

ВСЕРОССИЙСКАЯ НАУЧНАЯ
КОНФЕРЕНЦИЯ

**“СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ
ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ”**

**СПОХ
-2023**



**26-30
июня 2023**

**Посвященная 65-летию
со дня основания НИОХ СО РАН**

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

При поддержке:



MILLAB
GROUP



ЭМТИОН



ФАРМА

ТЕХНОЛОГИИ

ШВЕТХРОМ®

ЭМТИОН

ЭМТИОН – это российская инновационная компания, специализирующаяся на производстве и поставках аналитического и технологического оборудования.

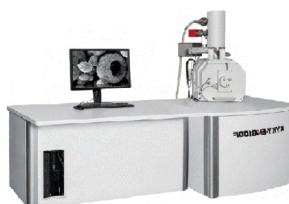
Ведущие специалисты компании имеют 15-летний опыт работы в области приборостроения. ЭМТИОН предлагает Заказчикам как отдельные решения, так и комплексное оснащение лабораторий, начиная с этапов проработки концепции и предпроектных работ и заканчивая вводом оборудования в эксплуатацию. Опытные инженеры осуществляют сервис в течении всего срока эксплуатации Оборудования.

Рентгеновская дифрактометрия



- Порошковые и монокристалльные дифрактометры
- Высокопроизводительные детекторы Mythen
- Вращение образца 360°
- Автосменщик до 12 образцов
- Высокоточный гониометр
- Угловой диапазон сканирования -110°/161°
- Минимальный шаг сканирования 0,0001°
- Температурный диапазон от -196°С до 1600°С
- База данных спектров, программа обработки

Электронная микроскопия



- Термоэмиссионный катод
- Катод с полевой эмиссией типа Шоттки
- Ускоряющее напряжение от 0,1кВ до 30кВ
- Увеличение от 6 до 1 000 000x
- Разрешение до 1 нм
- Опции низкого вакуума и низкого ускоряющего напряжения
- Система энергодисперсионного микроанализа
- Опции EBSD, CL, AFM, Tensile stage и др.

Оптические профилометры



- Быстрое бесконтактное сканирование 2D профиля образца и 3D топографии.
- Измерение шероховатости образца, кривизны поверхности, толщины пленок, анализ дефектов (микротрещины, сколы, царапины) и др.
- Вертикальное z разрешение до 0,1 (PSI)
- Возможность изменения поля зрения за счет использования разных объективов.
- Высокая повторяемость и воспроизводимость измерений

Атомно-силовая микроскопия



- Поддержка всех существующих АСМ методик
- Прыжковая микроскопия для количественного нано-механического анализа
- Измерение линейной ВАХ в диапазоне токов от 50пА до 100мкА
- Диапазон сканирования 100x100x10мкм
- Разрешение по оси Z – 0,05 нм
- Опции нагрева, охлаждения, измерения в жидкости, в вакууме, в магнитном поле и др.

Вибромагнитометры (VSM)



- Вибромагнетометры с охлаждением жидким азотом
- Диапазон магнитных полей до 9 Тл
- Широкий выбор опций
- Измерение кривой намагниченности, петли гистерезиса и множества других параметров
- Безжидкостные низкотемпературные вибромагнетометры 1,5-400 К

КР (рамановская) спектроскопии и микроскопия



- До 5ти автоматически выбираемых лазеров
- Пространственное разрешение до 0,2мкм
- Спектральный диапазон 350-1100 нм
- Спектральное разрешение 0,25 см⁻¹
- Четыре автоматизированные дифракционные решетки
- Возможность комбинации с жидкостными, газовыми, охлаждающими и вакуумными ячейками

23

года группе компаний
«Научное оборудование»

В СВОЕЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ МЫ СЧИТАЕМ
НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫМИ СЛЕДУЮЩИЕ
МОМЕНТЫ:

→ **ЮРИДИЧЕСКАЯ ЧИСТОТА И БЕЗОПАСНОСТЬ**

Мы полностью соблюдаем налоговое и таможенное законодательство и избегаем рисков, связанных с ненадлежащим его исполнением. Наши заказчики получают оборудование, оформленное с соблюдением всех необходимых формальностей.

→ **ОБЪЕКТИВНОСТЬ И ДОСТОВЕРНОСТЬ**

Своевременное предоставление партнерам полной и достоверной информации по всем интересующим их вопросам – приоритет нашей компании, позволяющий партнёрам получать наилучший результат.

→ **ОТКРЫТОСТЬ И КОМПЕТЕНТНОСТЬ**

Ежедневно мы сталкиваемся с задачами, связанными с коммерческой деятельностью в России. Нам известны все нюансы и подводные камни этой деятельности в условиях сложной российской действительности. Мы всегда берем на себя решение этих задач и эффективно с ними справляемся.

> 6460

исполненных контрактов
за 3 года

> 500

городов-заказчиков
оборудования

> 50

стран-импортеров
оборудования

> 10000

партнеров

> 1000

брендов мы предлагаем
нашим заказчикам

Система EClassical 3200, Elite Analytical Instruments

Китайские производители во многих отраслях приборостроения (в т.ч. ВЭЖХ) представляют системы ничуть не хуже привычных нам «топовых» европейских и американских производителей. Система ВЭЖХ **EClassical 3200** представляет собой отличную систему исследовательского класса, достаточно гибкую для решения большинства аналитических задач, которые потенциально могут быть решены методом ВЭЖХ. Максимальное давление насоса 63 МПа позволяет работать с широким кругом колонок, отличающихся друг от друга как сорбентами различной зернистости, так и различными физическими характеристиками (длина, внутренний диаметр и т.д.). Достаточно большой выбор детекторов также способствует применению данного прибора в исследовательских целях.

Простое и лаконичное ПО, по мнению специалистов, которые уже успели его опробовать, выигрывает по сравнению со знакомыми многим аналитикам программами «привычных» брендов. ПО позволяет полностью управлять всеми системами прибора, настраивать методы анализа и последовательности проб, обеспечивает обработку хроматограмм, статистику и вывод отчетов.



Основные технические характеристики системы ВЭЖХ EClassical 3200

Насос	
Максимальное рабочее давление, МПа	63
Диапазон скоростей потока подвижной фазы, мл/мин	0,001 – 10 (шаг установки 0,001)
Исполнение насоса	изократический, градиентный (бинарный и четырехканальный)
Пульсация давления	менее 0,1 МПа
Точность установки скорости потока, %	0,2
Стабильность поддержания скорости потока (СКО, %)	0,06
Автосамплер	
Объем ввода образца, мкл	0-100 (стандартно); 1-2000 (опционально)
Объем (максимальное количество виал 2мл)	120
Максимальное рабочее давление, Мпа	63
Правильность ввода пробы (СКО, %)	0,2
Перекрестное загрязнение, %	0,005
Термостат колонок	
Диапазон температур, °С	от (комн. + 5) до 80
Точность установки температуры, °С	0,1
Стабильность поддержания температуры, °С	0,1
Детекторы	UV, DAD, FLD, RI, ELSD

Диаэм предлагает широкий выбор реагентики для ВЭЖХ: элементы подвижной фазы, растворители, реагенты для создания буферных растворов и другие соединения с поставкой со склада и под заказ, европейского производства с сертификатами, таких производителей как Neofroxx, Sigma-Aldrich, CDH, Macklin и других.

000 «Диаэм»

Москва
ул. Магаданская, д. 7, к. 3 ■ тел./факс: (495) 745-0508 ■ sales@dia-m.ru

www.dia-m.ru

С.-Петербург
+7 (812) 372-6040
spb@dia-m.ru

Новосибирск
+7(383) 328-0048
nsk@dia-m.ru

Воронеж
+7 (473) 232-4412
vrn@dia-m.ru

Йошкар-Ола
+7 (927) 880-3676
nba@dia-m.ru

Красноярск
+7(923) 303-0152
krsk@dia-m.ru

Казань
+7(843) 210-2080
kazan@dia-m.ru

Ростов-на-Дону
+7 (863) 303-5500
rnd@dia-m.ru

Екатеринбург
+7 (912) 658-7606
ekb@dia-m.ru

Кемерово
+7 (923) 158-6753
kemerovo@dia-m.ru

Армения
+7 (094) 01-0173
armenia@dia-m.ru



Всероссийская научная конференция с международным участием «Современные проблемы органической химии»: Сборник тезисов. Новосибирск, 2023.

Сборник содержит аннотации и тезисы пленарных лекций, тезисы устных и стендовых сообщений участников Всероссийской научной конференции с участием «Современные проблемы органической химии».

Составитель – к.х.н. К.С. Ковалева

Тезисы опубликованы в авторской редакции

Тезисы докладов доступны на странице конференции в Интернет по адресу:

web.nioch.nsc.ru/conf2023

Оглавление

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

Искусственный интеллект в химических исследованиях: что нас ждет в 21 веке?	23
Анаников В.П.	
P,N,N',N''-лиганды как перспективная платформа для создания люминесцентных комплексов металлов 11 группы	24
А. Артемьев	
Превращения непердельных соединений в условиях суперэлектрофильной активации	25
А.В. Васильев	
Использование аминогруппы в 9-м положении биспидинового каркаса для получения новых гетероциклов и катализаторов	26
А. Медведько, М. Калинин, М. Миняев, С. Вацадзе	
Новый взгляд на фуразанопиразины	27
Е.В. Вербицкий, Ю.А. Квашнин, Г.Л. Русинов, В.Н. Чарушин	
Как абиотические металлоклатрохелатные и неорганические полиэдрические соединения могут взаимодействовать с природными системами? Новые биомиметики – новые 3D-биоэффекторы «SIZE MATTERS, SO DOES SHAPE».....	28
Я.З. Волошин	
Предсказание свойств полимеров с помощью нейронных сетей: основные проблемы и возможные решения.....	29
С. Люлин	
Молекулярное моделирование в решении химических задач	30
М.Г. Медведев	
ФТОРИРОВАННЫЕ НИТРОСТИРОЛЫ – НОВЫЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ БЛОКИ	31
Ненайденко В.Г.	
Синтез халькогеноорганических соединений с использованием элементных халькогенов в системе гидразингидрат - основание	32
И.Б. Розенцвейг	

Медицинская химия в создании лекарств нового поколения для лечения социально-значимых заболеваний.....	33
Салахутдинов Н.Ф.	
Пероксильные, N-оксильные и сульфонильные радикалы в реакциях окислительного сочетания	34
А.О. Терентьев, И.Б. Крылов, О.М. Мулина, В.А. Виль и С.А. Павельев	
Реакции кросс-сочетания с участием нитронилнитроксилов – эффективный подход к высокоспиновым органическим системам.....	35
Е. Третьяков, И. Заякин, П. Петунин, П. Постников, Н. Грицан, Д. Горбунов, М. Федин, А. Богомяков, и А. Корлюков	
Электронные спины в функциональных пористых материалах: введение, изучение, применение	36
М.В. Федин, А.С. Порываев	
Голографические фотополимерные материалы. Ветви развития.....	37
В.В. Шелковников	
Синтез, исследование и применение органических гипервалентных соединений галогенов	38
М.С. Юсубов, И.А. Миронова, П.С. Постников, Н.С. Солдатова, В.В. Жданкин, А. Йошимура	
<u>КЛЮЧЕВЫЕ ДОКЛАДЫ</u>	
Остов BODIPY как антенна для инициирования фотопревращений видимым светом .	40
А. Ю. Воробьев, М. А. Панфилов, Лякишева И. В., Карогодина Т. Ю., Москаленский А. Е.	
Перспективы использования природных полисахаридов для синтеза биологически-активных наноконструкций	41
М.В. Зверева, Г.П. Александрова	
Синтез ацетиленовых спиртов на основе реакции алкинирования некоторых кетонов	42
О.Э. Зиядуллаев, Г.К. Отамухамедова, Ф.З. Кушбаков, Ф.Х. Буриев, О.Э. Бойтемиров	
Карбонилирование полифторированных алкилароматических спиртов, содержащих ОН-группы в бензильных положениях, в суперкислотах	43
Я.В. Зонов, С. Ван, Т.В. Меженкова, В.М. Карпов	

Сокристаллизация как эффективный подход для получения светоизлучающих органических полупроводников	44
М. Казанцев	
Лаборатория азотистых соединений НИОХ: полвека в химии нитроксильных радикалов	45
И. А. Кириллук	
Хиральные неклассические металл-темплатные органокализаторы	46
В. Ларионов, В. Малеев, Ю. Белоконь	
Супрамолекулярные комплексы 1,2,5-халькогенадиазолов с основаниями Льюиса	47
Н.А. Семенов, Е.А. Радюш, Е.А. Чуланова	
Биологически активные соединения, сочетающие адамантановый и монотерпеновый фрагменты.....	48
Е.В. Суслов, Е.С. Можайцев, А.А. Мункуев, К.Ю. Пономарев, А.Л. Захаренко, А.А. Чепанова, Н.С. Дырхеева, Т.Е. Корниенко, А.В. Павлова, И.В. Сорокина, К.П. Волчо, Т.Г. Толстикова, Н.Ф. Салахутдинов, О.И. Лаврик	
“Прерванная” реакция Нефа как новый инструмент в химии алифатических нитро-производных.....	49
А. Ю. Сухоруков, Р. С. Малыхин, Е. В. Пospelов и А. О. Кокуев	
Реакция Кори-Чайковского, ее «прерванные» и «расширенные» версии	50
И. Трушков, О. Иванова, В. Шорохов, А. Николаева, и М. Учускин	
Модификация молекулы берберина как путь к новым гипогликемическим средствам	51
М.В. Хвостов, Е.Д. Гладкова, С.А. Борисов, М.С. Федотова, Н.А. Жукова, М.К. Маренина, Ю.В. Мешкова, О.А. Лузина, Т.Г. Толстикова, Н.Ф. Салахутдинов	
Сероорганические соединения как инструмент для молекулярного дизайна синтетических полимеров	52
Е. Черникова	
Амины - наше всё и не только.....	53
Д. Чусов, О.И. Афанасьев, Е.С. Подъячева, А.С. Козлов, А.Р. Фаткулин, В.С. Островский, Ф.С. Ключев	
Устройства резистивной памяти на основе тонких пленок органических электроактивных полимеров	54
Л.А. Шундрин, Д.С. Одинцов, И.А. Оськина, И.К. Шундрин, А.А. Гисматулин, В.А. Гриценко	

Новые ингибиторы вируса Хантаан, вызывающего ГЛПС	55
О.И. Яровая, К.С. Ковалева, Н.Ф. Салахутдинов	

Высокорекреационноспособные органические интермедиаты в процессах функционализации малослойного черного фосфора	56
Д.Г. Яхваров, Айдар М. Кучкаев, Е.В. Горбачук, Е.М. Зуева, Айрат М. Кучкаев, А.В. Сухов, О.Г. Синяшин	

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Активация металлоорганических катализаторов	58
О.И. Афанасьев, А.Р. Фаткулин, А.А. Цыганков, Ф.С. Ключев, Д.А. Чусов	

Гетероциклические производные порфиринов – платформа для дизайна полифункциональных соединений	59
К.П. Бирин, Д.П. Поливановская, И.А. Абдулаева, Е.С. Шремзер, С.М. Коробков, Ю.Г. Горбунова, А.Ю. Цивадзе	

Химические трансформации ацетиленов в реакциях с 1,2-цвиттер-ионными Ga- комплексами донорно-акцепторных циклопропанов или алкенов.....	60
Д.Д. Борисов, Р.А. Новиков, Ю.В. Томилов	

Контролируемая деструкция полиэфиров и получение функционализированных олигомеров	61
А.Н. Бояндин, А.А. Суханова, Е.Н. Тюлькина, и Н.Л. Ертилецкая	

Исследование стереоэлектронных эффектов нитроксильных радикалов пирролидинового ряда	61
С.А. Добрынин, Ю.Ф. Полиенко, М.М. Гульман, К.А. Ломанович, И.А. Кириллюк	

Бензо- и гетероаннелированные субпорфиразины бора - перспективные фотосенсибилизаторы для фотодинамической терапии	63
Т.В. Дубинина, А.С. Агранат, Р.О. Еремеев, И.Д. Бурцев	

2-Алкилтиозамещённые 2-ен-4-инали: синтез и свойства	64
В. Г. Федосеева, Е. А. Верочкина, Н. В. Вчисло	

Имидазолин-2-оны как амбифильные реагенты в синтезе гетероциклических соединений.....	65
А.С. Газизов, Е.А. Кузнецова, Е.А. Чугунова, А.В. Смолобочкин, А.Р. Бурилов, М.А. Пудовик	

Галохромизм ряда N,N-диалкиламиностирилгетаренов и определяющие его структурные факторы.....	66
Герасимова Т.П., Сиразиева А.Р., Кацюба С.А., Исламова Л.Н., Фазлеева Г.М., Шустиков А.А., Калинин А.А. и Синяшин О.Г.	
Биологическая активность аммониевых солей на основе фосфонамидов, содержащих пространственно-затрудненные фенолы.....	67
Э.М. Гибадуллина, А.М. Шакиров, А.Д. Волошина, А.Р. Бурилов	
Синтез и цитотоксические свойства полифункционализированных гексагидропиримидинов и 1,2,3,4-тетрагидропиридинов.....	68
Н.Н. Гибадуллина, В.А. Докичев	
Сверхбыстрые процессы в фотохимии диарилэтенов.....	69
Е. Глебов, В. Семионова, И. Поздняков, А. Мельников, А. Львов и В. Ширинян	
Синтез сульфоксидов окислением сульфидов gem-дигидропероксидами в мягких условиях.....	70
С. А. Грабовский и Р. Л. Сафиуллин	
Синтез и противовирусная активность фторсодержащих фенантридин-6(5H)-онов	71
Л.Ю. Гурская, J. Wang, В.В. Зарубаев, П. Ильина, М. Михальский, А.С. Волобуева, Л.В. Политанская	
Устойчивые к восстановлению спиновые метки с высоким временем релаксации	72
Ю.В. Хорошунова, Д.А. Морозов, Ю.И. Глазачев, Д.А. Кузнецов, Т.В. Рыбалова, Е.Г. Багрянская, И.А. Кириллук	
Strongly activated halogenacetylenes - versatile reagents in cycloaddition reactions.....	73
Koldobskii A.B., Shilova O.S.	
Взаимодействие (4-замещенных тетрафторарил)алкилсульфидов и -сульфонов с нитрометаном	74
Б.В. Кощев и А.М. Максимов	
Спироциклические 1,3,4-оксадиазолины на основе камфоры и фенхона	75
К. Ковалева, О. Яровая, Ю. Гатилов, Н. Салахутдинов	
Синтез и исследование сопряженных полимеров на основе чередующихся звеньев бензодитиофена, бензотиадиазола как перспективных дырочно-транспортных материалов для гибридных перовскитных солнечных батарей	76
И.Е. Кузнецов, А.Н. Живчикова, М.М. Теплякова, А.С. Новиков, А.В. Аккуратов	

