смеси за счет воды, выделяющейся в результате образования бисфталимида. Присутствие N-[3-(4-нитро-1,3-диоксоиндол-2-ил)фенил]ацетамида и N-фенилацетамида объясняется взаимодействием м-фенилендиамина с уксусной кислотой.

Таким образом, использование в качестве растворителя ледяной уксусной кислоты в реакции 3-нитрофталевого ангидрида с м-фенилендиамином приводит к получению целевого бифункционального мономера с низким выходом и сопровождается образованием достаточного большого количества побочных продуктов. Это означает, что ледяная уксусная кислота является неподходящим растворителем для промышленного производства ПЭИ.

### Литература

1. Ж.И. Курданова, К.Т. Шахмурзова, А.А. Жанситов, А.Э. Байказиев, К.Х. Теунова, С.Ю. Хаширова. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. **2019**, 62(6), 4-14.

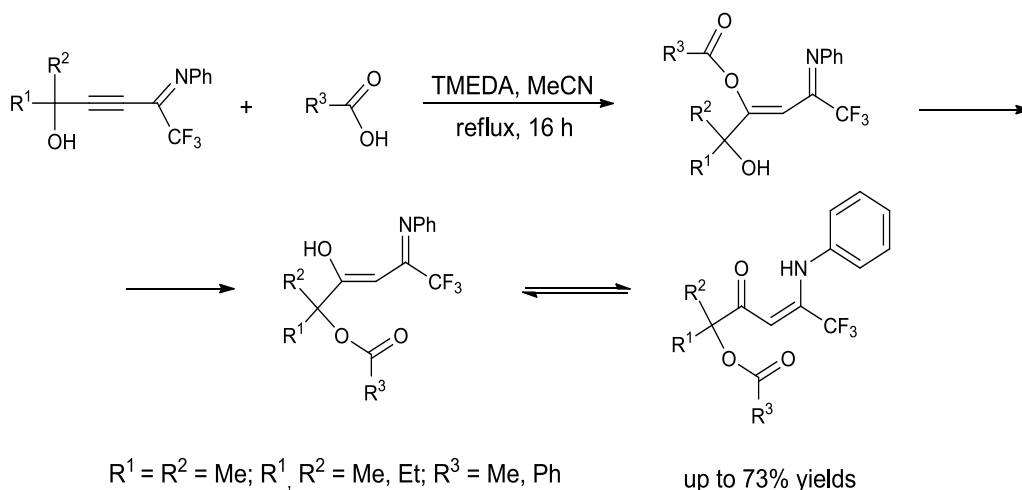
## РЕАКЦИИ $\text{CF}_3$ -ИМИНОПРОПАГИЛОВЫХ СПИРТОВ С КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ В ПРИСУТСТВИИ ОСНОВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Р.С. Шульгин, О.А. Шемякина

Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1, Иркутск,  
664033, Россия, e-mail: [shulgin@irioch.irk.ru](mailto:shulgin@irioch.irk.ru)

Синтетическое использование полифункциональных электронодефицитных  $\text{CF}_3$ -ацетиленов как строительных блоков открывает возможность селективного введения фторсодержащих групп в целевые молекулы органических соединений. Наличие двух неэквивалентных электрофильных центров и гидроксильной группы в  $\text{CF}_3$ -иминопропагиловых спиртах, выполняющей роль внутреннего нуклеофила, в структуре данных ацетиленов определяет их химический потенциал в процессах гетероциклизации под действием различных нуклеофилов.

В данной работе мы изучали реакцию  $\text{CF}_3$ -иминопропагиловых спиртов с карбоновыми кислотами в присутствии органических оснований. Результаты исследований показали, что реакция между  $\text{CF}_3$ -иминопропагиловыми спиртами и карбоновыми кислотами приводит к образованию аминокенона:



Подобные соединения из-за их уникальной функциональности склонны к широкому спектру реакций и применений, что делает их очень полезными в качестве синтетических промежуточных продуктов, а также потенциально активных молекул-мишеней [1]. Также они потенциально могут применяться в качестве противосудорожных средств и модуляторов Р-гликопротеина (Pgp) [2].

### Литература

1. Negri G., Kascheres C., Kascheres A. J. J. Heterocycl. Chem. **2004**, *41*, 461-491;
2. Niphakis M. J., Turunen B. I., Georg G. I. J. Org. Chem. **2010**, *75*, 6793-6805.

## ОРГАНОМЕТАЛЛОКСАНАЛЮМОКСАНЫ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПИРОЛИЗ

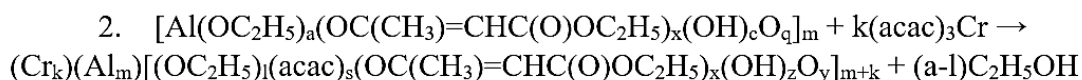
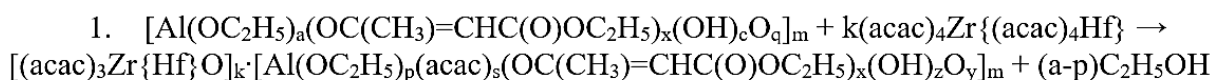
Г.И. Щербакова<sup>a)</sup>, А.С. Похоренко<sup>a)</sup>, Н.С. Кривцова<sup>a)</sup>, М.С. Варфоломеев<sup>b,a)</sup>, Т.Л. Апухтина<sup>a)</sup>,  
А.И. Драчев<sup>a)</sup>, Ю.Б. Лебедь<sup>c,a)</sup>, П.А. Стороженко<sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> ГНЦ РФ АО Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений; шоссе Энтузиастов, д.38, Москва, 105118, Россия, e-mail: [galina7479@mail.ru](mailto:galina7479@mail.ru)

<sup>b)</sup> Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет); Волоколамское шоссе, д.4, Москва, 125080, Россия

<sup>c)</sup> Институт ядерных исследований РАН, Москва, В-312, проспект 60-летия Октября, 7а, Москва, 117312, Россия

Органометаллоксаналюмоксаны синтезированы соконденсацией олигомерного этилацетоацетатэтоксигидроксиалюмоксана и ацетилацетонатов циркония, гафния или хрома в органических растворителях (толуол, спирт) по схемам 1, 2:



Первоначально взаимодействие органоалюмоксана с  $(acac)_4Zr\{(acac)_4Hf\}$  (схема 1) протекает по гидроксильным группам при Al с образованием связей Al–O–Zr {Al–O–Hf}, при этом образующийся ацетилацетон частично замещает этокси- группы при Al. Синтезированные органоцирконий(гафний)оксаналюмоксаны растворимы в органических растворителях и могут обладать волокнообразующими свойствами.