2,6-Бис(1<i>H</i>-имидазол-2-ил)пиридины как лиганды для синтеза комплексов железа(II), обладающих спин-кроссовером.....	77
Л. Г. Лавренова, И. А. Оськина, А. Я. Тихонов	
Синтез новых монотерпен-содержащих азолов и их противогрибковая активность.....	78
Н. Ли-Жуланов, Н. Зайкова, S. Sari, K. Özadali Sari, D. Gülmez Kıvanç, S. Sabuncuoğlu, S. Arıkan Akdağlı, К. Волчо и Н. Салахутдинов	
Замещение фтора в 4,5,6,7-тетрафтор-2,1,3-бензотиа- и -селенадиазолах С-, S- и бифункциональными О,О- и О,N-нуклеофилами	79
А.Ю. Макаров, И.Ю. Багрянская, Т.Ф. Елисеева, О.Ю Кармацких, А.С. Плотникова, Э.А. Рейх	
«Зелёная» химия 1<i>H</i>-фосфоланоксидов.....	80
А. Махаматханова, Т. Тюмкина	
Окислительное трифламидирование бициклических непредельных субстратов.....	81
М. Ю. Москалик, И. А. Гараган, В. В. Астахова, Б. А. Шаинян	
Синтез предшественников потенциальных агентов против болезни Альцгеймера на основе адамантана и монотерпенового фрагмента в качестве линкера.....	82
А.А. Мункуев, Е.В. Суслов, К.П. Волчо, Ю.Р. Александрова и М.Е. Неганова	
Синтез и оценка противовирусной активности 2-арил(гетарил)-1-гидроксиимидазолов	83
П.А. Никитина, Е.И. Басанова, О.А. Серова, Н.И. Бормотов и Л.Н. Шишкина	
Флуорофоры – производные аминобифенил-замещенных 4-цианохиназолинов и [1,2,4]триазоло[4,3-с]хиназолинов.....	84
Э. В. Носова, Т. Н. Мошкина, А. Е. Копотилова, М. А. Иванькина, Е. Ф. Жилина, Г. Н. Липунова	
Синтез производных флороглюцина посредством каталитического гидрирования 1,3,5-тринитробензолов на Cu-Al оксидных катализаторах в проточном реакторе.....	85
А. Л. Нуждин, И. А. Щурова, М. В. Бухтиярова, Н. А. Алексеева	
Дизайн самоиммобилизирующихся салицилальдариминных комплексов дихлорида титана(IV) для синтеза неспутанного СВМПЭ	86
И.И. Олейник, И.В. Олейник, И.К. Шундрин	
Соучастие соседнего углеводного цикла как способ влияния на стереоселективность реакции гликозилирования	87
М. В. Панова, П. И. Аброна, и Л. О. Кононов	

Сверхбыстрая динамика реакции [2+2] фотоциклоприсоединения стироловых красителей в полости кукурбит [8]урилы.....	88
Н.Х. Петров	
Нитрозильный комплекс железа с 3,4-дихлортиофенолилом: распад, NO-донорная активность и реакции с альбумином	89
О.В. Покидова, В.О. Новикова, А.Ю. Кормухина, Н.С. Емельянова, А.В. Куликов, и Н.А. Санина	
Исследование методов синтеза фторированных производных хроменов на основе трансформаций 2-гидроксиацетофенонов в присутствии оснований	90
Л.В. Политанская, J. Wang, Ф.К. Верхов	
Новые флуоресцентные лиганды на основе 2,1,3-бензохалькогенадиазолов	91
А.С. Потапов, Д.И. Павлов, В.В. Матвеевская и Е.Р. Дудко	
Комплексы переходных металлов с ННС лигандами	92
Д.О. Прима, М.В. Грудова, и В.П. Анаников	
Бромирование хиолин-2(1H)-онов, фторированных по бензольному фрагменту	93
Г. Селиванова, Ф. Верхов, А. Сколяпова, В. Краснов, И. Багрянская, Р. Андреев, Е. Карпова	
1-Ацетил-1,3-бисамины из ацетилена и ариламина: синтез и превращения.....	94
Семенова Н.В.	
Исследование фотохимии флуоресцентного диарилэтена	95
В. Семионова, Е. Глебов, И. Поздняков, В. Ширинян, А. Львов, А. Мельников	
Ароматичность, хиральность и размерность пространства	96
Б. А. Шаинян	
Водородсвязанные производные трифторметансульфонамида	97
И. В. Стерхова, Б. А. Шаинян	
Синтез, противовирусная активность и лизосомотропные свойства производных бициклических монотерпеноидов.....	98
А.С. Соколова, О.И. Яровая, Т.А. Шнайдер и Н.Ф. Салахутдинов	
Насыщенные и ненасыщенные (с C=C и C≡C связями) карбокатионы	99
Е. С. Стоянов	

Пиразолзамещенные 1,3-дикетоны – синтез и применение в координационной химии РЗЭ	100
И.В. Тайдаков	
Каталитический потенциал пиразолатного комплекса меди(II) на примере реакции азид-алкинового циклоприсоединения	101
А. А Титов, В. А. Ларионов, О. А. Филиппов, Е. С. Шубина	
Синтез, структура и противовирусная активность фторсодержащих 2-арилхроман-4-онов и их производных	102
Н.М. Трошкова, J. Wang, В.В. Зарубаев, П. Ильина, М. Михальский, А.С. Волобуева, И.Ю. Багрянская, И.П. Чуйков и Л.В. Политанская	
Применение ненаправленного скринингового анализа методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии при характеристике платиновых комплексов природных хлоринов	103
М.Н. Усачёв, Е.С.Нерябова, Н.В. Суворов, П.В. Островерхов, Ю.А. Ефимова, М.А. Грин	
Rh(III)-катализируемая C-H активация/аннелирование (гетеро)аренов с CF₃-содержащими производными α-аллил-α-амино карбоновых кислот.....	104
Воробьева Д.В., Осипов С.Н.	
Реакции α- и α'-иодметилкетонов с s, n, o-гетероциклическими соединениями.....	105
Н. О. Ярош, Л. В. Жилицкая, И. А. Дорофеев	
<u>ФЛЕШ ДОКЛАДЫ</u>	
N-Изопропил-N',N'-диорганил-N-(силатранилметил)мочевины	107
М. Алексеев, М. Молокеев, А. Золотов, Н. Лазарева	
Синтез и каталитическая активность катализаторов типа Ховейды-Грabbса со связью халькоген-рутений в шестичленном хелатном цикле	108
Антонова А.С., Васильев К.А., Волчков Н.С., Логвиненко Н.А., Зубков Ф.И.	
Спектроскопия ¹⁹F электронного ядерного двойного резонанса для измерения расстояний в ДНК дуплексах с использованием триарилметильных спиновых меток	109
Н. Асанбаева, Д. Новопашина, О. Рогожникова, В. Тормышев, А. Kehl, А. Meyer, А. Суханов, А. Шернюков, А. Генаев, А. Ломзов, М. Bennati, Е. Багрянская	
Синтез и биологическая активность производных 2-арилимидазола.	110
Е.Басанова, П.Никитина, Е.Куликова, О.Серова, Н.Бормотов, Л.Шишкина, В.Перевалов	

Таргетированный метаболомный скрининг методом ВЭЖХ-МС/МС с использованием комбинации режимов обращенно-фазовой и гидрофильной хроматографии на монолитной колонке с сорбентом на основе 1-винил-1,2,4-триазола	111
Басов Н.В., Рогачев А.Д., Алешкова М.А., Гайслер Е.В., Сотникова Ю.С., Патрушев Ю.В., Толстикова Т.Г., Яровая О.И., Покровский А.Г., Салахутдинов Н.Ф	
Механизм прямого УФ-фотолиза антибиотика хлорамфеникола	112
Ю.А. Беликов, О.А. Снытникова, Д.Г. Шевень, Р.Г. Федунов, В.П. Гривин, В.Ф. Плюснин и И.П. Поздняков	
Синтез сульфатов микрокристаллической целлюлозы с использованием ионно-обменных смол.....	113
Я. Д. Бережная, А. С. Казаченко	
Закономерности синтеза фторсодержащих тетракис(арил)боратов с участием металлоорганических ароматических производных.....	114
Бочанов А.В., Приходько С.А., Адонин Н.Ю.	
Новые амфифильные производные бис-имидазолия с азидными функциональными группами	115
И.М. Богданов, В.А. Бурилов, Д.А. Миронова, С.Е. Соловьева, И.С. Антипин	
Первый универсальный класс диарилэтенон с полным спектром фотоактивности в воде.....	116
Ю.А. Болотова, А.О. Устюжанин, Е.С. Сергеева, А.А. Файзрахманова, Ю Хай, А.В. Степанов, И.А. Ушаков, К.А. Лысенко, Л. Ю, А.Г. Львов	
Иницируемый светом динамический обмен фенолов в <i>пери</i>-ариллоксихинонах	117
В.Н. Быков, Л.С. Клименко, А.В. Вологжанина, С.А. Уханев, А.Г. Львов	
Экспериментальное и теоретическое изучение влияния клеточного эффекта на фотоиндуцированную миграцию цимантрена	118
Чалый В.А., Келбышева Е.С., Езерницкая М.Г., Стрелкова Т.В., Боченкова А.В., Медведев М.Г., Телегина Л.Н.	
Получение конъюгатов диффрактаевой кислоты с азотистыми гетероциклами в качестве потенциальных агентов против респираторно-синцитиального вируса	119
Дивейкина А.А., Филимонов А.С., Лузина О.А., Салахутдинов Н.Ф.	
Решение проблемы селективности синтеза гидропероксидов из ненасыщенных соединений и озона.....	120
Фоменков Д.И., Будехин Р.А., Ярёмченко И.А., Терентьев А.О.	

Исследование структурных изменений в кристаллах солей пуриновых азотистых оснований при варьировании температуры и давления	121
А. А. Гайдамака, С. В. Ращенко, А. И. Семерикова, С. Г. Архипов, Б. А. Захаров, Н. Е. Богданов, Е. С. Смирнова, А. Г. Иванова, Е. В. Болдырева	
Превращения полифтор-1,1-диарилалкан-1-олов под действием олеума.....	122
Д.С. Голохвастова, Я.В. Зонов, В.М. Карпов, Т.В. Меженкова	
Синтез серии новых трициклических производных 1,5-диметил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана	123
Е. Голубева, М. Лавров, М. Топчий, А. Асаченко и В. Палюлин	
Синергетический эффект смеси лигандов в реакциях C-N кросс-сочетания Бахвальда-Хартвига	124
Гребенников Н.О., Прима Д.О., Бойко Д.А., Анаников В.П.	
Синтез полифторированных диаминотетраоксакаликсаренов и диаминобициклооксакаликсаренов	125
Х. Хань, В.Н. Ковтонюк, Ю.В. Гатилов, Р.В. Андреев, А.А. Нефёдов	
Твердофазное гликозилирование кварцетина. Отработка методики и исследование продуктов.....	126
Д. Ильиных, И. Ломовский	
Синтез и фотодеградация (co)полимеров на основе пентафторфенилвинилкетона	127
П.М. Калетина, А.С. Виноградов, Н.О. Шапаренко, Д.А. Пархоменко, Т.В. Меженкова, Е.Г. Багрянская	
Циклизация алкинов вместо многостадийного синтеза циклопентадиенильных лигандов.....	128
А.В. Колос, Ю.В. Нелюбина, и Д.С. Перекалин	
Образование полифтор-9-этилфлуоренов в реакции перфторпропилбензола с тетрафторбензолами в среде пятифтористой сурьмы	129
В.В. Комаров, Т.В. Меженкова, В.М. Карпов, Я.В. Зонов	
Глобальный конформационный поиск циклических молекул с помощью инверсной кинематики	130
Н.В. Кривошапов, М.Г. Медведев	

Биоактивные компоненты масла семян некоторых культурных растений семейства Grossulariaceae	131
Т.П. Кукина, И.А. Елшин	
Фторированные 2,3-диаминофеназины, синтез, свойства	132
Ц. Ли, В. Краснов, Е. Карпова, Р. Андреев, А. Генаев, И. Шундрин, Е. Румянцева, В. Романов и Г. Селиванова	
Альтернативный подход к синтезу сопряженных полимеров на основе тиазоло[5,4-d]тиазола для гибридных перовскитных солнечных батарей	133
А.В. Лолаева, А.Н. Живчикова, А.В. Аккуратов, И.Е. Кузнецов	
Синтез и свойства новых халькогенсодержащих аналогов тиеноилтрифторацетона...	134
Максим А. Лутошкин, Илья В. Тайдаков	
Выбор положений внеатомных зарядов для метода молекулярной механики при помощи анализа топологии электронной плотности	135
Мезенцев И.А., Кривошапов Н.В., Лысенко К.А., Медведев М.Г.	
Модификация структуры метилового эфира фломизоиковой кислоты введением 16-(метанон)азольных фрагментов	136
М.Е. Миронов, Т.В. Рыбалова, Э.Э. Шульц	
Производные адамантана, содержащие монотерпеновые фрагменты, как противовирусные агенты против SARS-CoV-2	137
Е. Можайцев, Е. Мордвинова, В. Чиркова, А. Зайковская, К. Пономарев, Е. Сулов, О. Яровая, К. Волчо и Н. Салахутдинов	
Синтез и фотофизические свойства тетракоординированных борных комплексов 1,3-диазинил-2-нафтолов	138
А.И. Немытов, И.А. Утепова, Н.П. Бельская, А.К. Елтышев, О.Н. Чупахин	
Влияние глутатиона и муцина на процесс распада нитрозильного комплекса железа с 3,4-дихлортиофенолилом <i>in vitro</i>	139
В.О. Новикова, О.В. Покидова и Н.А. Санина	
Синтез гидразидов и семикарбазонов на основе (+)-камфоры с фрагментами N-гетероциклов	140
Орешко В.В., Ковалёва К.С., Яровая О.И., Салахутдинов Н.Ф.	
Синтез Pd/NHC комплексов с акцепторными заместителями и изучение их свойств ..	141
Р.О. Паньков, Д.О. Прима, А.Ю. Костюкович, М.Е. Миняев и В.П. Анаников	

Тиофен как перспективный заместитель в макроциклических комплексах для органической фотовольтаики	142
А. А. Петухова, Т. В. Дубинина	
Синтез и изучение новых конъюгатов биспидина с монотерпенами и аминокислотами в качестве лигандов каталитического этилирования	143
К. Пономарев, Е. Можайцев, Н. Ли-Жуланов, А. Охина, А. Нефёдов, А. Рогачев, Е. Суслов, А. Далингер, С. Вацадзе, К. Волчо, Н. Салахутдинов	
Синтез, оценка цитотоксичности и противовирусной активности в отношении вируса осповакцины 3-(имидазол-2-ил)хинолин-2-онов.	144
А.С. Пронкина, О.А. Серова, Н.И. Бормотов, Л.Н. Шишкина, В.С. Мирошников, В.П. Перевалов и П.А.Никитина	
Синтез ацетиленовых производных гармина и триазолов на их основе	145
В.А.Савельев, А.Аманжан, С.М.Адекенов, Э.Э. Шульц	
Синтез и фотореакции диарилэтенон со сложноэфирной группой при реакционном атоме углерода	146
Е.С. Сергеева, И.А. Ушаков, и А.Г. Львов	
Синтез (22R,25R)-3β,5α-дигидрокси-6-иминоксиметил-(1,2,3-триазол-1H-4-ил)спиростанов	147
Е.М. Шинкаренко, М.Е. Миронов, Э.Э. Шульц	
π-Расширенные порфирины – катализаторы фотоокисления сульфидов	148
Е.С. Шремзер, Д.А. Поливановская, К.П. Бирин	
Изучение особенностей взаимодействия CF₃-иминопропаргильных спиртов с кислотами	149
Р.С. Шульгин, А.А. Мордвинцев, О.А. Шемякина	
Функционализация С-Н связи с введением пероксидного фрагмента в условиях неразделенной электрохимической ячейки	150
К.В. Скокова, О.В. Битюков, В.А. Виль, А.О. Терентьев	
Фотофизика люминесцентных гелиценов	151
В. Таможникова, Е. Глебов и В. Ширинян	
Синтез и антирадикальные свойства новых пространственно-экранированных полифенолов.....	152
А. Тараканова, Н. Хамалетдинова, М. Арсеньев, С. Чесноков	

Ингибирующее действие монотерпен-кумариновых конъюгатов, соединенных гетероциклическим линкером, в отношении фермента репарации ДНК тирозил-ДНК фосфодиэстеразы 1 (TDP1)	153
Д.О. Цыпышев, Т.Е. Корниенко, Т.М. Хоменко, А.Л. Захаренко, К.П. Волчо, Н.Ф. Салахутдинов, О.И. Лаврик	
Механизм фотодегградации фторхинолонового антибиотика ципрофлоксацина в водных растворах под воздействием УФ излучения	154
Ю. Тютерева, О. Снытникова, Р. Федун, И. Поздняков	
Синтез производных 2,2,5,5-тетраэтил-3,4-бис-(гидроксиметил)-пирролидин-1-оксида	155
Усатов М.С., Добрынин С.А., Кирилук И.А.	
Катализируемый $g-C_3N_4$ фотохимический синтез фторалкилированных гем-дифторалкенов.....	156
А.О. Устюжанин, А.А. Шарыгин, С.А. Павельев, Г.И. Никишин, А.О. Терентьев	
Влияние лигандного окружения в комплексах типа ховойды-граббса на их каталитическую активность	157
К. А. Васильев, А. С. Антонова, Н. А. Логвиненко, Н. С. Волчков, Ф. И. Зубков	
Синтез новых фторсодержащих 2-арилхромен-4-онов.....	158
Н.М. Трошкова, J. Wang, Л.В. Политанская	
Синтез и некоторые свойства 2-(2-арилэтенил)имидазолов	159
В.О. Гольфарб-Абрамов, О.А. Серова, Н.И. Бормотов, Л.Н. Шишкина, П.А. Никитина	
Синтез новых производных дигидробетулоновой кислоты для терапии метаболического синдрома	160
М.Е. Блохин, О.А. Лузина, В.В. Фоменко и Н.Ф. Салахутдинов	
<u>СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ</u>	
Синтез амидов и <i>p</i>-ацилгидразонов на основе эпоксиизоиндоловых кислот	162
Д. Аникьев, К. Ковалева, Н. Салахутдинов	
Влияние гидростатического сжатия на структурные превращения δ-хлорпропада	163
Н.Е. Богданов, Б.А. Захаров, и Е.В. Болдырева	
Синтез сополимеров 4-гидроксистирол-стирол-<i>трет</i>-бутилакрилат	164
А.Д. Бухтоярова, Л.Ю.Гурская, В.В.Шелковников	

Фотоиницированное фторирование бензильных и альдегидных С-Н связей без добавления фотокатализатора	165
Н.Д.Черновский, П.А. Заикин	
Исследование качественного и количественного составов дитерпеноидов хвои лиственницы сибирской – кормового растения вредителей лесов Сибири и Урала	166
Черняк Е.И., Лопатков А.Ю., Субботина А.О., Мартемьянов В.В., Морозов С.В	
Бисфотохромная система, селективность фотоизомеризации которой зависит от полярности растворителя.....	167
А. Файзрахманова, А. Шатрова, В. Семионова, И. Ушаков, К. Лысенко, Е. Глебов, А. Львов	
Формильные производные полифторзамещенных триарилпиразолинов в синтезе поликатионных тиакарбоцианинов	168
И. Гаврилов, И. Малахов, Н. Орлова, и В. Шелковников	
Оксиранильные производные бензилиденбарбитуровых красителей.....	169
А. Ищенко, И. Каргаполова, В. Шелковников	
Тиазолидин-4-оны с монотерпеноидными заместителями как ингибиторы тирозил-ДНК-фосфодиэстеразы 1	170
Д.И. Иванкин, А.Л. Захаренко, О.А. Лузина, К.П. Волчо, О.И. Лаврик, Н.Ф. Салахутдинов	
Изучение влияния экдистена и урсоловой кислоты на метаболические показатели	171
Д.А. Халикова, С.В. Аньков, и Т.Г. Толстикова	
Диоксазолилэтены – синтез, фотопереключение и реакции с синглетным кислородом	172
К. Э. Куаме, К. А. Лысенко, А.Г. Львов	
Полифторированные оксакаликсарены на базе октафтортолуола.	173
В.Н.Ковтонюк, Ц.Цун, Ю.В.Гатилов	
Синтез замещенных фенилпропановых кислот, содержащих борнильный и тиенильный фрагменты, как потенциальных агонистов рецептора FFAR1	174
С.О. Куранов, О.А. Лузина, Н.Ф. Салахутдинов	
Изучение состояния ионизируемых групп в активном центре комплекса Fpg-ДНК методом ЭПР	175
И. А. Литвинов, С.С. Овчеренко, Н.А. Булгаков, И.А. Кирилюк, Д.О Жарков, Е.Г. Багрянская	

Рутениевые катализаторы, содержащие два хелатных цикла: получение и исследование строения	176
Н.А.Логвиненко, Н. С. Волчков, К. А. Васильев, А. С. Антонова, Ф. И. Зубков	
Реакции октафтортолуола с 1,2-этандитиолом.	177
Т. Чжао, А.М. Максимов	
Квантово-химическое моделирование констант диссоциации кверцетина.....	178
С.Мамылов, И.Ломовский, О. Ломовский	
Оксадиазольные производные дезоксихолево́й кислоты – новые малотоксичные простатопротекторные агенты с противовоспалительными свойствами.....	179
Ю. В. Мешкова, Д. С. Баев, И. В. Сорокина, И. И. Попадюк, О. В. Саломатина, Т. Г. Толстикова, Н. Ф. Салахутдинов	
Разработка алгоритмов химической дактилоскопии загрязнения объектов окружающей среды.....	180
Морозов С.В., Черняк Е.И., Ткачева Н.И., Пчельникова Т.Г., Лопатков А.Ю.	
Влияние окислительного повреждения охoG на стабильность дуплексов ДНК	181
Д. Насонов, С. Овчеренко, А. Шернюков, А. Ендуткин, Д. Жарков, Е. Багрянская	
2-Незамещенные 5-арил(гетарил)-1-гидрокси-1<i>H</i>-имидазолы из 4-арил(гетарил)-1-гидрокси-2,5-дигидро-1<i>H</i>-имидазол-3-оксид-2-карбоновых кислот	182
Е. Б. Николаенкова, С. Ю. Грищенко, А. Я. Тихонов	
Влияние различных форм гемоглобина на процесс распада тиосульфатного нитрозильного комплекса железа	183
В.О. Новикова, А.В. Марьина, О.В. Покидова, А.В. Куликов, Н.А. Санина	
Дизайн новых гибридных салицилальдарилиминных комплексов дихлорида титана(IV) для синтеза неспутанного СВМПЭ	184
И.В. Олейник, И.К. Шундрин, И.И. Олейник	
Синтез алкилзамещенных 2-перфторарил-1<i>H</i>-имидазол-1-олов и алкилзамещенных 2-перфторарил-1<i>H</i>-имидазолов	185
И. А. Оськина, А. С. Виноградов, В. И. Краснов, И. Ю. Багрянская, Б. А. Селиванов, В. А. Савельев, В. Е. Платонов, А. Я. Тихонов	
Фотоактивируемые доноры оксида азота (II) на основе N-нитрозо производных BODIPY	186
М.А, Панфилов, А.Ю. Воробьев, Т.Ю.Карогодина, А.Е.Москаленский	

Синтез замещенных 2-этенил[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиридина по реакции Хорнера-Уодсворта-Эммонса.....	187
И.Р. Филиппов и А.Ю. Воробьев	
Исследование NO-донорной и ФДЭ ингибирующей активности нитрозильных комплексов железа с производными тиомочевины.....	188
О.В. Покидова, Н.С. Емельянова, Б.Л. Психа, Л.В. Татьянаенко, Н.А. Санина	
Изучение гипогликемического и гепатопротекторного действия борнилсодержащих производных бензилоксифенилпропановой кислоты на диет-индуцированной модели сахарного диабета 2 типа	189
Д.А. Понькина, С.О. Куранов, Н.А. Жукова, М.Л. Маренина, Ю.В. Мешкова, М.В. Хвостов, О.А. Лузина, Т.Г. Толстикова, Н.Ф. Салахутдинов	
Синтез из муконовой кислоты 1,6-диарилзамещенных гекса-диендионов, -диендиолов и -дионов	190
А.И. Пузанов, Д.Н. Закусило, А.В. Васильев	
Исследование мобильности модифицированных триарилметильных радикалов в вязких средах методами ЭПР	191
А.Е. Райзвих, К.А. Ломанович, В.М. Тормышев, Е.Г. Багрянская	
Функционализация бензодифуразана (БДФ)	192
Самсонов В. А., Гатиллов Ю. В., Брызгалов А. О.	
Синтез 1,3,5-тризамещенных пиразолов, содержащих фрагмент амида бетулоновой кислоты.....	193
М.Д. Семенова, С.А. Попов, Э.Э. Шульц	
Влияние природы заместителя на структуру и люминесцентные свойства ацилпиразолонатов лантаноидов	194
Д.Д. Шикин, Ю.А. Белоусов, В.Е. Гончаренко	
Восстановление 5-арилоксазолидинов с помощью триэтилсилана.....	195
Смородина А.А., Буев Е.М., Мошкин В.С., Сосновских В.Я.	
Синтез новых 3-трихлорметил-замещенных индан-1-онов путем электрофильной циклизации сопряженных енонов или β-гидроксикетонов.....	196
Соколов В.А., Васильев А. В.	

Новые производные индола и тетрагидроиндола с триазольным фрагментом.....	197
В.А. Сорокина, А.Н. Лобов, И.П. Цыпышева	
Синтез 1-ацилметилиденопирроло[1,2-с]оксазолов [3+2]-циклизацией 2-ацилэтинилпирролов с карбонильными соединениями	198
С.А. Степанова, Д.Н. Томилин, Л.Н. Собенина и Б.А. Трофимов	
Фотоперегруппировка диарилэтенов в получении гелиценовых структур	199
А. Степанов, А. Львов, Ю. Нелюбина	
Изучение влияния эффектов сольватации на эффективность нековалентного катализа донорами галогенной и халькогенной связи	200
А.А. Сысоева, Д.С.Болотин	
Исследование Влияния Омадина и его Хелатных Комплексов в Темновых и Фотоиндуцированных Реакциях с Участием Мицелл Линолевой Кислоты	201
В. А. Тимошников, О.Ю. Селютина, Н.Э. Поляков и Дж. Контоджиорджес	
Синтез 1-амино-7,7-диметилбицикло[2.2.1]гептан-2-она и его гетероциклических производных.....	202
С.А. Тищенко, А.С.Соколова и Н.Ф. Салахутдинов	
Квантово-химические расчеты химических сдвигов ЯМР ¹⁹F трифторметил производных алкенов, пиримидинов, инденов	203
С.А. Уханев, С.В. Федоров	
Синтез ацетамидных производных октагидрохромена с арилпиперазиновым фрагментом, перспективных ингибиторов фермента Tdp1	204
Л. Васильченко, Н. Ли-Жуланов, К. Волчо и Н. Салахутдинов	
Синтез и изучение строения новых рутениевых дикоординированных катализаторов типа Ховейды-Граббса для реакции метатезиса олефинов	205
Н. С. Волчков, Н. А. Логвиненко, А. С. Антонова, К. А. Васильев, Ф. И. Зубков	
Электрофильное фторирование 9,9-диметил-10-метилен-9,10-дегидрофенантрена реагентом F-TEDA-BF₄	206
П.А. Заикин, И.Р. Еланов, А.М. Генаев, Г.Е. Сальников, О.Т. Дян, Г.И. Бородкин	

ЗАОЧНЫЕ ДОКЛАДЫ

Синтез ацетиленового спирта алкинилизацией различных производных бензальдегида в каталитической системе EtMgBr/Ti(OⁱPr)₄/PhMe	208
С. Саматов, О. Зиядуллаев, Г. Отамухамедова, Л. Аблакулов	
Гем-бромнитропропенон в реакции с циклическими СН-кислотами	209
И.С. Адюков, В.В. Пелипко, И.А. Литвинов, С.В. Макаренко	
Синтез и исследование нейропротекторной активности конъюгатов Эдаравона и его аналогов с 1-аминоадамантами	210
А. Аксиненко, В. Григорьев, М. Лапшина, С. Бачурин	
Синтез конъюгатов природных хлоринов с аминоксипроизводными бензойной кислоты.....	211
А. Качермина, С. Тихонов, А. Фадеева, Н. Асилова, Е. Зубин и М. Грин	
Синтез 3-арил-2-селеноксо-1,2,3,4-тетрагидро-4-хиназолинонов и диселенидов	212
Чипинский Е.В., Аскеров Р.К., Османов В.К., Борисов А.В., Мацулевич Ж.В., Борисова Г.Н.	
Теоретическое изучение механизма реакции пропаргилхлорида с 1,3-пропандитиолятом калия	213
Е. Чиркина	
Электросинтез 2Н-тиохромен-2-онов с участием окисленной формы сероводорода в органических средах.....	214
Р. И. Джарлкасов, Т. А. Бирюкова, Е.В. Шинкарь	
Выбор метода функционала плотности для теоретического изучения многостадийных механизмов термораспада С-нитросоединений	215
Е. Николаева, Д. Чачков, Д. Егоров, Г. Храпковский, А. Шапов	
Синтез фосфоизостеров дипептидных компонент амилоида	216
С.Р. Головаш, Д.Е.Иванов, В.В. Рагулин	
Новый способ получения диэтилдителлурида	217
В.А. Грабельных, И.Н. Богданова, Н.А. Корчевин, И.Б. Розенцвейг	
Тандемный катализ на основе доноров галогенной связи — пиразолилдиодониевых солей и их комплексов с серебром(I)	218
Ильин М.В.	

Экспериментальное и теоретическое исследование реакции метиленадамантана с $\text{VF}_3 \cdot \text{TGF}$ в присутствии $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2/\text{Mg}$	219
С. Идрисова, Л. Тулябаева, Р. Салахутдинов, Д. Исламов, Т. Тюмкина	
Разработка подходов к синтезу монотерпеноидсодержащих производных фенилпропановых кислот, содержащих фрагмент спиротиазолидин-4-она.....	220
Д. И. Иванкин, О. А. Лузина и Н. Ф. Салахутдинов	
Мультикомпонентный «зеленый» синтез пирроло[2,3-<i>d</i>]пиримидинов	221
Калашникова В.М., Элинсон М.Н. Рыжкова Ю.Е.	
Циклизация <i>S</i>-бензилпроизводных бензимидазолиминов с образованием тетрагидротиадиазинового цикла и его последующие превращения	222
Е.С. Ходыкина, Д. В. Стегленко, Г.С. Бородкин, А.А. Колодина, А.В. Метелица	
Исследование таутомерии <i>C</i>-нитроимидазо[4,5-<i>e</i>]бензо[1,2-<i>c</i>;3,4-<i>c'</i>]дифуроксана методами хромато-масс-, ЯМР-спектроскопии и квантовой химии	223
В.Л. Королев, Д.С. Лоторев, М.Е. Кобякова, Т.А. Кудрявцев, С.Ю. Белоусов, В.И. Колесов, В.В. Забродин	
Окисление 3-нитро-4<i>H</i>-хроменов реагентом Козера	224
Корженко К.С., Осянин В.А.	
Новый метод получения 1,2-диалкилзамещённых имидазол-4,5-карбоксамидов.....	225
П.П. Кропачева, М.А. Брусина	
Вторая жизнь производных изоникотиновой кислоты	226
В.Н. Куликов, А.С. Мурзюкова, А.С. Романов, Ю.А. Белоусов	
Синтез производных полианилина и полииндола и их антибактериальная активность.....	227
Л.Р. Латыпова, Г.С. Усманова, А.Г. Мустафин	
Синтез адресных, пептид-содержащих липоконъюгатов	228
В.М. Липенский, М.А. Маслов	
Исследование функциональных характеристик дибензоциклобутилдиметилсилана ..	229
А.В. Лобанова, К.С. Левченко, Г.Е. Адамов, П.С. Шмелин, Е.П. Гребенников, А.Д. Кирилин	
Соли тиопирано[4,3-<i>b</i>]индол-2-ия: синтез и свойства	230
Е. А. Лысенко, А. В. Крачковская, К. Ф. Суздалев	

Сравнение методов получения 2-замещенных-бис-бензимидазолов	231
М.А. Меньшиков, М.А. Брусина	
Исследование возможности аминирования 3-гидроксиакридона.....	232
А.М. Меренкова, Т.А. Кудрявцев, Т. Н. Кудрявцева, В. Э. Мельниченко	
Трехкомпонентный синтез С3-замещенных пирроло[2,1-а]изохинолинов из 1-ароил-3,4-дигидроизохинолинов, ДМАД и СН-кислот	233
Мифтяхова А.Р., Сидakov М.Б., Борисова Т.Н.	
Присоединение меркаптоуксусной кислоты к связям С=N макроциклических оснований Шиффа – путь к новым полигетероатомным лигандам.....	234
Ю. В. Мухина, Э. Э. Дюняшева, Д. Д. Розмарицын, Е. А. Александрова, Ю. Г. Тришин	
2,2-Дизамещенные-4-метилен-1,3-диоксоланы в реакциях дихлорциклопропанирования	235
Мусин А.И., Войнов В.А., Борисова Ю.Г., Раскильдина Г.З.	
Нитро → цис-нитрит перегруппировка как альтернативный механизм первичного акта термораспада нитроаренов	236
Е. Николаева, Д. Чачков, А. Шамов, Г. Храпковский	
Замечание о закономерности структуры спектра энергетических состояний крупных молекулярных систем	237
Новосадов Б. К.	
Влияние строения алифатических спиртовых растворителей на скорости поглощения кислорода и расходования эпоксида в двойной системе эпоксид стирола – <i>p</i>-толуолсульфоновая кислота.....	238
Л.В. Петров, Б.Л. Психа, В.М. Соляников	
Превращения бис-α-гидроксиалкилфосфонатов в α-галоген- и α-кетифосфонаты	239
А.С. Рудаков, Е.А. Александрова, О.В. Ермакова, Ж.М. Култай, Ю.Г. Тришин	
О важности выбора базисного набора при квантово-химическом расчете релятивистских поправок к константам экранирования ЯМР	240
И.Л. Русакова и Ю.Ю. Русаков	
Синтез ацетиленового спирта алкинилизацией различных производных бензальдегида в каталитической системе EtMgBr/Ti(O^{<i>i</i>}Pr)₄/PhMe	241
С. Саматов, О. Зиядуллаев, Г. Отамухамедова, Л. Аблакулов	

Управление зарядово-транспортными характеристиками новых донорно-акцепторных молекул посредством термической обработки	242
М. Сидельцев, И. Кузнецов, А. Пирязев, А. Ф. Ахьямова, А. В. Аккуратов	
Синтез гибридных кремнийсодержащих фитогормонов на основе амидов 1-нафтилуксусной кислоты	243
А. Солдатенко, М. Молокеев, Н. Лазарева	
Влияние структурных факторов на каталитическую активность бензиламинатных <i>CN</i>-палладациклов в реакции Сузуки-Мияура	244
М.П. Тимеркаева	
Особенности циклизации 2-((2-акридин-9-ил)тио)-1-фенилэтан-1-она в серной кислоте.....	245
Кудрявцев Т.А., Ткаченко Ю.А., Кудрявцева Т.Н., Мельниченко В.Э.	
Синтез новых пиразолов из 2-гидразинил-3,5-динитропиридина	246
Д.В. Володин, Ю.Н. Власова, М.А. Кравченко и И.И. Устинов	
Каскадное сульфонирование/циклизация/дегидратация ацилпропаргиламинов в системе S_8/KOH/EtOH: однореакторный синтез 1,2-дигидро-3<i>H</i>-пиррол-3-тионов	247
Е.М. Вый, П.А. Волко	
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ.....	248

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

Искусственный интеллект в химических исследованиях: что нас ждет в 21 веке?

Анаников В.П.

Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН,
Ленинский проспект 47, Москва; <http://AnanikovLab.ru>
*e-mail: 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]. В данном докладе основное внимание уделяется вопросу анализа и визуализации данных в микро- и нано-масштабных диапазонах исследования.

Благодарность. Исследование выполнено при поддержке гранта РНФ 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>

P,N,N',N''-лиганды как перспективная платформа для создания люминесцентных комплексов металлов 11 группы

А. Артемьев

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090, Россия, Новосибирск,
пр. Ак. Лаврентьева, 3*

E-mail: chemisufarm@yandex.ru

Люминесцентные комплексы металлов 11 группы (Au, Ag, Cu) привлекают огромное внимание исследователей своими уникальными фотофизическими свойствами и огромным структурным разнообразием. Эти соединения при комнатной температуре часто проявляют эффективную фосфоресценцию или замедленную флуоресценцию E-типа (TADF) в широком спектральном диапазоне (400–1200 нм). Кроме того, способность комплексов Cu(I), Ag(I) и Au(I) обратимо изменять свои люминесцентные свойства при внешних физических или химических воздействиях делает эти соединения перспективными “умными” материалами для различных сенсорных приложений.

В настоящем докладе обсуждается оригинальный подход к дизайну ярко-люминесцирующих комплексов Cu(I), Ag(I), Au(I)-Cu(I) и Au(I)-Ag(I), основанный на использовании C₃-симметричных P,N,N',N''-лигандов типа [2-Py(CH₂)_n]₃P (2-Py = 2-пиридил; n = 0–3). В частности, будут обсуждаться:

- комплексы Cu(I) на основе трис(2-пиридил)фосфина и родственных лигандов [1, 2];
- беспрецедентные кластеры Ag(I) на основе трис(2-пиридил)фосфина [3, 4];
- тетраэдрические кластеры Au@M₄ на основе трис(2-пиридил)фосфина [5];
- кластеры Au(I)-Ag(I) и Au(I)-Cu(I) с трис[(пиридин-2-ил)метил]фосфином [6];
- первый пример μ₃-координации атома фосфора фосфинового лиганда в фосфоресцентных комплексах Cu(I) с трис[2-(пиридин-2-ил)этил]фосфином [7].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 21-73-10110).

Литература

- [1] Artem'ev A.V., Baranov A.Yu., Berezin A.S., et al. *Dalton Trans.*, **2020**, 49, 3155-3163.
- [2] Artem'ev A.V., et al. *Dalton Trans.*, **2022**, 51, 1048-1055.
- [3] Artem'ev A.V., Tolstoy P.M., Gushchin A.L., et al., *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 12425-12429.
- [4] Artem'ev A.V., Yersin H., et. al., *Inorg. Chem. Front.*, **2019**, 6, 3168-3176.
- [5] Artem'ev A.V., Baranov A.Yu., Slavova S.O., et al. *Inorg. Chem.*, **2022**, 61, 10925-10933.
- [6] Artem'ev A.V., Baranov A.Yu., Berezin A.S., et al. *Chem. Eur. J.*, **2022**, 28, e202201563.
- [7] Artem'ev A.V., Gritsan N.P., et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60, 12577-12584.

Превращения непредельных соединений в условиях суперэлектрофильной активации

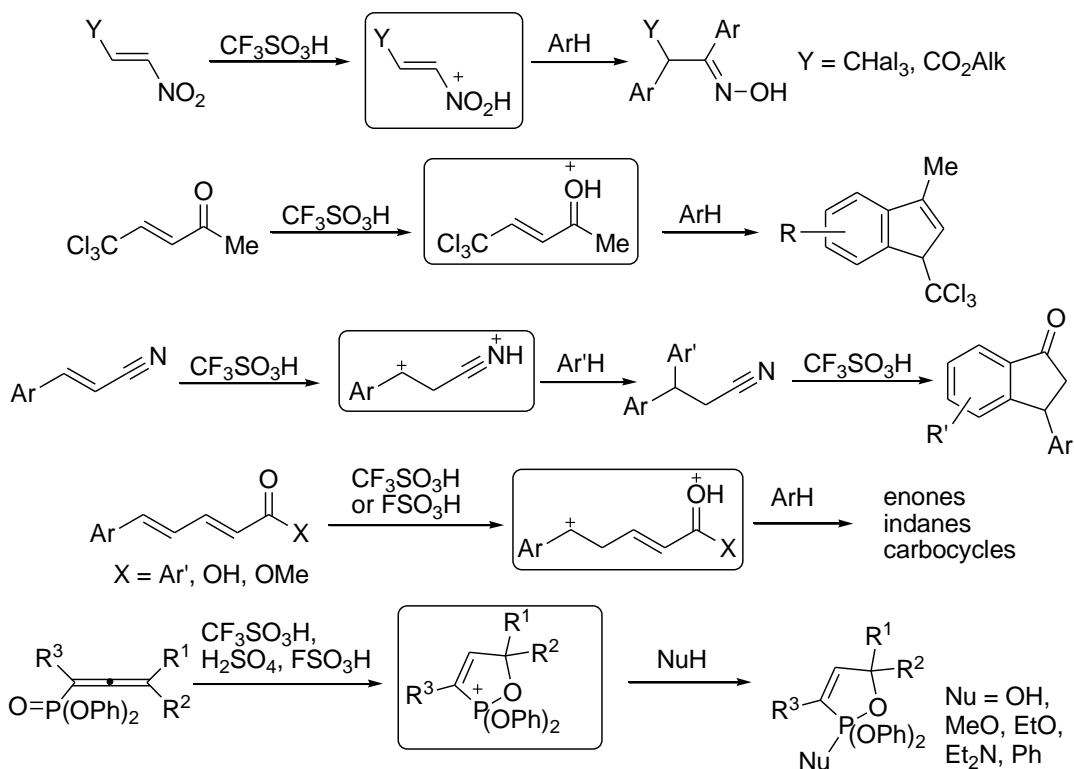
А.В. Васильев^{1,2}

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, 199034, Россия, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9

² Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет, 194021, Россия, Санкт-Петербург, Институтский пер., 5

E-mail: aleksvasil@mail.ru

Реакции разнообразных алкенов [1], алкинов [2], сопряженных диенов [3] и инонов [4], а также алленов [5] в условиях суперэлектрофильной активации под действием сильных кислот Бренстеда ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, FSO_3H) и Льюиса (AlCl_3 , AlBr_3), протекающие через промежуточное генерирование высоко реакционноспособных катионных интермедиатов, приводят к получению новых органических соединений: полифункциональных веществ, карбо- и гетероциклов и др.