Вероятно, что с  $(acac)_3Cr$  реакция протекает иначе (схема 2). Известно, что хром может заменять алюминий в  $(acac)_3Al$  с образованием  $Al_{0.916}Cr_{0.084}(acac)_3$  [1]. Мы предположили, что хром может встраиваться в молекулярную структуру органоалюмоксанов, не нарушая их пространственную конфигурацию [2].

Органохромоксаналюмоксаны тоже растворяются в органических растворителях, однако, также как и исходные органоалюмоксаны, волокнообразующими свойствами не обладают.

Методом СЭМ установлено, что пиролиз органометаллоксаналюмоксанов при 1500°C приводит к образованию микрокристаллических керамических порошков корундового состава, модифицированных оксидами тугоплавких металлов.

Дифрактометрически показано, что в результате пиролиза при 1500°C органоцирконий(гафний)оксаналюмоксанов образуется керамика, состоящая из двух кристаллических фаз: основная  $\alpha-Al_2O_3$ , вторая  $t-ZrO_2$  или  $m-HfO_2$ .

Пиролиз органохромоксаналюмоксана при 1500°C приводит к образованию хромсодержащего корунда  $\alpha-(Al_{2-x}Cr_xO_3)$ , что подтверждается данными СЭМ и рентгенофлуоресцентным анализом.

### Литература

1. Fahlman, B. D., Bott S. G., Barron A. R. *J Chem Crystallogr.* **2000**, 30(1), 65-67.
2. Щербакова Г. И., Шаухин М. К., Кирилин А. Д., Стороженко П. А. *Изв. АН Сер. хим.* **2021**, 70(7), 1275-1280.

## **СИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ РАЗЛИЧНЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ, И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ И ПАТОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ЖИВЫХ ОРГАНИЗМОВ**

В.М.Фарзалиев

*Институт химии присадок им. академика А.М.Кулиева  
Министерства науки и образования Азербайджанской Республики, г.Баку*

Устойчивость к окислению является одним из важнейших эксплуатационных свойств горюче-смазочных материалов, поскольку протекание многих нежелательных явлений в процессе работы машин и механизмов связано с образованием различного характера продуктов окисления. Поэтому создание высокоэффективных антиоксидантов является одной из актуальных проблем химии присадок.

Одним из требований, предъявляемых к качеству современных и перспективных смазочных масел, является низкое содержание металлов, поскольку в процессе работы масла в двигателе металлосодержащие соединения образуют зольные отложения. Кроме того, применение в современных моторных маслах в качестве антиоксиданта дитиофосфата цинка считается нежелательным, поскольку содержащийся в нем фосфор отравляет катализаторы дожигания выхлопных газов. В связи с изложенным особого внимания заслуживают исследования по созданию высокоэффективных беззольных антиоксидантов, не содержащих фосфора.

Как известно, окисление углеводородов является радикально-цепным вырожденно-разветвленным процессом. Для ингибирования этого процесса необходимо ввести такие соединения, которые быстро реагировали бы с образующимися радикалами ( $R\cdot$  или  $RO_2$ ) или же разрушали гидропероксиды ( $ROOH$ ) без генерирования свободных радикалов.

Поскольку антиокислительные свойства присадок связаны с наличием в их составе определенных функциональных групп, несомненный научный интерес представляют исследования по синтезу и изучению механизма антиокислительного действия органических соединений, содержащих в молекуле две и более функциональные группы, позволяющие сочетать в одном соединении полезные свойства антиоксидантов различного типа.

На основании изложенного нами были проведены исследования по синтезу, изучению механизма действия, а также связи между структурой и эффективностью антиокислительного действия серосодержащих полифункциональных антиоксидантов.

При выборе серосодержащих полифункциональных антиоксидантов исходили из того, чтобы сочетать в молекуле соединения свойства двух типов антиоксидантов: антиоксиданта, эффективно обрывающего цепи окисления по реакции с пероксидными радикалами, и антиоксиданта, разлагающего гидропероксиды. Как известно, к первому типу антиоксидантов относятся, в основном, фенолы и ароматические амины, а ко второму типу – сульфиды. Поэтому синтезировали и исследовали соединения, содержащие в молекуле сульфидный атом серы в сочетании с фенольным фрагментом – фенолсульфиды, ароматическим амином – аминсульфиды, фенольным фрагментом и ароматическим амином – аминофенолсульфиды, а также другие N, S, O – содержания органические соединения.

Механизм антиокислительного действия синтезированных антиоксидантов изучен с применением широко известного кинетического метода, сущность которого заключается в исследовании ключевых реакций, определяющих ингибирующее действие антиоксидантов: обрыв цепей окисления по реакции с пероксидными радикалами и разложение гидропероксидов. В качестве модельного углеводорода использован изопропилбензол (кумол).

Результаты изучения механизма антиокислительного действия синтезированных соединений показали, что они являются ингибиторами окисления комбинированного действия: обрывают цепи окисления по реакции с пероксидными радикалами, окисляясь гидропероксидом,

образуют продукты, каталитически разрушающие гидропероксиды на молекулярные продукты и активно реагирующие с пероксидными радикалами.