Исследование выполнено при поддержке гранта РНФ № 21-13-00006.

Литература

- [1] I.A. Shershnev, I.A. Boyarskaya, A.V. Vasilyev, *Molecules*. **2022**, *27*, 6675.
- [2] Y.G. Gorbunova, D.S. Ryabukhin, A.V. Vasilyev, *Beilst. J. Org. Chem.* **2021**, *17*, 2663-2667.
- [3] M.A. Kochurin, A.R. Ismagilova, D.N. Zakusilo, O.V. Khoroshilova, I.A. Boyarskaya, A.V. Vasilyev, *New J. Chem.* **2022**, *46*, 12041-12053.
- [4] A.S. Zalivatskaya, A.A. Golovanov, I.A. Boyarskaya, M.A. Kruykova, O.V. Khoroshilova, A.V. Vasilyev, *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, 2634-2649.
- [5] S.V. Lozovskiy, A.Yu. Ivanov, A.V. Vasilyev, *Beilst. J. Org. Chem.* **2019**, *15*, 1491-1504.

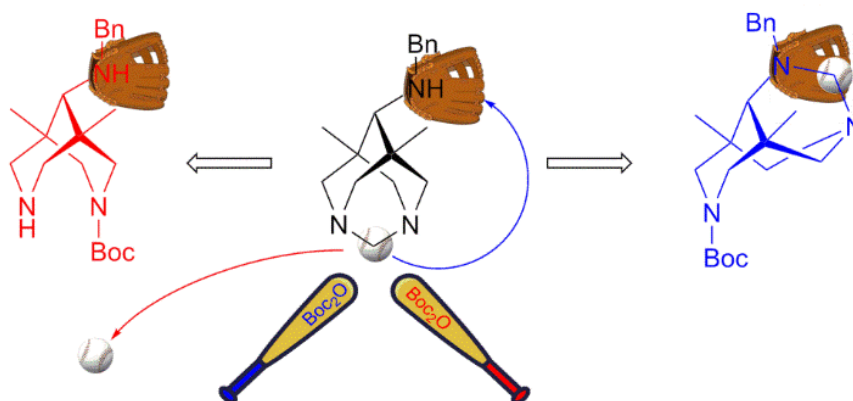
Использование аминокетильной группы в 9-м положении биспидинового каркаса для получения новых гетероциклов и катализаторов

А. Медведько, М. Калинин, М. Миняев, и С. Вацадзе

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119991, Россия, Москва,
Ленинский пр-т, 47

E-mail: zurabych@gmail.com

В лекции будет рассказано о том, как конкуренция двух атомов азота за Boc-группу привела к неожиданному образованию новой гетероциклической системы.



В результате разработан новый подход к получению N,N'-несимметрично замещенных 9-аминобиспидинов путем реакции удаления аминального мостика в 6-амино-1,3-диазаадамантане, принципиальной особенностью которого является возможность селективно функционализировать все три атома азота. Охарактеризованы интермедиаты реакции удаления аминального мостика 1,3-диазаадамантана и на основе анализа их строения предложен механизм этой реакции. Получены и структурно охарактеризованы представители ранее неизвестной насыщенной гетероциклической 1,5,9-триазатрицикло[5.3.1.0^{3,8}]ундекановой системы.

Полученные результаты позволяют направленно получать тризамещенные биспидины, содержащие различные по своей природе группы, в том числе, так называемые «репортерные» (в данном проекте в этом качестве используются радикальные метки), что важно с точки зрения *operando* мониторинга органокаталитических реакций.

Работа поддержана грантом РФФ (23-73-00122).

Литература

[1] M. Kalinin, A. Medved'ko, M. Minyaev, and S. Vatsadze, *Journal of Organic Chemistry*. 2023, <https://doi.org/10.1021/acs.joc.3c00514>

Новый взгляд на фуразанопиразины

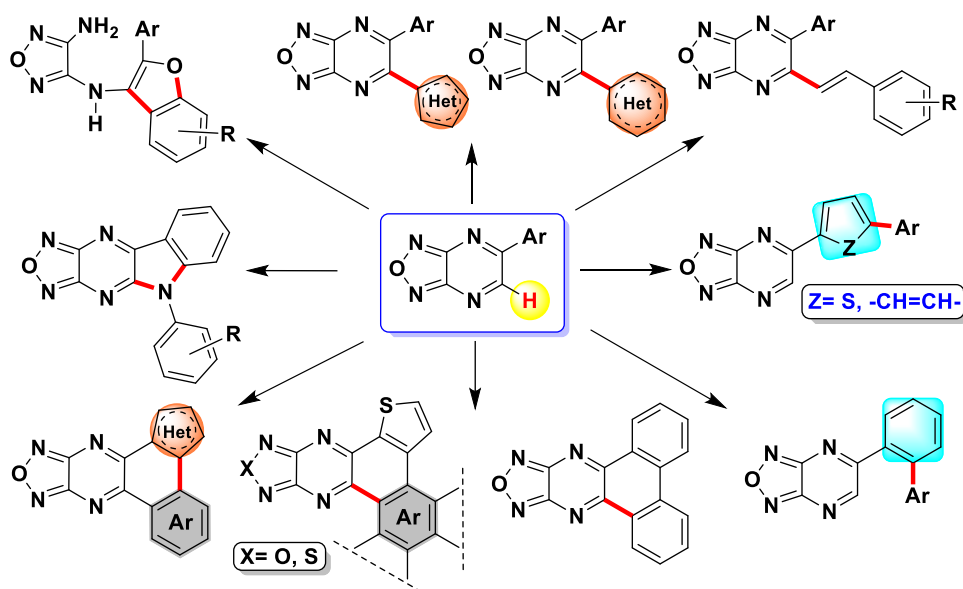
Е.В. Вербицкий^{1,2}, Ю.А. Квашнин^{1,2}, Г.Л. Русинов^{1,2}, В.Н. Чарушин^{1,2}

¹Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН, 620137,
Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22 / Академическая, 20
²Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
620002, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

E-mail: Verbitsky@ios.uran.ru

Традиционно химия фуразано[3,4-*b*]пиразинов ([1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразинов) рассматривается в качестве удобной синтетической платформы для дизайна новых высокоэнергетических веществ и биологически активных соединений с определенным кругом фармакологического действия.

В докладе будут рассмотрены новые подходы к модификации фуразано[3,4-*b*]пиразинового остова в результате реакций прямой С-Н функционализации (S_N^H -реакций) и металл-катализируемых кросс-сочетаний, которые продемонстрировали высокую эффективность при получении широкого спектра пуш-пульных и полициклических систем, а также показали возможность использования этих соединений для создания перспективных флуоресцентных, нелинейно-оптических и полупроводниковых материалов для органической электроники и сенсорики [1].



Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № АААА-А19-119011790132-7).

Литература

[1] Квашнин, Ю.А.; Вербицкий, Е.В.; Русинов, Г.Л.; В.Н. Чарушин. *Изв. АН Сер. хим.*, **2022**, 7, 1342-162.

Как абиотические металлокатрохелатные и неорганические полиэдрические соединения могут взаимодействовать с природными системами? Новые биомишени – новые 3D-биоэффекторы «SIZE MATTERS, SO DOES SHAPE»

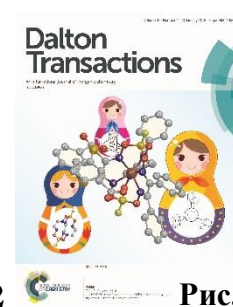
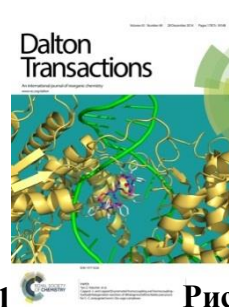
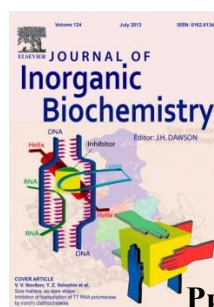
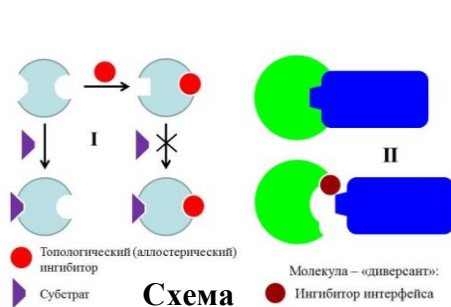
Я.З. Волошин

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991 Россия, Москва, Ленинский пр. д.31

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
119334 Россия, Москва, ул.Вавилова д.28, стр.1

E-mail: voloshin@igic.ras.ru; voloshin@ineos.ac.ru

Современный подход к созданию лекарственных препаратов использует новые биологические мишени: скрытые аллостерические центры (Схема, I) и интерфейсы макромолекулярных взаимодействий (II). Такие мишени требуют создания новых молекул, имеющих жесткую трехмерную геометрию и большую поверхность. Поэтому, КАК РАЗМЕР, ТАК И ФОРМА молекулы биоэффектора ИМЕЮТ ЗНАЧЕНИЕ. Концепция топологических лекарств [1, 2] предполагает использование полиэдрических и макрополициклических соединений – абиотиков (клатрохелатов, фуллеренов, клозо-боратов и карборанов) как молекулярной платформы для дизайна биоэффекторов: их трехмерные геометрически заданные остовы перспективны для реализации значительного числа межмолекулярных взаимодействий с биомacroмолекулами и/или их супрамолекулярными ансамблями (Рис. 1). Клатрохелаты заданной структуры и функциональности с терминальными биорелевантными и/или реакционноспособными группами являются высокоэффективными транскрипционными ингибиторами в системах биосинтеза нуклеиновых кислот (Рис. 1,2 [3]), обладают антифибрилогенной [4] и противоопухолевой активностью [5] и высоким оптическим откликом (Рис.3) в видимой области при их взаимодействии с глобулярными белками [6], являясь перспективными для диагностики и терапии ряда вирусных, онкологических и нейродегенеративных заболеваний.



Литература

- [1] Y.Z. Voloshin, I.G. Belaya, R.Krämer, *Cage metal complexes: clathrochelates revisited*, Springer, 2017 [Клеточные комплексы металлов: клатрохелаты возвращаются, Москва, 2019].
- [2] Y.Z.Voloshin et al., *J. Inorg.Biochem.*, 2013, 124, 42; *RSC Adv.*, 2015, 5, 72621 (a review).
- [3] Y.Z.Voloshin et al., *Chem.Comm.*, 2014, 50, 3166; *Dalton Trans.*, 2014, 43, 17934.
- [4] Y.Z.Voloshin et al., *Bioorg.Med.Chem.*, 2014, 22, 1883.
- [5] Y.Z.Voloshin et al., *Bioorg.Med.Chem.*, 2016, 26, 626.
- [6] Y.Z.Voloshin et al., *Dalton Trans.*, 2018, 47, 1036; *Metallomics*, 2019, 11, 338; *RSC Adv.*, 2019, 9, 24218; *Biomolecules*, 2020, 10, 1602; *Russ.J.Inorg.Chem.*, 2020, 65, 1513.

Предсказание свойств полимеров с помощью нейронных сетей: основные проблемы и возможные решения

С. Люлин¹

¹Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, 199004, Россия,
Санкт-Петербург, Большой пр. В.О. 31

E-mail: s.v.lyulin@gmail.com

Разработка новых полимеров с контролируемыми свойствами требует использования методов виртуального дизайна, новые подходы в котором помимо атомистического моделирования, учитывающего особенности химической структуры на атомарном уровне, все больше основываются на использовании методов глубокого машинного обучения. Одной из важнейших характеристик, имеющей прямое отношение к диапазону рабочих температур использования полимеров, является температура стеклования T_g . Ее зависимость от множества параметров (молекулярной массы, молекулярного-массового распределения, экспериментального метода определения и условий его проведения и др.) существенно ограничивает получение большого количества единообразно полученных данных, которые можно было бы использовать для обучения современных глубоких нейронных сетей.

В настоящей работе на примере двух классов полимеров, полиимидов (ПИ) и полиаминов (ПА), разработаны графовые сверточные нейронные сети (GCNN) для прогнозирования температуры стеклования T_g полимеров. Для обучения GCNN предложена оригинальная методика использования подхода «обучения с переносом» с помощью «синтетических» (расчетных) баз данных для предварительного обучения и известных экспериментальных данных для окончательной настройки. Разработанная «синтетическая» база данных содержит более 6 миллионов повторяющихся единиц полимеров и теоретические значения их T_g , рассчитанные с помощью вычислительной схемы А.А. Аскадского. Разработанная GCNN, позволяет оценить T_g со средней абсолютной ошибкой (MAE) около 20 К. Предложенная методология является достаточно универсальной и может быть обобщена для прогнозирования других свойств различных полимеров и сополимеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (соглашение № 22-13-00066).

Литература

[1] I. V. Volgin, P.A. Batyr, A. V. Matseevich, A. Yu. Dobrovskiy, M. V. Andreeva, V. M. Nazarychev, S. V. Larin, M. Ya. Goikhman, Yu. V. Vizilter, A. A. Askadskii, and S. V. Lyulin, *ACS Omega*. **2022**, 7, 48, 43678–43691

Молекулярное моделирование в решении химических задач

М.Г. Медведев¹

*¹Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской Академии Наук,
Ленинский проспект, 47, г. Москва, 119991, Россия*

E-mail: medvedev.m.g@gmail.com

Почему одни соединения имеют определённые свойства, а другие нет? Почему реакции идут так, как они идут? С тех пор, как химия стала точной наукой, учёные-химики работают над созданием концепций, отвечающих на эти вопросы и позволяющих предсказывать поведение ещё не синтезированных химических соединений и неоткрытых химических реакций.

Однако не все концепции оказываются корректными, и на смену им приходят новые, ещё не опровергнутые.

Современная теоретическая химия позволяет «увидеть» протекание химических реакций на масштабах отдельных молекул и проанализировать перераспределение электронов в ходе их протекания, учесть различные динамические и концентрационные эффекты. Всё это позволяет находить границы применения существующих концепций и создавать новые концепции, обобщающие химическое поведение сложных химических систем.

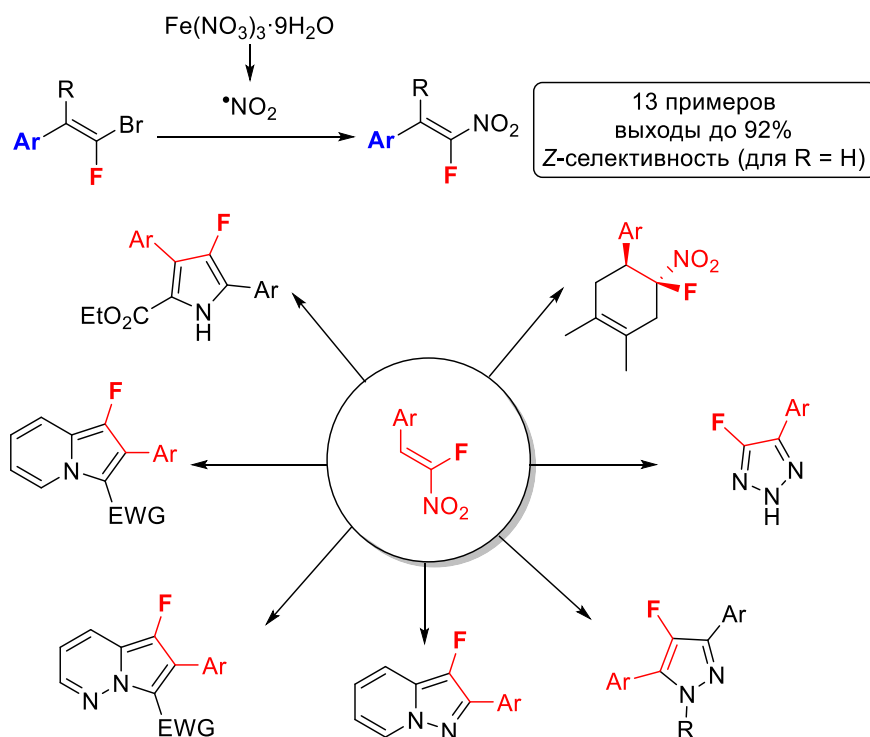
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 22-73-10124).

ФТОРИРОВАННЫЕ НИТРОСТИРОЛЫ – НОВЫЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ БЛОКИ

Ненайденко В.Г.

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



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.

Синтез халькогенорганических соединений с использованием элементных халькогенов в системе гидразингидрат - основание

И.Б. Розенцвейг

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, 664033, Россия, Иркутск, ул. Фаворского, 1

E-mail: i_roz@irioch.irk.ru

Применение халькогенорганических соединений в материаловедении, биологии, медицине, органическом синтезе и в решении многих теоретических проблем органической химии является стимулом для развития новых промышленно ориентированных методов синтеза этих ценных реагентов. Наиболее эффективные подходы к получению органических халькогенидов как линейного, так и циклического строения основаны на использовании удобных в обращении элементных халькогенов, среди которых сера является техногенным сырьем. Для превращения элементных халькогенов в реакционноспособные нуклеофильные реагенты разработано большое число восстановителей, среди которых важное место занимает гидразин, используемый в виде коммерчески доступной формы – гидразингидрата. В докладе представлены возможности использования гидразингидрата в синтезе широкого ряда труднодоступных халькогенорганических соединений.

Медицинская химия в создании лекарств нового поколения для лечения социально-значимых заболеваний

Салахутдинов Н.Ф.

*Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения
Российской академии наук, 630090, Новосибирск, проспект академика Лаврентьева, 9,*

e-mail: anvar@nioch.nsc.ru

Важнейшим направлением медицинской химии, позволяющим получать новые, эффективные препараты, является использование синтетических трансформаций природных соединений. Наиболее эффективным является вовлечение в синтез соединений, обладающих нативной биологической активностью и имеющих доступную сырьевую базу.

Основные усилия нашей команды сосредоточены на создании агентов в наиболее востребованных терапевтических классах – онкологии, разнообразных вирусных инфекциях, нейродегенеративных заболеваниях, кардиологии.

Во всех перечисленных областях найдены соединения-лидеры большинство которых прошли цикл доклинических испытаний.

Так обнаружен противовирусный агент Камфецин – производное природной камфоры, который обладает не только выдающейся активностью к штамму H1N1 вируса гриппа, но и способен активно ингибировать широкий спектр других штаммов вируса гриппа. Найдены соединения-лидеры в борьбе с оспой, вирусами Эбола и Марбург.

Производное α -пинена Проттремин проявил высокую антипаркинсоническую активность и находится на стадии клинических испытаний.

Производное природной усниновой кислоты является эффективным ингибитором Тирозил-ДНК-фосфодиэстеразы 1 (Tdp1), являющимся важным ферментом системы репарации ДНК, ответственным за лекарственную устойчивость многих злокачественных заболеваний. Совместное использование этого агента и цитостатика кампотецина позволяет надеяться на успех в лечении такого непростого онкозаболевания как рак легкого.

Серьезные успехи были достигнуты в создании препаратов, обладающих анальгетическим действием и регулирующих содержание сахара в крови.

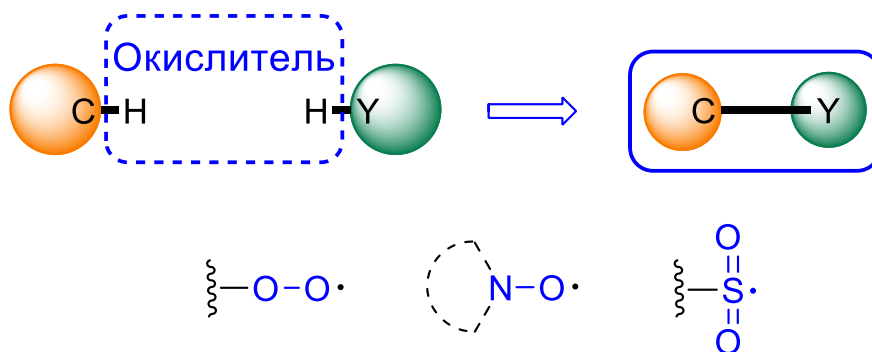
Пероксильные, N-оксильные и сульфонильные радикалы в реакциях окислительного сочетания

А.О. Терентьев, И.Б. Крылов, О.М. Мулина, В.А. Виль и С.А. Павельев

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 47

E-mail: terentev@ioc.ac.ru

Разработка процессов окислительного сочетания с образованием связей углерод-углерод, углерод-гетероатом и гетероатом-гетероатом является одной из приоритетных задач современного органического синтеза за счет высокой атом-экономичности, экологичности и удобства проведения синтеза. Эти преимущества обусловлены отсутствием необходимости введения уходящих групп в молекулы исходных субстратов, вследствие чего снижается количество синтетических стадий, отходов и затрат. Во многих случаях реакции окислительного сочетания проводятся в одну технологическую стадию.



В докладе представлен, главным образом, цикл работ по генерации и применению пероксильных, N-оксильных и сульфонильных радикалов в реакциях окислительного сочетания. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 21-13-00205).

Литература

- [1] A.S. Budnikov, I.B. Krylov, I.V. Kuzmin, O.O. Segida, A.V. Lastovko, M.I. Shevchenko, G.I. Nikishin, A.O. Terent'ev, *Org. Chem. Front.* **2023**, *10*, 388-398
- [2] S.A. Paveliev, O.O. Segida, O.M. Mulina, I.B. Krylov, A.O. Terent'ev, *Org. Lett.* **2022**, *24*, 8942-8947
- [3] S.A. Paveliev, O.O. Segida, A. Dvoretzkiy, M.M. Dzyunov, U.V. Fedorova, A.O. Terent'ev, *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 18107-18116
- [4] V.A. Vil', V.M. Merkulova, A.I. Ilvovskiy, S.A. Paveliev, G.I. Nikishin, A.O. Terent'ev, *Org. Lett.* **2021**, *23*, 5107-5112
- [5] A.O. Terent'ev, O.M. Mulina, V.D. Parshin, V.A. Kokorekin, G. I. Nikishin, *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 3482-3488
- [6] O.M. Mulina, D.A. Piryach., G.I. Nikishin, A.O. Terent'ev, *Eur. Org. Chem.* **2019**, *26*, 4179-4188
- [7] O.M. Mulina, N.V. Zhironkina, S.A. Paveliev, D.V. Demchuk, A.O. Terent'ev, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 1818-1824

Реакции кросс-сочетания с участием нитронилнитроксилов – эффективный подход к высокоспиновым органическим системам

**Е. Третьяков¹, И. Заякин¹, П. Петунин², П. Постников², Н. Грицан³, Д. Горбунов³,
М. Федин⁴, А. Богомяков⁴, и А. Корлюков⁵**

¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119991, Российская Федерация,
Москва, Ленинский просп., 47

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет

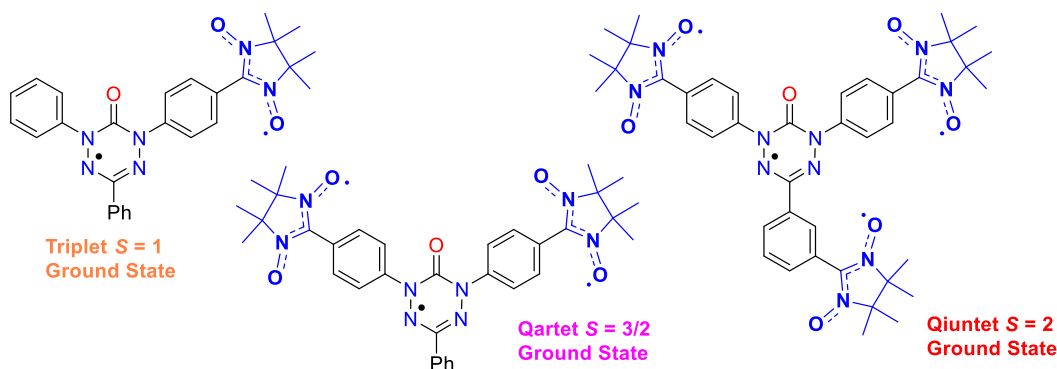
³Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН

⁴Институт «Международный томографический центр» СО РАН

⁵Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

E-mail: tretyakov@ioc.ac.ru

Создание органических би- и полирадикалов, имеющих высокоспиновое основное состояние ($S \geq 1$) и большой энергетический зазор ($\Delta E > 100$ К) между основным и ближайшим возбужденным низкоспиновым состоянием, является актуальной задачей в области молекулярного дизайна магнетиков [1]. Новые возможности в конструировании высокоспиновых систем открывают палладий-катализируемые реакции кросс-сочетания металлоорганических производных нитронилнитроксилов с арилгалогенидами [2]. Квалифицированное использование этих реакций позволило получить стабильные ди-, три- и тетрарадикалы, характеризуемые триплетным, квартетным и квинтетным основным состоянием, соответственно. Высокоспиновые парамагнетики полностью охарактеризованы методами монокристаллического РСА, СКВИД-магнитометрии, ЭПР-спектроскопии, ЦВА, а также изучены с использованием квантово-химических подходов [3, 4].



Литература

- [1] E.V. Tretyakov, V.I. Ovcharenko, A.O. Terent'ev, I.B. Krylov, T.V. Magdesieva, D.G. Mazhukin, and N.P. Gritsan, *Russ. Chem. Rev.*, **2022**, 91, 1.
- [2] I. Zayakin, E. Tretyakov, A. Akyeva, M. Syroeshkin, Ju. Burykina, A. Dmitrenok, A. Korlyukov, D. Nasyrova, I. Bagryanskaya, D. Stass, and V. Ananikov, *Chem. Eur. J.*, **2022**, e202203118.
- [3] E. Tretyakov, S. Zhivetyeva, P. Petunin, D. Gorbunov, N. Gritsan, I. Bagryanskaya, A. Bogomyakov, P. Postnikov, M. Kazantsev, M. Trusova, I. Shundrina, E. Zaytseva, D. Parkhomenko, E. Bagryanskaya and V. Ovcharenko, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59, 20704-20710.
- [4] E. Tretyakov, P. Petunin, S. Zhivetyeva, D. Gorbunov, N. Gritsan, M. Fedin, D. Stass, R. Samoilova, I. Bagryanskaya, I. Shundrina, A. Bogomyakov, M. Kazantsev, P. Postnikov, M. Trusova and V. Ovcharenko, *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, 143, 8164–8176.

Электронные спины в функциональных пористых материалах: введение, изучение, применение

М.В. Федин, А.С. Порываев

Международный томографический центр СО РАН, 630090, Россия, Новосибирск,
Институтская 3а

E-mail: mfedin@tomo.nsc.ru

Нано- и мезопористые материалы привлекают огромный интерес в современной химии и материаловедении и применяются, в том числе, для решения задач катализа, сорбции, разделения смесей, хранения газов и др. Введение электронных спинов в пористые материалы способно привести к возникновению новых функциональных свойств и, одновременно, предоставить возможности исследования данных материалов методами магнитного резонанса [1-6]. В частности, инкапсулирование нитроксильных спиновых зондов в металл-органические каркасы (МОК) позволяет применять методы электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) для изучения процессов сорбции и разделения смесей углеводородов [1,3], а также для изучения процессов аморфизации МОК под внешним давлением и разработки путей минимизации данных воздействий [2]. Введение триазинильных радикалов в мезопористые органокремниевые материалы открывает новые возможности для реализации квантовых вычислений [4]. Кроме того, данные материалы являются эффективными сорбентами NO_x из воздуха и могут быть использованы в ряде экологических приложений [5]. Наконец, направленная оптимизация структуры МОК с введением парамагнитных металлов открывает возможности создания эффективных катализаторов орто-пара конверсии водорода для его ожижения и хранения, что важно для водородной энергетики будущего [6].

Работа поддержана грантами РФФИ и Мегагрантом Правительства РФ (075-15-2021-580).

Литература

- [1] D. M. Polyukhov, A. S. Poryvaev, S. A. Gromilov, M. V. Fedin, *Nano Lett.* **2019**, *19*, 6506-6510.
- [2] A. S. Poryvaev, D. M. Polyukhov, M. V. Fedin, *ACS Appl. Mater. Interf.* **2020**, *12*, 16655-16661.
- [3] D. M. Polyukhov, A. S. Poryvaev, A. S. Sukhikh, S. A. Gromilov, M. V. Fedin, *ACS Appl. Mater. Interf.* **2021**, *13*, 40830-40836.
- [4] A. S. Poryvaev, E. Gjuzi, D. M. Polyukhov, F. Hoffmann, M. Fröba, M. V. Fedin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 8683-8688.
- [5] A. S. Poryvaev, E. Gjuzi, A. A. Yazikova, D. M. Polyukhov, Y. N. Albrekht, A. A. Efremov, N. A. Kudriavkh, V. V. Yanshole, F. Hoffmann, M. Fröba, M. V. Fedin, *ACS Appl. Mater. Interf.* **2023**, *15*, 5191-5197.
- [6] D. M. Polyukhov, N. A. Kudriavkh, S. A. Gromilov, A. S. Kiryutin, A. S. Poryvaev, M. V. Fedin, *ACS Energy Lett.* **2022**, *7*, 4336-4341.

Голографические фотополимерные материалы. Ветви развития.

В.В. Шелковников

*Новосибирский институт органической химии им. Н.Н.Ворожцова Сибирского Отделения
Российской Академии Наук, 630090, Россия, г.Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 9.*

e-mail: vice@nioch.nsc.ru

Рассмотрены варианты применения и этапы развития голографических фотополимерных материалов (ГФПМ) в Новосибирском институте органической химии им. Н.Н.Ворожцова СО РАН. В частности, обсуждаются следующие направления в разработке ГФПМ. Материалы для голографической записи при двухфотонном возбуждении и при возбуждении на синглет-триплетных переходах. Использование солей тиоксантенония и их комплексов с переносом заряда для сенсibilизации ГФПМ. Запись цветных голограмм в однослойных и слоистых фотополимерных материалах. Формирование решёток второго порядка при формировании отражательных голограмм. Применение голографического метода для исследования кинетики фотополимеризации в слоях при импульсной и непрерывной записи. Применение усадки для получения голографического цветоделённого изображения.

Синтез, исследование и применение органических гипервалентных соединений галогенов

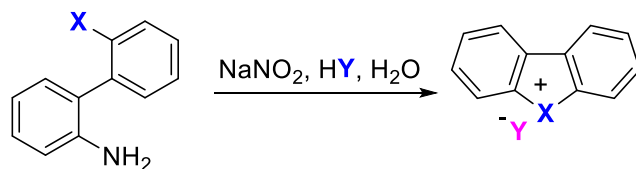
М.С. Юсубов¹, И.А. Миронова¹, П.С. Постников¹, Н.С. Солдатова¹, В.В. Жданкин¹, А. Йошимура²

¹Томского политехнического университета, 634050, Россия, Томск, пр. Ленина, 30

²Faculty of Pharmaceutical Sciences, Aomori University, 030-0943, Japan, Aomori, 2-3-1 Kobata

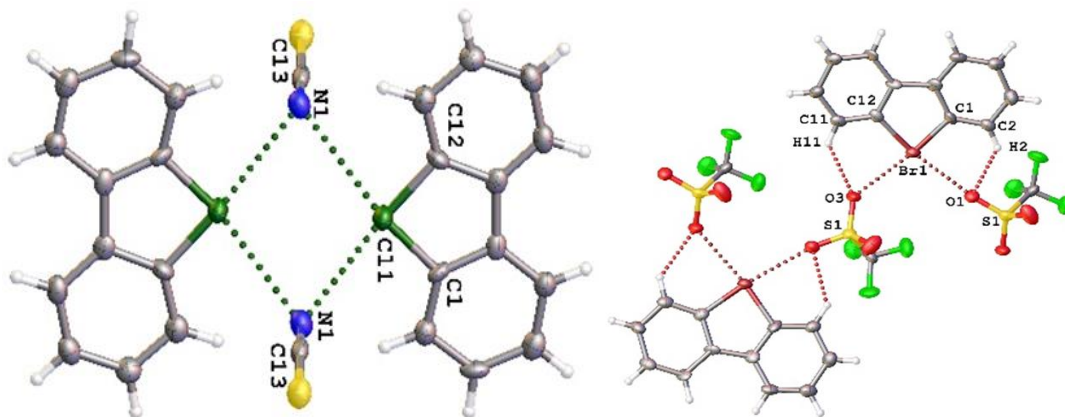
E-mail: yusubov@tpu.ru

Органоhipervalентные соединения иода являются очень распространенными реагентами, широко используемыми в области химии и биологии [1,2]. Тем не менее, органические гипервалентные соединения других галогенов, таких как брома, хлора и в особенности фтора, остаются практически малоизвестными, и только в последние годы начали активно исследоваться [3-5].



X = Cl, Br, I

Y = Cl, BF₄, HSO₄, H₂PO₄, NO₃, OAc, OCOCF₃, OTf, Ntf₂, SCN



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

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

КЛЮЧЕВЫЕ ДОКЛАДЫ

Остов BODIPY как антенна для инициирования фотопревращений ВИДИМЫМ СВЕТОМ

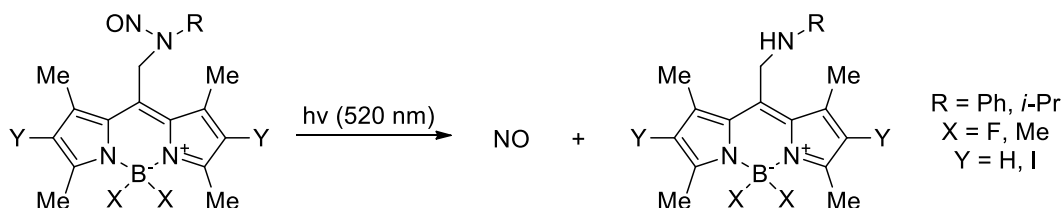
А. Ю. Воробьев,¹ М. А. Панфилов,¹ Лякишева И. В.,¹ Каргодина Т. Ю.,¹
Москаленский А. Е.²

¹Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова, 630090, Россия,
Новосибирск, просп. акад. Лаврентьева 9

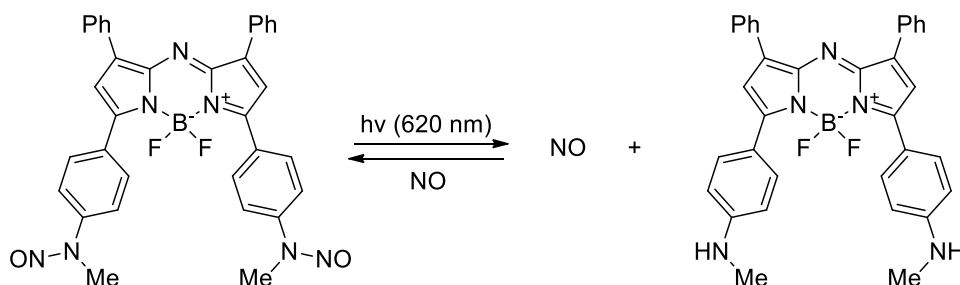
²Новосибирский государственный университет, 630090, Россия, Новосибирск, ул. Пирогова 1

E-mail: vor@nioch.nsc.ru

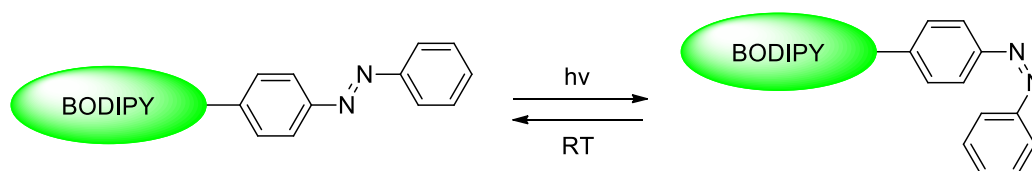
Бурное развитие фотофармакологии и фотобиологии в последние годы стимулировало повышенное внимание к фотолabileм соединениям, высвобождающим биологически-активные молекулы под действием света, а также к фотопереклuchателям. Наибольший интерес представляют такие превращения, осуществляющиеся в области видимого, красного и ближнего ИК света. В своей работе мы применяем подход, основанный на использовании красителей BODIPY в качестве антенны для поглощения света и инициирования фотопревращений. Так, были получены *N*-нитрозо мезо-аминометил-BODIPY выделяющие NO под действием зеленого света.



Переход от остова BODIPY к aza-BODIPY позволило получить фотодонор NO, работающий в красной области. Интересно, в данном случае отщепление NO происходит обратимо.



Сочетание остова BODIPY с фрагментом азобензола позволило достичь фотоизомеризации *E*-изомера в *Z*- при освещении зеленым светом.



Перспективы использования природных полисахаридов для синтеза биологически-активных нанокompозитов

М.В. Зверева, Г.П. Александрова

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

Россия, Иркутск, 664033, ул. Фаворского, 1,

E-mail: mlesnichaya @irioch.irk.ru

Особое место среди потенциальных областей практического применения наноматериалов занимает медицина и биология и смежные с ними области. В частности, нанотехнологии предлагают перспективные материалы для разработки активных фармацевтических препаратов, медицинской визуализации и диагностики, компонентов имплантов, препаратов ускоряющих регенерацию тканей, антиоксидантных средств, иммуноадыювантов, а также материалов сочетающих в себе несколько вышеперечисленных ценных свойств. Кроме того весьма перспективным является использование наноматериалов в сельском хозяйстве, в качестве ускорителей роста и созревания растений, средств повышающих их устойчивость к абиотическому стрессу, средств увеличивающих урожай и способствующих его сохранению, пестицидных средств, биодоступных удобрений и т.д.

Само понятие нанообъект, или в нашем конкретном случае наночастица является достаточно сложным и требует обязательной конкретизации таких важнейших параметров как химический состав, размер, морфология и тип стабилизирующей оболочки на их поверхности, для потенциального прогнозирования наличия тех или иных свойств у наноматериалов на их основе, так как выраженность той или иной активности (химической, биологической, каталитической) или свойств (оптические, магнитные) кардинальным образом зависят от этих параметров. В свою очередь перед исследователями открывается возможность направленного варьирования морфологии, размера или типа стабилизации наночастиц посредством выбора методики синтеза и изменения условий его проведения, для получения материалов с заданными физико-химическими и биологическими свойствами.