Указанное свойство синтезированных соединений объясняется проявлением внутримолекулярного синергизма.

Поскольку ряд патологических процессов в живых организмах в начальных стадиях протекают по радикальному механизму, также как и процесс окисления углеводов, исследована физиологическая активность синтезированных нами ингибиторов окисления. Указанные исследования проводились совместно с учеными Ататюркского университета (Турция), Флорентийского университета (Италия) и Университета Короля Сауди (Саудовская Аравия).

Результаты проведенных исследований показали, что многие из синтезированных соединений проявляют высокую физиологическую активность и являются ингибиторами ряда патологических процессов, протекающих в живых организмах (злокачественная опухоль, болезни желудочно-кишечного тракта и дыхательных путей, болезнь Алзгеймера и др.).

В докладе также изложены результаты совместных исследований в вышеуказанных направлениях Института химии присадок им. академика А.М.Кулиева и Иркутского института химии им. А.Е.Фаворского.

## ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИОКСИДТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ НОВЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ АЗОТА

А.Р. Суджаев<sup>а</sup>, В.М. Фарзалиев<sup>а</sup>, Б.А. Трофимов<sup>б</sup>, И.А. Рзаева<sup>а</sup>, Л.Н. Собенина<sup>б</sup>,  
Е.Ю. Шмидт<sup>б</sup>, Н.К. Гусарова<sup>б</sup>, С.Ф. Малышева<sup>б</sup>, О.В. Петрова<sup>б</sup>

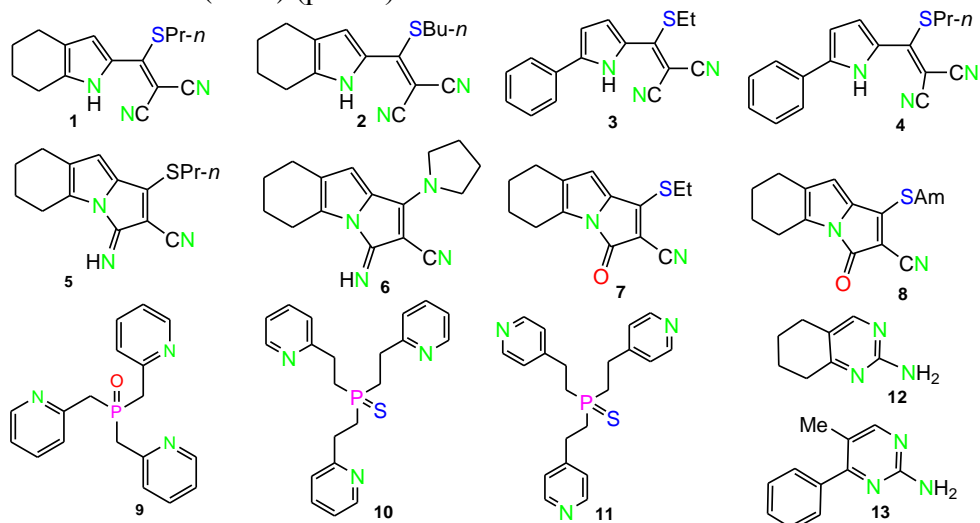
<sup>а</sup>) *Институт химии присадок имени академика А. М. Кулиева НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан, e-mail: aki05@mail.ru*

<sup>б</sup>) *Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1, Иркутск, 664033, Россия*

В связи с развитием машиностроения потребность в антиокислительных присадках к топливам растет из года в год, это связано с тем, что при неполном сгорании топлив в моторах и двигателях в процессе их эксплуатации ухудшается коэффициент полезного действия, что приводит к образованию осадков, забивающих топливные фильтры и форсунки двигателей [1-2].

Антиокислительные присадки используются для защиты смазочных материалов от окисления. В новейших литературных данных имеется большое количество научных исследований, характеризующих антиокислительные свойства сероорганических соединений [3].

Для исследования в качестве антиокислителей комбинированного действия мы выбрали восемь представителей недавно синтезированных классов новых гетероциклических соединений на основе азота (1–13) (рис. 1).



Среди них соединения 1, 2, 4, 5, 6, 8 синтезированы впервые [4].

Антиокислительные свойства и механизм антиокислительного действия синтезированных соединений изучали с применением широко известного кинетического метода, сущность которого заключается в исследовании ключевых реакций, определяющих ингибирующие действия антиокислителей: обрыв цепей окисления при реакции с пероксидными радикалами и разложение гидропероксидов. В качестве модельного углеводорода использовали изопропилбензол (кумол), механизм окисления которого подробно изучен.

Антиокислительная активность синтезированных соединений (1-13) в элементарных стадиях ингибирования окисления кумола изучена на реакции этих соединений с кумилпероксидными радикалами. В качестве модельного углеводорода использован кумол, механизм окисления которого исследован достаточно подробно.

Исследование антиокислительных свойств, проводилось в сравнении с известной антиокислительной присадкой ионолом.

Установлено, что полученные соединения проявляют высокую антиокислительную активность при ингибированном окислении кумола.

Результаты исследования показали, что антиокислительные свойства исследуемых соединений значительно превосходят антиокислительные свойства ионола.

В результате исследования антиокислительных свойств синтезированных соединений на модельных реакциях окисления углеводов было установлено, что все они являются ингибиторами окисления углеводов.

#### Литература

1. Суджаев, А.Р., Наджафова, Р.А., Рзаева, И.А., Сафаров, Ю.С., Аллахвердиев, М.А. *ЖПХ*, **2011**, 84, 8, 1329-1332.
2. Veliyeva, L., Sadıqova, A., Israfilova, Z., Rzaeva I., Kurbanova, M., Farzaliyev, V., Maharramov, A., Sujayev A. *Applied Petrochemical Research*, **2021**, 11(3):317-325
3. Gulcin, I., Petrova, O., Taslimi, P., Malysheva, S., Schmidt, E., Sobenina, L., Gusarova, N., Trofimov, B., Tuzun, B., Farzaliyev, V., Alwasel, S., Sujayev, A. *ChemistrySelect*, **2022**, 7(19), e202200370.
4. Farzaliyev, V., Rzayeva, I., Sujayev, A., Sobenina, L., Schmidt, E., Gusarova, N., Malysheva, S., Petrova, O., Trofimov, B. *Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, **2022**/11/27, [https://ijcce.ac.ir/article\\_697583.html](https://ijcce.ac.ir/article_697583.html).

## АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ:

- Verpoort F. 8  
Yang Guoqiang 9  
Wang J. 189, 206  
Абдулаева И.А. 63, 134  
Абдильмянов А.Р. 161  
Авдеев Ф.С. 219  
Аверин А.Д. 77, 114, 121, 123  
Агабеков В.Е. 10, 42  
Агафонова М.Н. 159  
Адамович С.Н. 127  
Адюков И.С. 220  
Акишина Е.А. 221  
Аксенов А.В. 22  
Аксенов Д.А. 22  
Аксенов Н.А. 22  
Аксенова А.А. 22  
Алабугин И.В. 29, 72  
Александрова Г.П. 253  
Александрова Ю.Ю. 72  
Алексеева К.А. 221  
Алексеева Н.А. 17  
Алентьев Д.А. 26  
Алешкова М.А. 139  
Алиев Э.Э. 34  
Амосова С.В. 175, 259  
Амшеев Д.Ю. 222  
Анаников В.П. 11, 40, 55  
Андин А.Н. 229  
Андреев И.А. 45  
Андреев М.В. 154, 259  
Аниськин И.С. 214  
Антипин И.С. 54  
Антоненко Т.А. 223  
Антропов С.М. 51  
Ануфриев С.А. 64  
Апухтина Т.Л. 275  
Ардашов О.В. 30  
Арсенов М.А. 117  
Арсеньев М.В. 52, 59, 86  
Арсеньева К.В. 53, 98  
Артёменко А.А. 54  
Артемяев А.В. 23  
Архипова Д.М. 55  
Асаченко А.Ф. 62, 66  
Ахмадеев Б.С. 71  
Ашаткина М.А. 162  
Бабер П.О. 227  
Бабков Д.А. 61, 118  
Бабынин Э.В. 257  
Багрянская Е.Г. 12, 38, 41  
Багрянская И.Ю. 206  
Бадамшина Э.Р. 79, 97, 132, 149, 167  
Баева Л.А. 224  
Баженов Б.Н. 222  
Базанов Д.Р. 118  
Байчурин Р.И. 237, 265  
Бакаев И.В. 32, 56, 103, 140  
Балова И.А. 31  
Баранникова Л.В. 57  
Бардакова К.Н. 28, 155  
Бардин В.А. 58  
Бардина Е.Э. 32, 163  
Барринова Л.С. 79  
Барташевич Е.В. 122  
Барышникова С.В. 59, 225  
Басов Н.В. 60, 139  
Батова Т.И. 201  
Баяндин В.В. 273  
Безнос О.В. 61, 118, 170  
Безсонова Е.Н. 61, 118  
Бей М.П. 10  
Бейсенбекова М.Е. 231  
Белецкая И.П. 77, 107, 114, 121, 123  
Беликов М.Ю. 24  
Белкова Н.В. 25, 76, 142  
Беловежец Л.А. 147, 175  
Белоглазкин А.А. 66  
Белозерская Г.Г. 57  
Белоконь Ю.Н. 117  
Беляев Е.С. 269  
Беляева К.В. 102  
Берберова Н.Т. 228, 261, 268  
Бермешев М.В. 26, 62, 183  
Бермешева Е.В. 26, 62  
Бижани К. 76  
Бикташева Л.Ф. 224  
Бирин К.П. 63, 106, 134, 158, 163  
Богданова Е.В. 64  
Богданова И.Н. 226  
Боженков Г.В. 273  
Бойченко И.В. 195  
Болгова Ю.И. 205  
Болотова Ю.А. 65  
Больщиков Б.Д. 258  
Бондаренко О.Б. 245  
Бондарь О.В. 246  
Борисевич С.С. 27  
Борисов Р.С. 66  
Борисов И.Л. 26  
Борисова Н.Е. 67, 188  
Бородин Т.Н. 147  
Боронин Е.Н. 186  
Бочкарев Л.Н. 227  
Бубнова А.Н. 128  
Буглаков И.А. 69  
Будникова Ю.Г. 74  
Будуква С.В. 124  
Буланов А.О. 108  
Буланов К.С. 258  
Булатова Е.С. 159  
Бунев А.С. 61  
Бурдуковский В.Ф. 28, 155  
Буриев Ф.Х. 90  
Бурилов А.Р. 29, 70, 72, 88, 96, 109, 138, 145, 194  
Бурилов В.А. 54  
Бурлаков В.В. 154  
Бурмистрова Д.А. 228  
Бурункова Ю.Э. 150  
Быков В.Н. 68  
Валяев Д.А. 76  
Варфоломеев М.С. 275  
Василевская В.В. 69  
Ватутина Ю.В. 124  
Вафина Р.М. 159  
Вацадзе С.З. 29



Международная конференция по химии «Байкальские чтения-2023»  
Иркутск, 4-8 сентября 2023 г.