В докладе представлены основные результаты практического использования природных полисахаридов для синтеза на их основе водорастворимых гибридных неорганo-органических нанокompозитов, сочетающих в себе весь комплекс выраженных биологических свойств наноразмерной фазы с водорастворимостью и биосовместимостью стабилизирующих их поверхность полисахаридных макромолекул.

Синтез ацетиленовых спиртов на основе реакции алкинилирования некоторых кетонов

О.Э. Зиядуллаев¹, Г.К. Отамухамедова¹, Ф.З. Кушбаков¹, Ф.Х. Буриев¹, О.Э.
Бойтемиров²

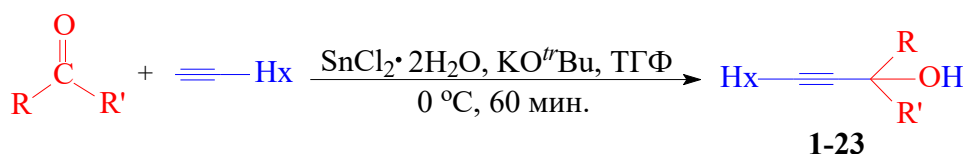
¹Чирчикский государственный педагогический университет, 111700, Узбекистан,
г. Чирчик, ул. А.Темура, дом 104

²Национальный университет Узбекистана, 100174, Узбекистан,
г. Ташкент, ул. Университетская, дом 4

E-mail: bulak2000@yandex.ru

На сегодняшний день получило широкое распространение производство органических соединений, применяемых в химической [1], нефтегазовой [2], резино-технической [3], фармацевтической [4] и металлургической [5] промышленности на основе ацетиленовых спиртов, содержащих в молекуле активные центры.

В работе изучен процесс синтеза ацетиленовых спиртов на основе реакции этинилирования алифатических, ароматических, циклических и гетероциклических кетонов октином-1 с использованием каталитической системы SnCl₂·2H₂O, KO^{*n*}Bu, ТГФ.



- | | | | |
|--------------------------------------|----------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------------|
| 1. R= Me, R'= Me | 7. R= Me, R'= <i>p</i> Tol | 13. RR'= <i>c</i> HxMe | 19. R= Me, R'= Tr2Cl |
| 2. R= Me, R'= Et | 8. R= Me, R'= Mes | 14. RR'= <i>c</i> HxMe ^{<i>i</i>} Pr | 20. R= Me, R'= Tr2Br |
| 3. R= Me, R'= Pr | 9. R= Me, R'= βNh | 15. RR'= <i>c</i> Ad | 21. R= Me, R'= <i>c</i> Pr |
| 4. R= Me, R'= ^{<i>i</i>} Pr | 10. R= Ph, R'= Ph | 16. R= Me, R'= Fr | 22. R= Me, R'= <i>c</i> Pt |
| 5. R= Me, R'= ^{<i>n</i>} Bu | 11. RR'= <i>c</i> Pt | 17. R= Me, R'= Tr | 23. R= <i>c</i> Pr, R'= <i>c</i> Pr |
| 6. R= Me, R'= Ph | 12. RR'= <i>c</i> Hx | 18. R= Me, R'= Tr2Me | |

Было систематически проанализировано влияние растворителя, температуры, молярного количества исходных материалов и продолжительности реакции на выход продукта и ход реакции, на основании полученных результатов определены альтернативные условия синтеза ацетиленовых спиртов. Где, температура 0 °С, продолжительность реакции 60 минут, наибольший выход продукта установлен при эквимольном соотношении исходных веществ. А также был проанализирован элементный состав ацетиленовых спиртов, изучены их строение, физико-химические и биологические свойства.

Литература

- [1] V.V.Voronin, M.S.Ledovskaya, A.S.Bogachenkov, K.S.Rodygin, *Molecules*. **2018**, 23, 2442.
- [2] Otamukhamedova G.Q., Ziyadullayev O.E., Ikramov A., *IJAST*. **2020**, pp. 2503-2511.
- [3] S.R.Mothe, Sh.J.L.Lauw, *The Journal of Organic Chemistry*. **2012**, 77, pp. 6937-6947.
- [4] F.Chen, Y.Xia, R.Lin, Y.Gao, P.Xu, Yufen Zhao, *Organic Letters*. **2019**, 21, pp. 579-583.
- [5] P.J.Nagtilak, M.V.Mane, S.Prasad, L.Luigi // *Chemistry a European journal*. **2023**, pp. 1-9.

Карбонилирование полифторированных алкилароматических спиртов, содержащих ОН-группы в бензильных положениях, в суперкислотах

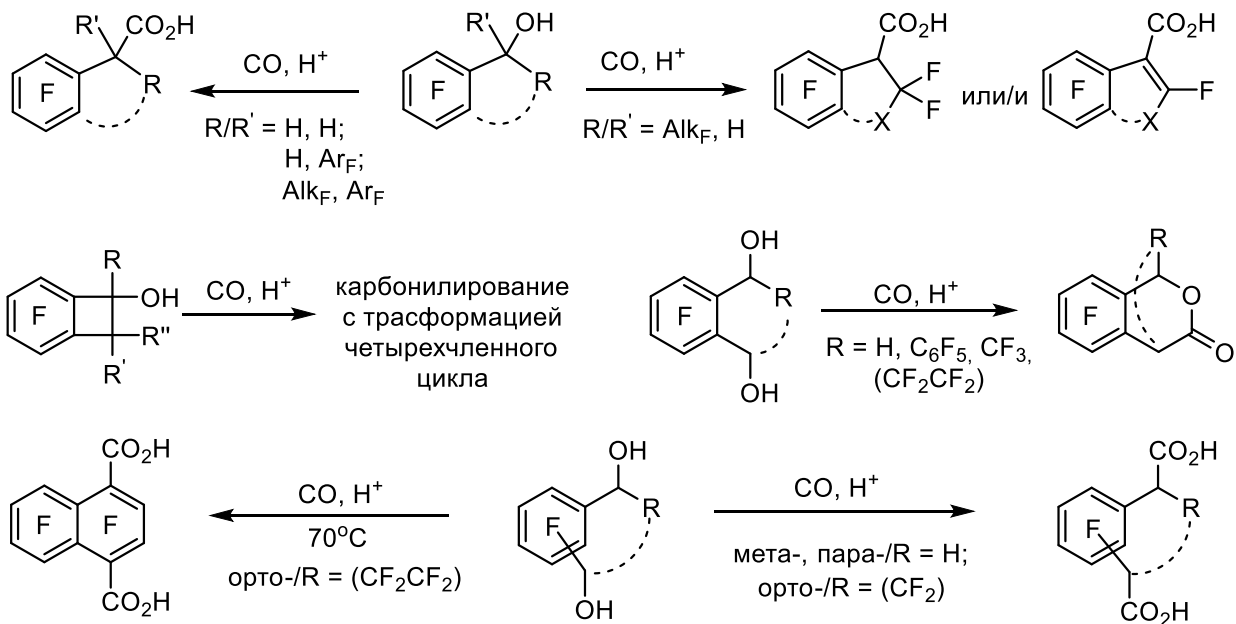
Я.В. Зонов^{1,2}, С. Ван², Т.В. Меженкова¹, В.М. Карпов¹

¹ Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,
630090, Россия, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д.9

² Новосибирский государственный университет,
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д.1

E-mail: yzonov@nioch.nsc.ru

Ранее на примере полифторбензоциклоалкенов в системе CO/SbF₅ нами впервые осуществлено карбонилирование полифторированных органических соединений с участием связи С–F. В данной работе показана возможность карбонилирования по связи С–О широкого круга полифторированных спиртов, содержащих ОН-группы в бензильных положениях, в присутствии суперкислот (TfOH, TfOH/SbF₅, FSO₃H/SbF₅; CO 1 атм., 20-70°С) с образованием α-арилзамещенных алифатических карбоновых кислот, при этом для первичных и вторичных спиртов удается добиться полной конверсии. Присоединение СО к вторичным спиртам с перфторалкильной группой может сопровождаться элиминированием HF, что позволяет получать α,β-непредельные или аренкарбоновые кислоты. Взаимодействие полифторбензоциклобутен-1-олов с СО в суперкислотах сопровождается раскрытием четырехчленного цикла, также возможны и другие типы скелетных превращений. Карбонилирование диолов дает дикарбоновые кислоты, а в случае орто-расположения гидроксилалкильных фрагментов, как правило, приводит к лактонам.



Сокристаллизация как эффективный подход для получения светоизлучающих органических полупроводников

М. Казанцев¹

¹Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, 630090,
Россия, Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 9

E-mail: kazancev@nioch.nsc.ru

Органические светоизлучающие полупроводники чрезвычайно востребованы в оптоэлектронике для таких устройств, как светодиоды, полевые транзисторы, светотранзисторы и лазеры.[1] Одними из наиболее перспективных светоизлучающих полупроводниковых материалов выступают кристаллические пленки на основе олигофениленвиниленов, олиготиофенфениленов, олигофуранов и производных аценов. Существует ряд подходов для контроля структуры и оптоэлектронных свойств данных материалов такие, например, как молекулярное легирование, со-кристаллизация и полиморфизм. Данные подходы не требуют химической модификации соединений для изменения свойств материала и отличаются простотой реализации, эффективностью и возможностью сбалансировать светоизлучающие и полупроводниковые характеристики.[2] В работе представлены результаты исследования допирования органических полупроводников и подход контролирования полиморфизма методом добавок.

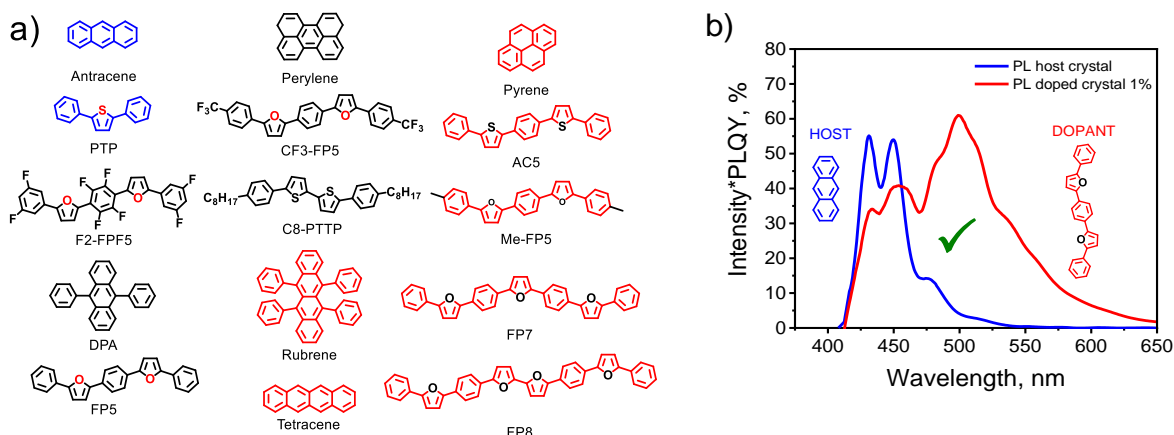


Рисунок 1. а) Структуры исследуемых соединений (синим и красным представлены материалы, используемые только в качестве матрицы/допанта соответственно), б) спектры фотолюминесценции кристаллов антрацена, допированных 1% 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола.

Работа поддержана РФФ (проект №20-73-10090).

Литература

- [1] J. Gierschner et al, *Adv. Optical. Mater.*, **2016**, 2, 348
[2] Z. Qin et al., *J. Mater. Chem. C*, **2020**, 8, 14996

**Лаборатория азотистых соединений НИОХ: полвека в химии
нитроксильных радикалов**

И. А. Кирилюк

*Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, 630090,
Новосибирск, проспект Лаврентьева, 9*

E-mail: kirilyuk@nioch.nsc.ru

Более полувека назад в НИОХ Г. А. Кутиковой и Л. Б. Володарским были получены первые нитроксильные радикалы имидазолинового ряда. С тех пор в стенах института было синтезировано множество разнообразных нитроксильных радикалов, их производных и предшественников. Появление некоторых из них способствовало развитию или даже привело к возникновению новых направлений в биофизике, структурной биологии и науках о материалах.

В докладе представлены важнейшие недавние достижения ЛАС НИОХ в области химии нитроксильных радикалов. Показано, как новые методы синтеза позволяют получать разнообразные высокочувствительные функциональные спиновые зонды для исследования сложных молекулярных систем и устойчивые к восстановлению спиновые метки для изучения строения сложных биомолекул и их комплексов внутри живых клеток. Раскрыты перспективы дальнейшего развития этого научного направления.

Хиральные неклассические металл-темплатные органокализаторы

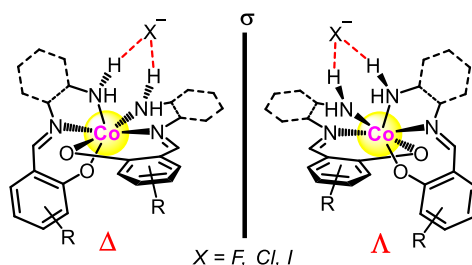
В. Ларионов,¹ В. Малеев,¹ и Ю. Белоконов¹

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской Академии
Наук (ИНЭОС РАН), 119334, Россия, Москва, ул. Вавилова, 28

E-mail: larionov@ineos.ac.ru

Хиральные органокализаторы являются экологичными, легкодоступными и дешевыми каталитическими системами для асимметрических превращений. Однако, одна из основных проблем в их случае – необходимость больших загрузок катализатора (до 50 моль.%) для достижения высокой асимметрической индукции. Недавно в качестве альтернативы классическим органокализаторам был предложен новый класс стереохимически инертных комплексов переходных металлов.¹ Эти металл-темплатные комплексы показали высокую каталитическую активность и энантиоконтроль даже при загрузке в 0,001 моль.% (ppm).¹

В данной работе мы разработали новый класс октаэдрических комплексов кобальта(III) Λ и Δ -конфигурации на основе коммерчески доступных (1*R*,2*R*)-циклогександиамина и (1*R*,2*R*)-дифенилэтилендиамина и различных салициловых альдегидов (Рисунок).²⁻⁶ В представленных комплексах аминогруппы становятся эффективными донорами водородных связей (или кислота Бренстеда) за счет координации с ионом металла. Полученные хиральные комплексы эффективно катализируют различные асимметрические реакции с энантиоселективностью до 96% *ee*.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ, проект № 20-13-00155.

Литература

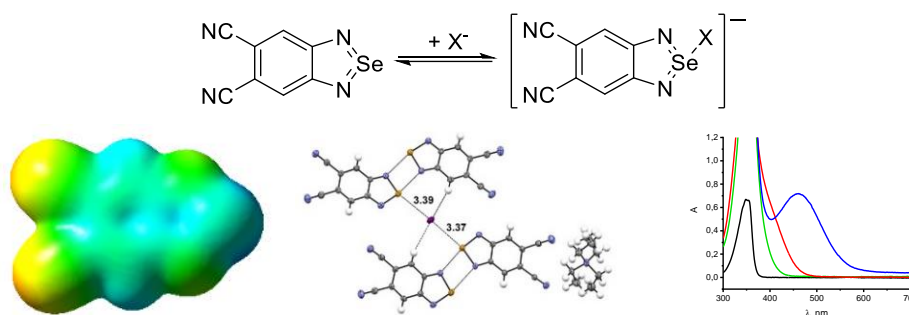
- [1] V.A. Larionov, B.L. Feringa, and Y.N. Belokon, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, 50, 9715-9740.
- [2] Y.N. Belokon, V.I. Maleev, M. North, V.A. Larionov, T.F. Savel'yeva, A. Nijland, and Y.V. Nelyubina, *ACS Catal.* **2013**, 3, 1951-1955.
- [3] V.I. Maleev, M. North, V.A. Larionov, I.V. Fedyanin, T.F. Savel'yeva, M.A. Moscalenko, A.F. Smolyakov, and Y.N. Belokon, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, 356, 1803-1810.
- [4] M.A. Emelyanov, N.V. Stoletova, A.A. Lisov, M.G. Medvedev, A.F. Smol'yakov, V.I. Maleev, and V.A. Larionov, *Inorg. Chem. Front.* **2021**, 8, 3871-3884.
- [5] O.V. Khromova, M.A. Emelyanov, A.F. Smol'yakov, I.V. Fedyanin, V.I. Maleev, and V.A. Larionov, *Inorg. Chem.* **2022**, 61, 5512-5523.
- [6] M.A. Emelyanov, A.A. Lisov, M.G. Medvedev, V.I. Maleev, and V.A. Larionov, *Asian J. Org. Chem.* **2022**, 11, e202100811.

Супрамолекулярные комплексы 1,2,5-халькогенадиазолов с основаниями Льюиса

Н.А. Семенов,¹ Е.А. Радюш,¹ Е.А. Чуланова¹

¹ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, 630090, Россия, Новосибирск, пр. Лаврентьева, дом 9

E-mail: klaus@nioch.nsc.ru



1,2,5-Халькогенадиазолы широко применяются в качестве π-акцепторов для получения анион-радикальных солей, комплексов с переносом заряда и в полисопряженных полупроводниковых материалах в органической электронике [1]. Недавно открыта способность халькогенадиазолов образовывать супрамолекулярные комплексы с основаниями Льюиса X посредством халькогеновой связи - вторичного связывающего взаимодействия между основанием Льюиса 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 σ- и π-дырами. На карте молекулярного электростатического потенциала 5,6-дициано-2,1,3-бензоселенадиазола σ- и π-дыры обозначены голубым цветом. Образование таких комплексов сопровождается появлением полос переноса заряда в спектрах поглощения в видимой области, что может быть использовано для дизайна оптических сенсоров на анионы [2]. В докладе обсуждаются синтез, особенности строения, в частности случаи реализации σ- и π-дырочных взаимодействий, термодинамические и оптические свойства таких супрамолекулярных комплексов в растворе и в кристаллическом состоянии, в т.ч. релевантные возможным применениям.

Работа поддержана грантом РФФ 21-73-10291.

Литература

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

Биологически активные соединения, сочетающие адамантановый и монотерпеновый фрагменты.

Е.В. Суслов¹, Е.С. Можайцев¹, А.А. Мункуев, К.Ю. Пономарев¹, А.Л. Захаренко², А.А. Чепанова², Н.С. Дырхеева², Т.Е. Корниенко², А.В. Павлова¹, И.В. Сорокина¹, К.П. Волчо¹, Т.Г. Толстикова^{1,3}, Н.Ф. Салахутдинов^{1,3}, О.И. Лаврик²

¹ НИОХ СО РАН, просп. Ак. Лаврентьева, д.9, Новосибирск, 630090, Россия,
e-mail: suslov@nioch.nsc.ru

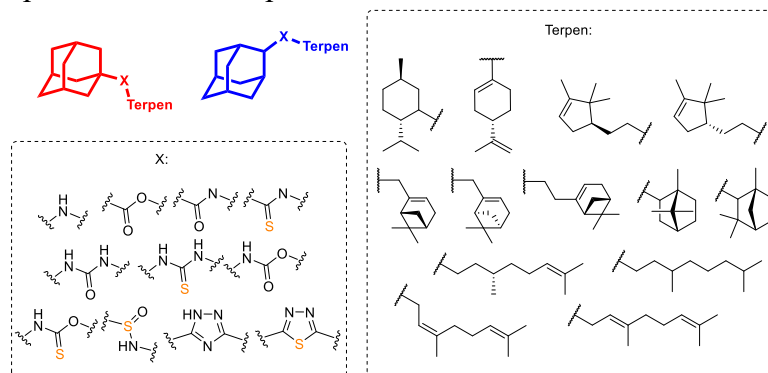
² ИХБФМ СО РАН, просп. Ак. Лаврентьева, д.8, Новосибирск, 630090, Россия

³ НГУ, ул. Пирогова 1, Новосибирск, 630090, Россия

Одним из классов природных соединений, обладающих широким набором биологической активности, являются монотерпеноиды, в настоящее время их химическая трансформация применяется для разработки новых лекарственных препаратов [1]. Помимо структурных модификаций природных соединений в медицинской химии для получения новых лекарственных агент используется введение в структуру веществ известных фармакофорных групп, например, такой как адамантановый фрагмент [2] и др.