- Вашенко М.В. 229  
Веремеева П.Н. 130  
Верещагина Я.А. 178, 230  
Виноградов А.С. 164  
Висурханова Я.А. 231  
Возняк А.И. 26, 183  
Волобуева А.С. 206  
Вологжанина А.В. 68, 166, 193  
Волошина А.Д. 55, 72  
Волчо К.П. 10, 30  
Воробьев И.И. 186  
Воробьева Д.В. 128  
Воронина Ю.К. 173  
Воротников Ю.А. 47  
Воротникова Н.А. 58  
Вьялкин Д.А. 85  
Газизов А.С. 29, 70, 96, 109, 138, 145  
Гайслер Е.В. 60, 139  
Гамаюнова А.Е. 165  
Гамов Г.А. 232, 233, 234, 242, 243  
Герасимова Т.П. 71  
Гербст А.Г. 37  
Гибадуллина Э.М. 72  
Гисматулина Ю.А. 235  
Гладкова Е.Д. 60  
Гладышева Е.К. 236  
Глазачев Ю.И. 38, 41  
Глебов Е.М. 215  
Глиняная Н.В. 180  
Гнедов А.А. 166  
Говди А.И. 31  
Голубева Е.А. 130  
Гольцова В.В. 10  
Гомонов К.А. 237  
Гонгола М.И. 211  
Горбачук Е.В. 49  
Горбунова Е.А. 104  
Горбунова Ю.Г. 13, 63, 163  
Гордиенко П.С. 78  
Грабельных В.А. 226, 238  
Грачёва Ю.А. 19, 223  
Гребнева Е.А. 205  
Григорьев В.В. 130  
Григорьева К.В. 222  
Грин М.А. 187  
Грингольц М.Л. 258  
Гришин Д.Ф. 248  
Грищенко Л.А. 147  
Гришук А.А. 149, 167  
Громыко А.А. 73  
Грязнова Т.В. 74  
Гуляев Р.О. 75, 249  
Гуляева Е.С. 76  
Гуревич С.А. 192  
Гусаков Е.А. 108  
Гусарова Н.К. 278  
Гусев Д.И. 77  
Гусельникова О.А. 75, 249  
Гуцул Е.И. 142  
Гущин А.Л. 32, 56, 103, 140, 163  
Гырдымова Ю.В. 40  
Данилова С.Н. 78  
Даровских А.В. 79  
Дворецкий А. 129, 197  
Демидовская А.В. 80  
Деревяшкин С.В. 200  
Джалмуханова А.С. 167  
Дикарева Л.В. 261  
Дикусар Е.А. 221  
Дикушин Д.А. 145  
Дильман А.Д. 33  
Добрынин С.А. 38, 41, 153  
Дорошенко И.А. 81  
Доспехов Д.А. 125  
Драчев А.И. 275  
Дубар М. 61  
Дубинина Т.В. 104  
Дураков С.А. 82  
Егиазарян К.Т. 82  
Егоров М.П. 264  
Егоров С.С. 239  
Елистратова Ю.Г. 71  
Елшин И.А. 111, 240  
Епифанов Е.О. 155  
Еремеев Р.О. 61, 170  
Ерёменко И.Л. 173  
Еремина В.В. 17  
Ермолаев В.В. 55  
Ермолаев А.В. 83  
Ерошин А.В. 85, 168  
Ершов А.К. 241  
Ершова И.В. 84  
Ефимов Н.Н. 248  
Ефимова А.С. 169  
Ефремов А.М. 61, 118, 170  
Ефремов Ю.М. 155  
Ефремова И.Е. 260  
Жабанов Ю.А. 85, 168  
Жданкин В.В. 48  
Жеребцов М.А. 52  
Живетьева С.В. 259  
Жиганшина Э.Р. 52, 86  
Жигарев В.А. 183  
Завалишин М.Н. 232, 233, 234, 242, 243  
Заваруев М.В. 125  
Заводянский М.А. 87  
Завьялова А.С. 253  
Заикина О.О. 99, 112  
Зайцев М.В. 144  
Залалтдинова А.В. 88, 194  
Замилацков И.А. 241  
Замойский В.Л. 130  
Зантман А.А. 108  
Заргарова Л.В. 89  
Заремский М.Ю. 34  
Зарубаев В.В. 206  
Захаренко В.М. 171  
Захаров А.С. 172  
Зверева М.В. 213, 253  
Зверева О.В. 173  
Зеликман В.М. 192  
Зиядуллаев О.Э. 90  
Зорин И.М. 256  
Зорина-Тихонова Е.Н. 173  
Зоткин М.А. 26  
Зуева Е.М. 49  
Иванов А.А. 174  
Иванов А.В. 67  
Иванов Д.М. 91, 210  
Иванов К.С. 196  
Иванов Н.П. 254

Международная конференция по химии «Байкальские чтения-2023»  
Иркутск, 4-8 сентября 2023 г.

- Иванова С.С. 92  
Иванова А.А. 209  
Иванова Н.М. 231  
Иванчина Н.В. 101, 171  
Ивлева Е.А. 244  
Иксанова А.Г. 159  
Ильина И.В. 10, 30  
Ильина П. 206  
Ильяхин А.Б. 248  
Ионин В.А. 93  
Иртегова И.Г. 94  
Исламова Л.Н. 71  
Исмаилов Р.Т. 150  
Истомина Н.В. 238  
Ишигеев Р.С. 175  
Йошимура А. 48, 179, 181  
Казакова Р.Р. 159  
Каичев В.В. 95  
Калашников С.Б. 164  
Калинин А.А. 71  
Калмыков С.Н. 14  
Камалетдинов А.З. 70, 96  
Канак И. 76  
Карасев М.О. 137, 212  
Карасева И.Н. 212  
Карасик А.А. 15  
Каретников Г.Л. 245  
Карлов С.С. 35  
Карпов С.В. 97, 132, 167  
Карут Р. 246  
Катаева О.Н. 36  
Катеринич М.Д. 127  
Кацюба С.А. 71  
Качаева А.С. 251  
Кашевский А.В. 222  
Кинжалов М.А. 62  
Киреев Н.В. 76  
Кирилюк И.А. 38, 41, 153  
Киселев А.Н. 232  
Киселева Е.А. 17  
Климашевская А.В. 53, 98  
Клименко Л.С. 68  
Клименко А.М. 247  
Климов О.В. 124  
Климочкин Ю.Н. 162, 244  
Клочков В.Г. 61, 118  
Ковалевская К.С. 99, 112  
Коваленко О.Н. 143  
Коваленко С.А. 76  
Ковылина Т.А. 227  
Коголев Д.А. 100, 116  
Кожушная А.Б. 101  
Козлов Д.В. 119  
Козлова К.С. 174  
Колесникова С.А. 101  
Колесниченко Н.В. 146, 201  
Колыванов Н.А. 102  
Комаров В.Ю. 89  
Комарова А.Д. 227  
Комарова Б.С. 37  
Комлягина В.И. 32, 56, 103, 140  
Коновалов Д.И. 174  
Кононенко Н.Е. 104  
Копцева Т.С. 176  
Корженко К.С. 105  
Коркунова О.С. 28  
Корман Д.Б. 156  
Коробков С.М. 63, 106  
Коротеев П.С. 248  
Короткова Е.И. 252  
Корчевин Н.А. 226, 238  
Коскин А.П. 202  
Котовщиков Ю.Н. 107  
Красникова Т.А. 108  
Кривцова Н.С. 275  
Крикунова С.А. 75, 249  
Кротова И.Н. 192  
Крутин Д.В. 172  
Крылов В.Б. 37  
Крылова И.В. 264  
Крылова С.Г. 17  
Куаме К.Э. 177, 199  
Кузнецов А.Н. 37  
Кузнецов Д.А. 38, 41  
Кузнецова А.А. 178, 230  
Кузнецова Е.А. 70, 109  
Кузнецова Н.П. 198  
Кузьмин И.А. 85  
Кузьмина Н.С. 110  
Кукина Т.П. 111, 240  
Кукушкин Р.Г. 99, 112  
Кулагина Д.А. 17  
Куликова Л.Н. 113  
Куликова Л.Н. 217  
Куличихин В.Г. 46  
Кулюхина Д.С. 77, 114  
Курбан Ю.М. 10  
Курбатов В.Г. 182, 250  
Курмаз С.В. 57  
Курохтина А.А. 20, 115, 192  
Курцевич Е.А. 116  
Кучкаев Айдар М. 49  
Кучкаев Айрат М. 49  
Лабуцкая Л.Д. 264  
Лавров М.И. 130  
Лагода Н.А. 20, 115, 192  
Лазарева Н.Ф. 267  
Ларина Е.В. 20, 115, 192  
Ларина С.О. 251  
Ларионов В.А. 117  
Латышев Г.В. 107  
Лебедь Ю.Б. 275  
Ли-Жуланов Н.С. 10, 30  
Липских М.В. 252  
Литвинов И.А. 237  
Литвинцева К.А. 95  
Логоинов Д.А. 117, 199  
Лозинская Н.А. 61, 118, 170, 195  
Лозовская Е.А. 253  
Лоцман К.А. 40  
Лузина О.А. 60  
Лукашев Н.В. 107  
Лукьянова С.В. 127  
Лысенко К.А. 65, 177, 215  
Львов А.Г. 65, 68, 177, 199, 203, 209, 215  
Любина А.П. 55  
Люлюкин М.Н. 119  
Люляев А.В. 179  
Магасумов А.А. 82  
Майлян А.А. 259  
Макаренко С.В. 220, 237, 265  
Макаров В.А. 272  
Макотченко Е.В. 163

Международная конференция по химии «Байкальские чтения-2023»  
Иркутск, 4-8 сентября 2023 г.

- Малеев В.И. 117  
Малеева А.В. 120, 152  
Малков Г.В. 97, 132  
Малых В.В. 258  
Мальшев С.А. 121  
Мальшева А.С. 114, 121  
Мальшева С.Ф. 178, 230, 278  
Маляренко Т.В. 171  
Мармаза П.А. 254  
Марчук М.В. 47  
Матвеев З.А. 28, 155  
Матвеев П.И. 67, 188  
Матвеева Д.И. 180  
Матвейчук Ю.В. 122  
Матиева З.М. 146  
Махмутова Л.И. 255  
Мачулкин А.Э. 81  
Меденцева Е.И. 62  
Мелехина Д.Д. 61  
Меньшикова Д.И. 221  
Метальникова Н.М. 100  
Микушева Н.Г. 256  
Миловидова А.Г. 24  
Миндубаев А.З. 257  
Минзанова С.Т. 257  
Минкин В.И. 108  
Миронов Ю.В. 83  
Миронова Д.А. 54  
Миронова И.А. 48, 179, 181, 185  
Мирочник А.Г. 73, 151, 219  
Митрофанова Е.В. 182  
Михайлов Ю.М. 79  
Михальский М. 206  
Михлина-Утебаева А.В. 157  
Момотова Д.С. 22  
Морозов Д.А. 38, 41  
Морозова М.Е. 119  
Моронцев А.А. 183, 258  
Мостович Е.А. 89, 196  
Мотякин М.В. 136  
Музалевский М.В. 90  
Муллоярова В.В. 172  
Мумятова В.А. 132  
Муратов Д.В. 258  
Мурашкина А.В. 123  
Мурзин Д.Ю. 10  
Мусалов М.В. 259  
Мусалова М.В. 259  
Мустафина А.Р. 71  
Мухачёва П.П. 124  
Надеина К.А. 124  
Наслузов В.А. 157  
Неганова М.Е. 72  
Некипелова Т.Д. 136  
Нелюбина Ю.В. 199, 203  
Ненайденко В.Г. 16, 181  
Ненашев А.С. 125, 133  
Низовцев А.В. 184  
Никитин Г.А. 242, 243  
Никитин И.А. 144  
Никифоров С.Б. 253  
Никишина А.Н. 28  
Нифантьев Н.Э. 37  
Новиков М.В. 126  
Новикова Н.С. 37  
Носков А.С. 124  
Носков Д.М. 185  
Нугуманов Р.М. 224  
Нючев А.В. 110, 186  
Оборина Е.Н. 127  
Обухова Т.К. 201  
Овчинников К.А. 184  
Одинцов Д.С. 94  
Ожогин И.В. 108  
Озерова О.Ю. 260, 265  
Опарина Л.А. 102  
Орган В.М. 182  
Орлов М.А. 180  
Осипов С.Н. 128  
Осипов Д.В. 191  
Осипова В.П. 261  
Осипова Е.С. 76, 142  
Островская Л.А. 156  
Оськина И.А. 94  
Осянин В.А. 105, 191  
Отамухамедова Г.К. 90  
Отвагин В.Ф. 110, 186  
Отлёттов А.А. 85, 168  
Охлопкова А.А. 78  
Павельев С.А. 129, 197, 208  
Павлова А.В. 241  
Павлова А.С. 133  
Павлова М.А. 187  
Павловская М.В. 248  
Падерина А.В. 262  
Пакеева А.А. 259  
Палюлин В.А. 130  
Панченко П.А. 187, 190  
Паршина Л.Н. 147  
Паршина Ю.П. 227  
Пасечников Ю.В. 263  
Патрушев Ю.В. 60, 139  
Патрушева О.С. 10  
Пелипко В.В. 220, 237  
Перваков К.А. 131  
Перепелицына Е.О. 132  
Петров А.О. 132  
Петрова О.В. 278  
Петровский С.К. 262  
Петухова А.А. 188  
Пименов О.А. 233  
Пирожков П.А. 193  
Писарев С.М. 254  
Пискунов А.В. 53, 59, 98, 120  
Подвальная Ю.В. 149  
Подлеснова Е.В. 184  
Подрезов Г.А. 132  
Подругина Т.А. 81, 125, 133, 136  
Подтуркина А.В. 30  
Поздняков А.С. 198, 205, 209  
Поздняков И.П. 126  
Позмогова Т.Н. 47  
Покровский А.Г. 60, 139  
Поливановская Д.А. 63, 134, 158  
Поликарпов А.П. 221  
Политанская Л.В. 189, 206  
Половинкина М.А. 261  
Польских Д.А. 119  
Полякова А.С. 190  
Полянская А.В. 37  
Понькина Д.А. 60  
Попова Е.А. 135