Основным направлением нашей работы является разработка подходов и методов синтеза биологически активных конъюгатов, сочетающих адамантановый и монотерпеноидный фрагменты, соединенных через различные промежуточные группы.

Мы синтезировали широкие библиотеки соединений подобного типа, при этом в качестве линкерной нами применялись как линейные группы (сложноэфирная, аминная, амидная, карбамидная, уретановая и т.д.) так и различные гетероциклы, например, имидазолидин-2,4,5-трионовый, 1,2,4-триазольный или 1,3,4-тиазольный.



Синтезированные вещества показали свою ингибирующую активность в отношении фермента репарации ДНК Tdp1, который является перспективной мишенью для противоопухолевой терапии, римантадин устойчивого штамма вируса гриппа, ортопоксвирусов и вируса SARS-CoV-2, некоторые из них проявляют анальгетическую активность. На животных моделях болезни Альцгеймера было показано, что некоторые из синтезированных нами соединений восстанавливают когнитивные функции подопытных животных до нормального уровня.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-23-00546).

Литература

1. Newman D.J. et al. Nat. Prod., 2012.
2. Wanka L. et al. Chem. Rev., 2013.

“Прерванная” реакция Нефа как новый инструмент в химии алифатических нитро-производных

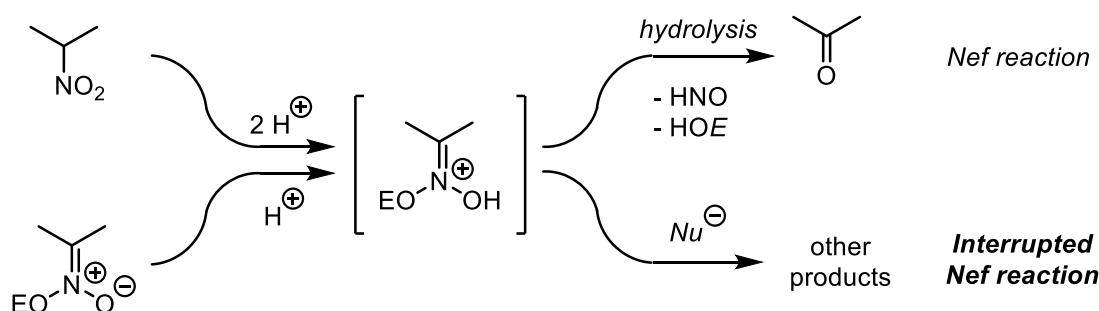
А. Ю. Сухоруков,^{1,2} Р. С. Малыхин¹, Е. В. Поспелов и А. О. Кокуев¹

¹ ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, 47

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

E-mail: sukhorukov@ioc.ac.ru

Концепция “прерванных” реакций (от англ. “interrupted” reactions) заключается в том, что известный химический процесс перенаправляется в сторону иных конечных продуктов за счет изменения внешних (условия реакции) или внутренних факторов (структура субстрата). До недавнего времени “прерванные” реакции рассматривались как побочные направления, которые при оптимизации основного процесса старались подавлять. Сейчас происходит переосмысление значимости этих превращений и попытки создать на их основе новые методы дивергентного органического синтеза. Однако, примеры “прерванных” реакций, развитых до состояния полноценных методов, пока немногочисленны, что связано со сложностью нахождения условий для их хемоселективного осуществления [1].



В докладе рассмотрены достижения нашей научной группы в области разработки “прерванной” реакции Нефа – известного процесса конверсии нитро- в карбонильную группу [2, 3].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 22-13-00230).

Литература

[1] V. Trudel, C.-H. Tien, A. Trofimova, A. K. Yudin, *Nature Rev. Chem.* **2021**, 5, 604.

[2] R. S. Malykhin, Y. D. Boyko, Y. V. Nelyubina, S. L. Ioffe, A. Yu. Sukhorukov, *J. Org. Chem.*, **2022**, 87, 16617

[3] R. S. Malykhin, A. O. Kokuev, V. S. Dorokhov, Y. V. Nelyubina, V. A. Tartakovskiy, A. A. Tabolin, S. L. Ioffe, A. Yu. Sukhorukov, *J. Org. Chem.*, **2019**, 84, 13794.

Реакция Кори-Чайковского, ее «прерванные» и «расширенные» версии

И. Трушков¹, **О. Иванова**², **В. Шорохов**², **А. Николаева**², и **М. Учускин**³

¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119991, Российская Федерация, Москва, Ленинский пр., 47

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, 119991, Российская Федерация, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3

³Пермский государственный национальный исследовательский университет, химический факультет, 614990, Российская Федерация, Пермь, ул. Букирева, 15

E-mail: trush@ioc.ac.ru

В 60-х гг. прошлого века Кори и Чайковский предложили использование метилидов диметилсульфония и диметилсульфоксония как высокоэффективных реагентов образования трехчленного цикла (оксиранов, азиридинов, акцепторных циклопропанов) при их взаимодействии с электронодефицитными двойными связями (альдегидами или кетонами, имидами, акцепторными алкенами соответственно). Несколько отличаясь по своей реакционной способности, эти два илида взаимно дополняли друг друга, что обеспечило их активное использование для синтеза малых циклов, а введение в практику замещенных производных значительно расширило сферу применимости данного превращения, получившего название **реакция Кори-Чайковского**. Но варьирование субстратов, вводимых в эту реакцию, выявило и ограничения метода, которые в одних случаях препятствовали использованию таких илидов серы, а в других – наоборот, стимулировали разработку новых вариантов реакции Кори-Чайковского. Так, наличие в реакционной среде соединений, способных реагировать с цвиттер-ионным интермедиатом, образующимся при атаке илида серы на активную двойную связь, либо присутствие в исходном субстрате функциональных групп, способных выполнять ту же функцию, позволяет получать различные полезные продукты в результате реализации «прерванной» (“interrupted”) версии реакции Кори-Чайковского. Не менее интересными разновидностями реакции Кори-Чайковского являются ее «расширенные» версии, когда образовавшийся первоначально трехчленный цикл в ходе домино реакции или *one pot* превращения вступает в дальнейшие трансформации с раскрытием трехчленного цикла и образованием различных ациклических, карбоциклических или гетероциклических соединений.

Работа поддержана Российским научным фондом (грант 21-73-20095).

Модификация молекулы берберина как путь к новым гипогликемическим средствам

М.В. Хвостов¹, Е.Д. Гладкова^{1,2}, С.А. Борисов¹, М.С. Федотова^{1,2}, Н.А. Жукова¹, М.К. Маренина¹, Ю.В. Мешкова¹, О.А. Лузина¹, Т.Г. Толстикова¹, Н.Ф. Салахутдинов¹

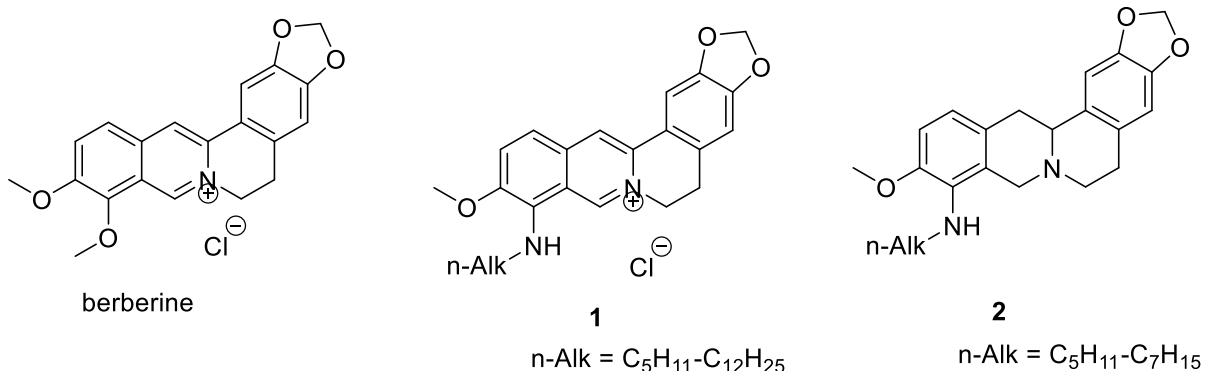
¹Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д. 9

²Новосибирский государственный университет, 630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 1.

E-mail: khvostov@nioch.nsc.ru

Гипергликемия является основным симптомом ряда метаболических нарушений, включая сахарный диабет 2 типа (СД2), имеющий характер эпидемии в развитых странах. Однако, в арсенале врачей не существует большого разнообразия терапевтических средств, повышающих чувствительность тканей к инсулину. Поэтому поиск новых химических молекул с такой активностью является крайне актуальной задачей.

Берберин представляет собой изохинолиновый алкалоид растительного происхождения. На протяжении веков берберин использовался в традиционной китайской медицине, в том числе как гипогликемическое средство. Считается, что в основе его действия лежит повышение чувствительности тканей к инсулину. Однако терапевтическая доза берберина относительно высока (380 мг/кг), что является следствием крайне низкой пероральной биодоступности (<1%). Нами были синтезированы 9-N-производные берберина **1** и тетрагидроберберина **2** с различной длиной n-алкильного заместителя и изучена их гипогликемическая активность. В ряду этих соединений была обнаружена выраженная зависимость «структура-активность» как *in vivo*, так и *in vitro*. Основываясь на проведенных экспериментах, можно считать n-C₇H₁₅ производное тетрагидроберберина в дозе 15 мг/кг наиболее перспективным агентом, при этом, не менее интересным является продолжение исследования производных тетрагидроберберина с более длинными алкильными заместителями.



Сероорганические соединения как инструмент для молекулярного дизайна синтетических полимеров

Е. Черникова

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

E-mail: chernikova_elena@mail.ru

Ренессанс радикальной полимеризации, наблюдаемый в последние десятилетия, обусловлен ее новыми возможностями в молекулярном дизайне полимеров за счет реализации обратимых реакций деактивации цепи. Среди известных на сегодняшний день типов подобных процессов наиболее перспективным вариантом является радикальная полимеризация в условиях обратимой передачи цепи (ОПЦ), протекающая по механизму присоединения–фрагментации под действием дитиокарбонильных соединений общей структуры $ZC(=S)SR$, включающих дитиобензоаты ($Z = Ar$), тритиокарбонаты ($Z = SR'$), ксантаты ($Z = OR'$), дитиокарбаматы ($Z = NR'R''$) и т.д.

Участвуя в последовательных актах обратимой передачи и роста цепи, они образуют макромолекулы $R-P_n-SC(=S)Z$, содержащие в своей структуре фрагменты исходных дитиокарбонильных соединений в виде α - и ω -концевых групп. Эффективность дитиокарбонильного соединения в контролируемом синтезе полимеров определяется поведением специфических промежуточных частиц – радикальных интермедиатов $Z-C^*(SP_n)S-R$ и $Z-C^*(SP_n)S-P_m$, которые образуются при взаимодействии радикалов роста P_n^\bullet или P_m^\bullet с дитиокарбонильным соединением или макромолекулой на его основе. На основании закономерностей радикальной гомо- и сополимеризации широкого ряда виниловых мономеров в присутствии дитиокарбонильных соединений установлена взаимосвязь между кинетикой полимеризации и реакционной способностью радикальных интермедиатов, разработана методология определения констант скоростей элементарных стадий этого процесса, что позволяет предсказывать кинетическое поведение мономеров в полимеризации и получать макромолекулы заданной структуры (гомо- и сополимеры, включая композиционно однородные статистические и градиентные сополимеры, сополимеры с регулируемым распределением мономерных звеньев в цепи). Такие макромолекулы сами являются “строительными” элементами для получения новых объектов: блок-сополимеров, нанокомпозитов и т.п., пригодных для использования в оптике, в качестве компатибилизаторов, для создания функциональных покрытий и др.

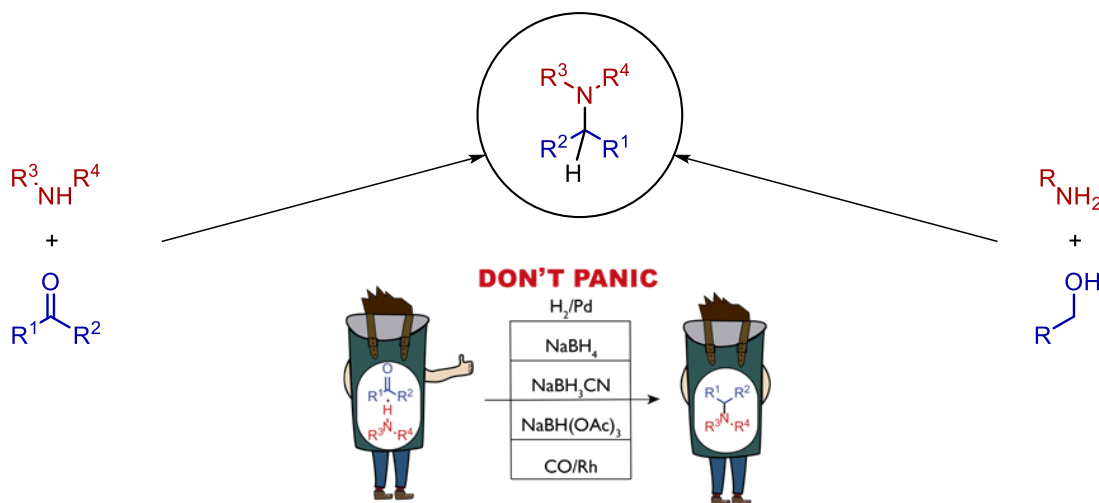
Амины - наше всё и не только

Д. Чусов,¹ О.И. Афанасьев,¹ Е.С. Подъячева,¹ А.С. Козлов,¹ А.Р. Фаткулин,¹ В.С. Островский,¹ Ф.С. Ключев¹

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт элементоорганических соединений
им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук
(ИНЭОС РАН), 119334, Россия, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1.

E-mail: chusov@ineos.ac.ru

Трудно переоценить роль аминов в современном мире. Однако при их получении может возникнуть множество трудностей. Поэтому мы рассмотрим, как различные восстановители и катализаторы могут повлиять на получение некоторых аминов.[1-9]



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 21-13-00157).

Литература

- [1] S.A. Runikhina, O.I. Afanasyev, E.A. Kuchuk, D.S. Perekalin, R.V. Jagadeesh, M. Beller, D. Chusov *Chem. Sci.*, **2023**, *14*, 4346-4350
- [2] F. Kliuev, A. Kuznetsov, O.I. Afanasyev, S.A. Runikhina, E. Kuchuk, E. Podyacheva, A.A. Tsygankov D. Chusov *Org. Lett.*, **2022**, *24*, 42, 7717–7723.
- [3] K.O. Biriukov, O.I. Afanasyev, M.I. Godovikova, D.A. Loginov, Denis A. Chusov *Russ Chem Rev*, **2022**, *91*, 9, RCR5045.
- [4] A.S. Kozlov O.I. Afanasyev, D. Chusov *Journal of Catalysis*, **2022**, *413*, 1070-1076.
- [5] E. Podyacheva, O.I. Afanasyev, D. V. Vasilyev, D. Chusov *ACS Catal.*, **2022**, *12*, 12, 7142–7198.
- [6] E. Podyacheva, O.I. Afanasyev, V.S. Ostrovskii, D. Chusov *ACS Catal.*, **2022**, *12*, 9, 5145–5154
- [7] A.R. Fatkulin, O.I. Afanasyev, A.A. Tsygankov, D. Chusov *Journal of Catalysis*, **2022**, *405*, 404–409
- [8] O.I. Afanasyev, D. Chusov *INEOS OPEN*, **2020**, *3*, 4, 133-139.
- [9] E. Podyacheva, O.I. Afanasyev, A.A. Tsygankov, M. Makarova, D. Chusov *Synthesis*, **2019**, *51*, 13, 2667—2677.

Устройства резистивной памяти на основе тонких пленок органических электроактивных полимеров

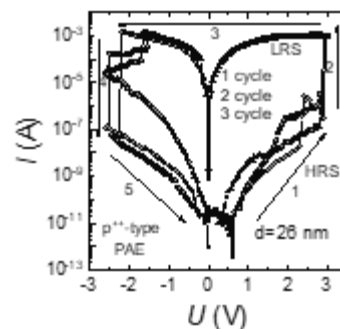
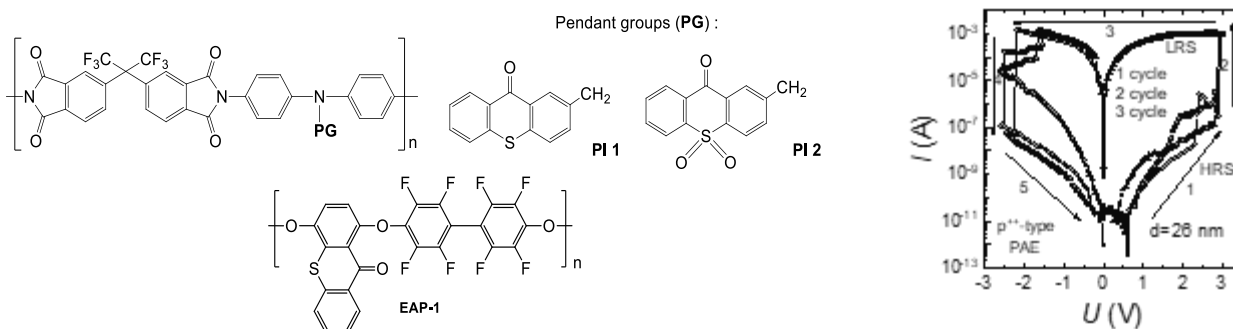
Л.А. Шундрин¹, Д.С. Одинцов¹, И.А. Оськина¹, И.К. Шундрин¹, А.А. Гисматулин², В.А. Гриценко²

¹ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова, 630090,
Российская федерация, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 9

²ФГБУН Новосибирский институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова, 630090,
Российская федерация, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 13

E-mail: shundrin@nioch.nsc.ru

Изложены подходы к синтезу мономеров [1] и новых электроактивных амбиполярных полимеров [2] с пendantsкими группами и цепными блоками тиоксантенонового ряда, подробно рассмотрены термические, молекулярно-массовые, электрохимические и электрохромные [3] характеристики. Рассмотрены основные принципы работы и свойства устройств резистивной памяти (мемристоров) с рабочими слоями на основе органических полимеров различных классов в качестве активных сред резистивных запоминающих устройств.



Показано, что полимеры **PI 1, 2, EAP-1** обладают высокой термостойкостью и хорошей способностью к пленкообразованию. Методом центрифугирования растворов полимеров на кремниевые подложки Si(100)p⁺⁺ изготовлены и протестированы модельные резистивные запоминающие устройства, представляющие собой структуру «полупроводник-диэлектрик-металл» с алюминиевыми противоэлектродами и средней толщиной полимерного слоя ~ 40 нм (**PI 1,2**) и ~26 нм (**EAP-1**). Устройства на основе полиимидов продемонстрировали энергонезависимый WORM (write-once-read-many-times) тип памяти [4], а на основе **EAP-1** – отчетливо выраженный мемристорный эффект с окном памяти в четыре порядка по току.

Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду (Проект 22-13-00108) за финансовую поддержку исследований.