Международная конференция по химии «Байкальские чтения-2023»  
Иркутск, 4-8 сентября 2023 г.

- Постников П.С. 39, 48, 75, 91, 100, 116, 181, 210, 249  
Потапов И.Д. 133  
Потапов В.А. 175, 259  
Потапов И.Д. 136  
Поткин В.И. 221  
Похоренко А.С. 275  
Притьмов Д.А. 187  
Прокопов Н.И. 46  
Прошутинская В.Ю. 264  
Пугачев А.Д. 108  
Пугачева Т.А. 132, 182, 250  
Пудовик М.А. 70, 96, 109, 145  
Пузырьков А.А. 135  
Пушкин Д.В. 137, 166, 193, 212  
Радченко Е.В. 130  
Раеси Г.Р. 217  
Разов В.И. 131  
Райкова О.А. 223  
Расторгуев В.Л. 254  
Ратманова Н.К. 45  
Ращепкина Д.А. 191  
Регель Р.Л. 122  
Резников А.Н. 162  
Ржевский С.А. 66  
Рзаева И.А. 278  
Ризбаева Т.С. 29, 138  
Рогачев А.Д. 60, 139  
Родина В.О. 112  
Родыгин К.С. 40  
Розенцвейг И.Б. 226, 238  
Романенко К.М. 261  
Романова Л.Б. 79  
Ромашев Н.Ф. 32, 56, 103, 140  
Ростовщикова Т.Н. 192  
Рудякова Е.В. 273  
Рулёв А.Ю. 207  
Руссавская Н.В. 226  
Рыбалова Т.В. 38, 41  
Рыжов И.В. 85  
Рысаева Р.Р. 109  
Рысина Ю.Д. 141  
Рычихина Е.Д. 92  
Савельев И.И. 260  
Савченков А.В. 193  
Садовников К.С. 183  
Садыкова Ю.М. 88, 194  
Сайто А. 181  
Салахутдинов Н.Ф. 10, 30, 60, 139  
Салыкина М.А. 118, 195  
Сальникова О.И. 111  
Самбурский Д.Е. 196  
Самигуллина А.И. 55  
Самойленко Д.С. 40  
Сапожников С.В. 159  
Сапунов В.Н. 251  
Сачкова А.А. 141  
Саяпин Ю.А. 108  
Свистунова И.В. 87, 151, 219  
Сегиди О.О. 129, 197  
Седлова Д.В. 142  
Селищев Д.С. 119  
Селютин А.А. 239  
Семенов В.А. 147  
Семенова В.В. 215  
Семенова Т.А. 198  
Сергеев В.Д. 265  
Сергеева Е.С. 65, 199, 209  
Серебрянникова А.В. 260  
Сиваев И.Б. 64  
Сидоренко А.Ю. 10, 42  
Сизова М.В. 162  
Сименцова И.И. 143  
Синяшин О.Г. 29, 49, 71  
Сиразиева А.Р. 71  
Ситдикова А.Р. 19  
Скворцов И.А. 144  
Скворцов И.Ю. 46  
Сколяпова А.Д. 89  
Скорб Е.В. 43  
Смазова А.А. 252  
Смаилов А.К. 88  
Смаилов А.К. 194  
Смолобочкин А.В. 29, 70, 96, 109, 138, 145  
Смолянинов И.В. 228  
Снатенкова Ю.М. 146  
Снытникова О.А. 126  
Соболева Е.А. 200, 231  
Собенина Л.Н. 278  
Соколова Е.В. 61  
Сокольников Т.В. 266  
Солдатенко А.С. 267  
Солдатова Н.С. 48, 91, 210  
Соловьева М.И. 119  
Сомов Н.В. 92  
Сосновская Н.Г. 238  
Сосонюк С.Е. 61, 118, 195  
Сотникова Ю.С. 60  
Сошников И.Е. 204  
Стащенко А.Н. 201  
Стенцова В.В. 222  
Степаков А.В. 135  
Степаненко С.А. 202  
Степанов А.В. 65, 203  
Степанов А.Д. 204  
Степанов М.А. 205  
Степанова Е.В. 44  
Степанова С.А. 102  
Стёпин С.Г. 221  
Стерхова И.В. 147, 267  
Стогний М.Ю. 64  
Стойков И.И. 255  
Стороженко П.А. 275  
Стужин П.А. 92, 144, 148  
Султанова Э.Д. 54  
Суджаев А.Р. 278  
Сухов А.В. 49  
Сыроешкин М.А. 264  
Сысолятин С.В. 17  
Тараканова А.Е. 52  
Таран О.П. 93  
Тарасов А.Е. 79, 149  
Тарасов В.Е. 150  
Тарасов М.В. 74  
Тарханова И.Г. 192  
Терентьев А.О. 129, 197, 208  
Тимашев П.С. 28, 155  
Тимофеева М.Н. 143  
Тимофеева Т.В. 184  
Тиркашева С.И. 90  
Титова Ю.Ю. 165, 253  
Тихонов В.В. 263  
Тихонов Н.В. 263

- Тишков А.А. 268  
Тишкова О.Г. 261  
Токмачева С.А. 51  
Толстикова Т.Г. 139  
Томс А.С. 269  
Томс Р.В. 46  
Топчий М.А. 62, 258  
Третьякова Г.О. 73, 87, 151, 219  
Трофимов Б.А. 18, 102, 278  
Трофимова О.М. 205  
Трофимова О.Ю. 152  
Трошкова Н.М. 189, 206  
Трушков И.В. 45, 51, 80  
Тумасов В.Н. 217  
Тупаева И.О. 108  
Тупикина Е.Ю. 239  
Тюменцев И.А. 207  
Тюрин В.С. 241  
Усатов М.С. 153  
Успенская А.А. 81  
Устимова М.А. 169  
Устюжанин А.О. 65, 208  
Уханев С.А. 68  
Ушаков И.А. 65  
Ушаков И.А. 199, 207, 215  
Фазлеева Г.М. 71  
Файздрахманова А.А. 65, 209, 215  
Файзуллин Р.Р. 74  
Фарзалиев В.М. 276, 278  
Фаткуллин М.И. 116  
Фатыхова А.М. 54  
Федоренко Е.В. 73  
Федоренко Е.В. 151, 219  
Фёдоров А.Ю. 19, 110, 141, 186  
Федоров Ю.В. 190  
Федорова И.И. 210  
Федорова О.А. 169, 187, 190  
Федорова У.В. 129, 197  
Федотова М.С. 60  
Федюшкин И.Л. 176  
Филатов А.С. 135  
Филатова Н.В. 132  
Филиппов О.А. 76  
Флид В.Р. 82  
Фоменко Е.А. 138  
Фоменко Я.С. 32, 211  
Фомина В.А. 212  
Фролов М.А. 154  
Хабибулина А.Г. 259  
Хай Ю. 65  
Харитонов В.Б. 199  
Харламова Т.В. 270, 271  
Хатмуллина Ю.Э. 244  
Хвостов М.В. 60  
Хитева Т.В. 213  
Холин К.В. 74  
Холхоев Б.Ч. 28, 155  
Хоменко Т.М. 30  
Хорошунова Ю.В. 38, 41  
Храмов Е.В. 201  
Хрычкова А.П. 62  
Цветков Н.В. 256  
Цветков Ю.Е. 37  
Цедилин А.М. 272  
Цивадзе А.Ю. 63, 106, 134, 158  
Цыпышев Д.О. 30  
Чайка А.А. 273  
Чан Нгуен Хоанг Бао 72  
Чачков Д.В. 178, 230  
Черникова Е.В. 46  
Чесноков С.А. 86  
Чигасова А.К. 156  
Чуйков И.П. 206  
Чуфарин А.Е. 144  
Шабалина О.В. 222  
Шаглаева Н.С. 273  
Шамсиев Р.С. 82  
Шандыбо М.А. 214  
Шапкин Н.П. 131  
Шарыгин А.А. 208  
Шастин А.В. 132  
Шатрова А.А. 215  
Шевцова Е.Ф. 170, 195  
Шевченко О.В. 251  
Шелковников В.В. 200  
Шемякина О.А. 274  
Шестопалов М.А. 47, 58  
Шимин Н.А. 216  
Шинкарь Е.В. 268  
Ширманова М.В. 227  
Шичалин О.О. 254  
Шкирдова А.О. 241  
Шкурченко И.В. 175, 259  
Шляхтин О.А. 121  
Шмидт А.Ф. 20, 115, 192  
Шмидт Е.Ю. 18, 278  
Шор А.М. 157  
Шор Е.А. 157  
Шремзер Е.С. 63, 158  
Штырлин Н.В. 159  
Штырлин Ю.Г. 159, 246  
Шубина Е.С. 76, 142  
Шульгин Р.С. 274  
Шундрин Л.А. 94  
Шурпик Д.Н. 255  
Шутков И.А. 195  
Щегравина Е.С. 19, 141  
Щербаков Д.Н. 111  
Щербакова В.С. 165  
Щербакова Г.И. 275  
Щербинин В.А. 80  
Ю Л. 65  
Юрина Е.С. 217  
Юсубов М.С. 48, 179, 181, 185  
Юшкова А.С. 105  
Явсин Д.А. 192  
Яковлев В.А. 112, 202  
Яковлева В.А. 99  
Якушев А.А. 114  
Яндимирова А.С. 159  
Яровая О.И. 139  
Ярусова С.Б. 78  
Яхваров Д.Г. 49  
Яшунский Д.В. 37