Литература

- [1] I. K. Shundrina, D. S. Odintsov, I. A. Os'kina, I. G. Irtegov, L. A. Shundrin. *Eur. J. Org. Chem.*, **2018**, 3471.
- [2] D. S. Odintsov, I. K. Shundrina, I. A. Os'kina, I. V. Oleynik, J. Beckmann, L. A. Shundrin. *Polymer Chemistry*, **2020**, 11 (12), 2243.
- [3] D.S. Odintsov, I.K. Shundrina, D.E. Gorbunov, N.P. Gritsan, J. Beckmann, L.A. Shundrin. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2021, 23(47), 26940-26947
- [4] D. S. Odintsov, I. K. Shundrina, A. A. Gismatulin, I. A. Azarov, R. V. Andreev, V. A. Gritsenko. L. A. Shundrin. *Journal of Structural Chemistry*, 2022, V.63, N 11, 811-1819

Новые ингибиторы вируса Хантаан, вызывающего ГЛПС

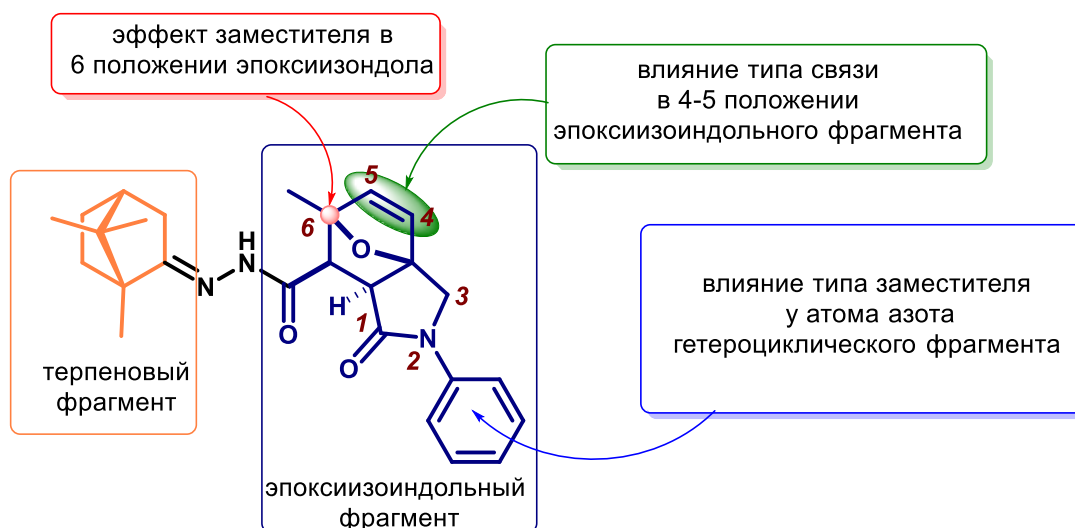
О.И. Яровая, К.С. Ковалева, Н.Ф. Салахутдинов

НИОХ СО РАН, 630090, Россия, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 9

E-mail: ooo@nioch.nsc.ru

Геморрагическая лихорадка с почечным синдромом (ГЛПС) - острое вирусное природно-очаговое заболевание, характеризующееся системным поражением мелких сосудов, геморрагическим диатезом, гемодинамическими расстройствами и поражением почек с развитием острой почечной недостаточности. За последние десятилетия хантавирусные болезни включены в круг весьма актуальных и приоритетных проблем во всем мире, так называемых emerging (непредсказуемых) инфекций, грозящих сложными эпидемическими ситуациями. Несмотря на тяжесть протекания этой болезни и широкое распространение, специфической противовирусной терапии на данный момент нет [1].

Нами была синтезирована библиотека конъюгатов бициклических монотерпеноидов с оксоиндольными фрагментами и показана высокая активность веществ в отношении вируса Ханттан. Изучалось влияние эффекта заместителя в 6 положении оксоизоиндольного фрагмента; влияние типа связи в 4-5 положении гетероцикла, влияние типа заместителя у атома азота эпокисизоиндола и влияние эпоксидного фрагмента [2].



На основании совокупности результатов биологических экспериментов и данных молекулярного моделирования можно предположить, что исследуемые соединения могут связываться в сайте связывания РНК нуклеопротеина вируса Хантаан.

Литература

- [1] H. Jiang, et al., *Front. Cell. Infect. Microbiol.*, **2016**, 6, 1
[2] O.I. Yarovaya, et al., *Bioorg Med Chem Lett.*, **2021**, 15; 40, 127926

Высокореакционноспособные органические интермедиаты в процессах функционализации малослойного черного фосфора

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

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

E-mail: yakhvar@iopc.ru

Реакции, основанные на использовании высокореакционноспособных интермедиатов, таких как органические радикалы, карбены, нитрены, занимают особое место в химии органических и элементоорганических соединений, так как позволяют легко получать целевые производные, которые трудно или невозможно получить при использовании классических методов синтеза. Особый интерес представляет использование таких интермедиатов в процессах раскрытия и функционализации связей фосфор-фосфор полифосфорных соединений, образующихся в ходе металлокомплексной активации и трансформации молекулы P₄ элементного (белого) фосфора [1,2], а также малослойного черного фосфора (фосфорена), являющегося активным катализатором различных электро- и фотокаталитических процессов [3].

В настоящей работе рассмотрено использование алкильных радикалов и карбенов, генерируемых *in situ*, в процессах функционализации малослойного черного фосфора и получение функционализированных органическими радикалами и карбенами полифосфорных производных, обладающих каталитической активностью в процессах выделения водорода путем электрокаталитического расщепления воды [4,5].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского Научного Фонда (РНФ № 23-13-00427).

Литература

- [1] D.G. Yakhvarov, P. Barbaro, L. Gonsalvi, S.M. Carpio, S. Midollini, A. Orlandini, M. Peruzzini, O. Sinyashin, and F. Zanobini, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4182-4185
- [2] A.M. Kuchkaev, A.M. Kuchkaev, Kh.R. Khayarov, E.M. Zueva, A.B. Dobrynin, D.R. Islamov, and D.G. Yakhvarov *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, e202210973
- [3] A.M. Kuchkaev, S. Lavate, A.M. Kuchkaev, A.V. Sukhov, R. Srivastava, and D.G. Yakhvarov, *Energy Technology.* **2021**, 2100581
- [4] A.M. Kuchkaev, A.M. Kuchkaev, A.V. Sukhov, S.V. Saparina, O.I. Gnezdilov, A.E. Klimovitskii, S.A. Ziganshina, I.R. Nizameev, I.P. Asanov, K.A. Brylev, O.G. Sinyashin, and D.G. Yakhvarov, *Int. J. Mol. Sci.* **2023**, *24*, 3095
- [5] A.M. Kuchkaev, A.M. Kuchkaev, A.V. Sukhov, S.V. Saparina, O.I. Gnezdilov, A.E. Klimovitskii, S.A. Ziganshina, I.R. Nizameev, I.R. Vakhitov, A.B. Dobrynin, D.I. Stoikov, G.A. Evtugyn, O.G. Sinyashin, X. Kang, and D.G. Yakhvarov, *Nanomaterials.* **2023**, *13*, 826

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

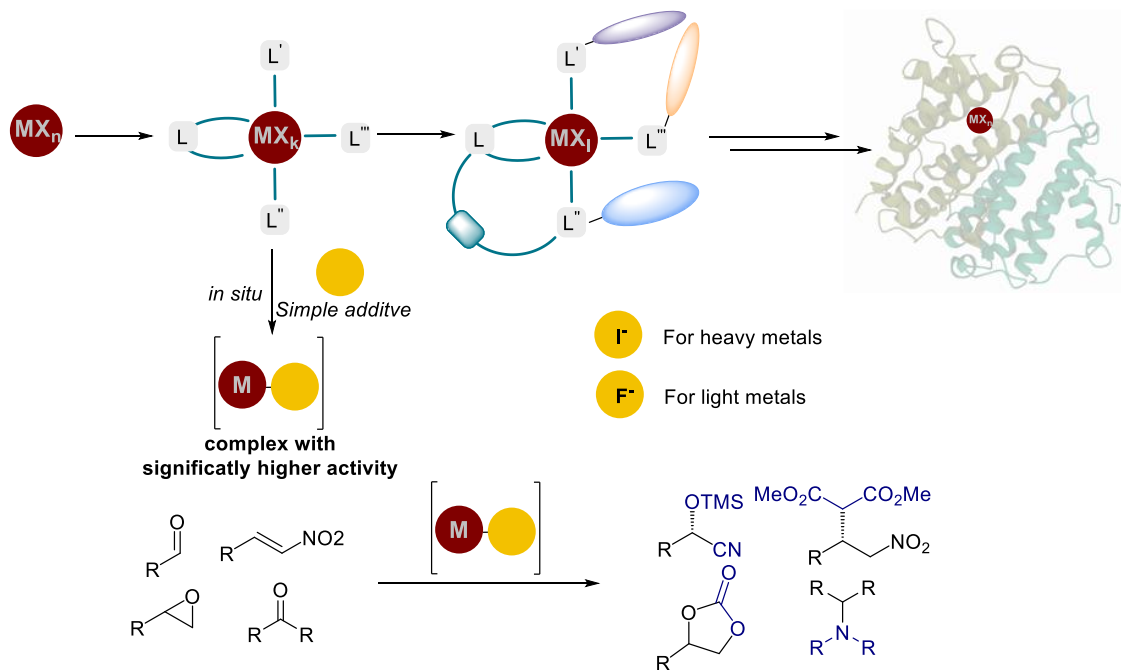
Активация металлоорганических катализаторов

О.И. Афанасьев,¹ А.Р. Фаткулин¹, А.А. Цыганков,¹ Ф.С. Ключев,¹ Д.А. Чусов¹

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 119334, Россия, Москва, ул. Вавилова, 28с1

E-mail: o.i.afanasyev@gmail.com

В последние годы наблюдается четко выраженная тенденция к усложнению структур катализаторов в погоне за высокой активностью и селективностью реакций. В пределах данный путь ведет к получению искусственных ферментов. В то же время этот подход сильно затрудняет применение таких разработок, так как стоимость синтеза таких катализаторов оказывается очень высокой. В нашей работе мы показали возможность активации простых каталитических систем введением в реакционную систему простых и дешевых модификаторов, например, фторидов или йодидов. Это позволяет на порядок повысить активность и селективность катализатора в реакциях восстановительного аминирования, асимметрического присоединения по Михаэлю, синтеза циклических карбонатов или асимметрического цианирования.



Работа выполнена при поддержке проекта РНФ 21-13-00157

Литература

- [1] E. Podyacheva, O. Afanasyev, V. Ostrovskii, D. Chusov. *ACS catalysis*, **2022**, *12*, 5145–5154
- [2] A. R. Fatkulin, O. I. Afanasyev, A. A. Tsygankov, D. Chusov. *J. Catal.*, **2022**, *405*, 404-409
- [3] A.A. Tsygankov; D. Chusov *ACS Catal.*, **2021**, *11*, 13077–13084
- [4] O. Afanasyev, F. Klyuev, A. Tsygankov, Y. Nelyubina, E. Gutsul, V. Novikov, D. Chusov. *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 12182–12195.

Гетероциклические производные порфиринов – платформа для дизайна полифункциональных соединений

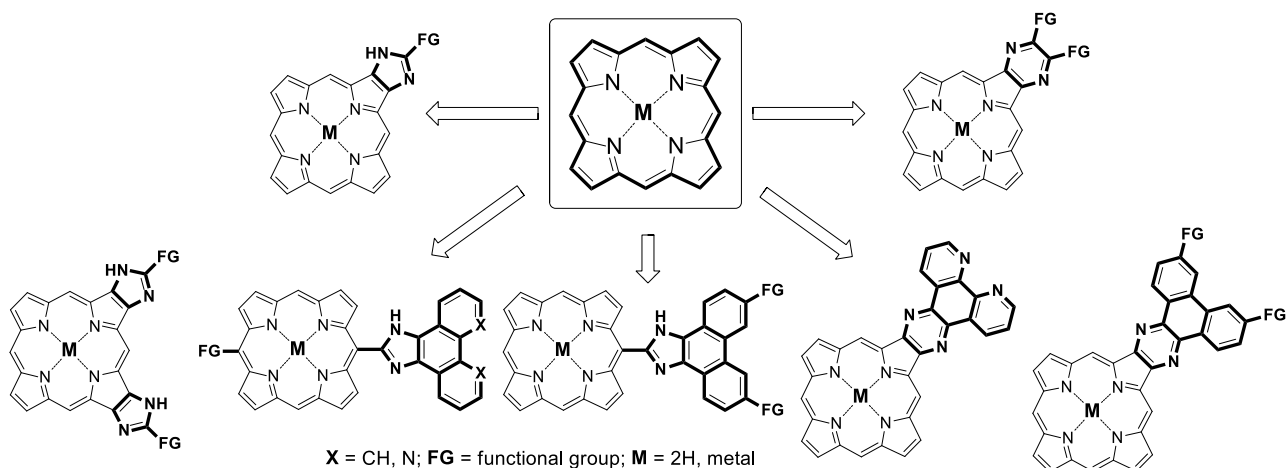
**К.П. Бирин,¹ Д.П. Поливановская,¹ И.А. Абдулаева,¹ Е.С. Шремзер,¹ С.М. Коробков,¹
Ю.Г. Горбунова,^{1,2} и А.Ю. Цивадзе^{1,2}**

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Россия, Москва, Ленинский проспект, д. 31, к. 4.

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991, Россия, Москва, Ленинский проспект, д. 31.

E-mail: kirill.birin@gmail.com

Сочетание уникальных физико-химических характеристик, высокой фото- и химической стабильности, конформационной жесткости и многообразия методов структурной модификации определяет использование порфиринов в качестве удобной платформы для дизайна функциональных молекул [1]. Среди методов периферийной функционализации тетрапиррольного макроцикла введение гетероциклов в качестве заместителей и особенно в виде аннелированных фрагментов остается менее изученным по сравнению с прочими подходами [2-3].



Нами разработаны удобные методы получения порфиринов, содержащих периферийные гетероциклические фрагменты различной природы [4-5]. Это позволяет получать функционализированные производные заданной топологии для дальнейшего их использования в качестве эффективных фотокатализаторов, молекулярных тектонов и предшественников гибридных материалов.

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

Литература

- [1] O.I. Koifman, T.A. Ageeva, I.P. Beletskaya et.al. *Macroheterocycles* **2020**, *13*, 311–467.
- [2] I.P. Beletskaya, V.S. Tyurin, A. Uglov et. al. *In Handbook of Porphyrin Science*, **2012**; pp. 81–279.
- [3] I.A. Abdulaeva, K.P. Birin, A. Bessmertnykh-Lemeune et. al. *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *407*, 213108.
- [4] D.A. Polivanovskaia, I.A. Abdulaeva, K.P. Birin et. al. *J. Catal.* **2022**, *413*, 342–352.
- [5] E.S. Shremzer, D.A. Polivanovskaia, K.P. Birin et. al. *Dyes Pigm.* **2023**, *210*, 110935.

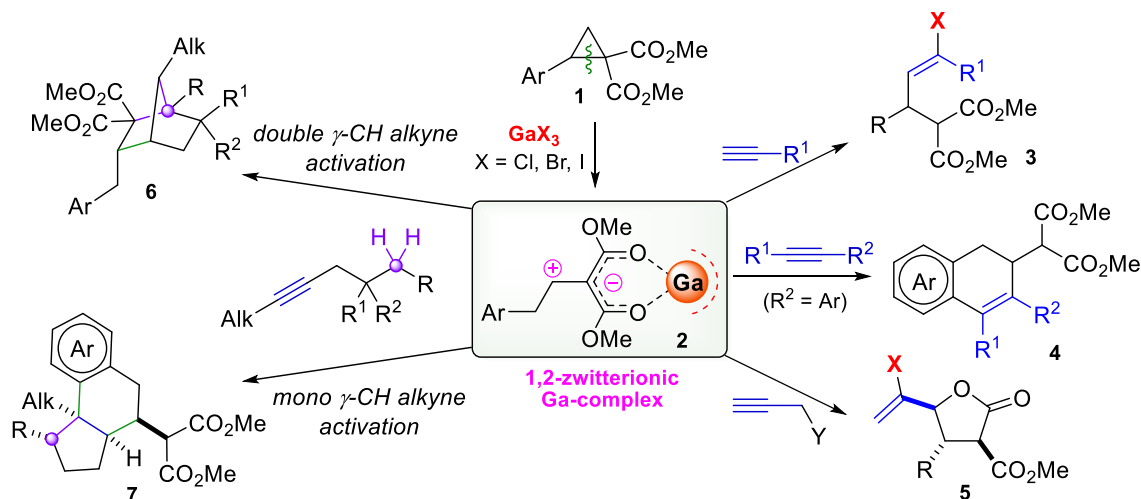
Химические трансформации ацетиленов в реакциях с 1,2-цвиттер-ионными Ga-комплексами донорно-акцепторных циклопропанов или алкенов

Д.Д. Борисов, Р.А. Новиков, Ю.В. Томилов

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

E-mail: fantom-321@yandex.ru

Донорно-акцепторные циклопропаны (ДАЦ, **1**) находят широкое применение в качестве трехуглеродных синтонов в тонком органическом синтезе. [1] В присутствии кислот Льюиса они претерпевают раскрытие трехчленного цикла и, как правило, реагируют в виде 1,3-цвиттер-ионных интермедиатов. Мы показали, что в присутствии галогенидов галлия могут легко получаться достаточно стабильные 1,2-цвиттер-ионные комплексы **2**, которые способны вступать в различные реакции с непредельными соединениями. [2–4] Позднее генерирование таких комплексов Ga было осуществлено и из алкилиденмалонатов.



В данном сообщении нами представлены реакции 1,2-цвиттер-ионных галлиевых комплексов **2** с различными ацетиленами. Были разработаны селективные методы синтеза различных органических соединений, в частности замещенных (3-галоаллил)малонатов **3**, дигидронафталинов **4**, лактонов **5**, а также полизамещенных норборнанов **6** и циклопента[*a*]-тетралинов **7**, являющихся уникальными продуктами γ-C–H активации интернальных алкинов. Все открытые нами процессы сопровождались хорошими выходами конечных продуктов и высокой диастереоселективностью. Детально изучен механизм протекающих процессов, в частности γ-C–H активации алкинов под действием комплексов галлия.

Работа была выполнена при поддержке гранта РФФ № 22-13-00418.

Литература

- [1] E. Sansinenea, A. Ortiz. *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, e202200210.
- [2] R.A. Novikov, A.V. Tarasova, V.A. Korolev, V.P. Timofeev, Y.V. Tomilov. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 3187.
- [3] R.A. Novikov, D.D. Borisov, A.V. Tarasova, Y.V. Tkachev, Y.V. Tomilov. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 10293.
- [4] R.A. Novikov, D.A. Denisov, K.V. Potapov, Y.V. Tkachev, E.V. Shulishov, Y.V. Tomilov, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 14381.

Контролируемая деструкция полиэфиров и получение функционализированных олигомеров

А.Н. Бояндин, А.А. Суханова, Е.Н. Тюлькина, и Н.Л. Ертылецкая

¹Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева, 660059, Россия, Красноярск, ул. Семафорная, 433/1

E-mail: boyandin@biopolymer.pro

Полиэфиры (ПЭ) гидроксикарбоновых кислот, такие как поли-3-гидроксibuтират (ПГБ) [1] и полилактид (ПЛ) [2], являются важными биоразрушаемыми и биосовместимыми полимерами. Для ряда применений необходимы их олигомеры с дополнительной функциональностью, получение которых возможно под действием соответствующих реагентов либо высокой температуры. В то же время поведение ПЭ в высокотемпературных растворах изучено относительно слабо.

Исследование деградации высокомолекулярных ПГБ и ПЛ в растворах в диметилформамиде (ДМФА) и диоксане (100°C) под действием этилендиамина, 1,4-диаминобутана и аминокэтанола позволило получить олигомеры со средневесовой молекулярной массой (M_w) до 1-3 кДа для диаминов и 8-20 кДа для аминокэтанола. В качестве концевых мономеров подтверждены амино- и амидогруппы, с противоположного конца цепи – остатки 3-гидроксимасляной, кротоновой и изокротоновой кислот.

Термическая деструкция ПГБ в растворах в ДМФА и трихлорпропане приводила к формированию олигомеров (M_w до 5,1 кДа в ДМФА и 11,1 кДа в трихлорпропане), содержащих исключительно С-концевые остатки кротоновой кислоты. При использовании в качестве растворителей бромформа и тетрабромэтана в олигомерах (M_w до 11,7 кДа и 1,6 кДа в бромформе при 100°C и 145°C, соответственно, до 24,7 кДа в тетрабромэтаноле при 100°C) отмечено образование, наряду с кротоновой, также 3-броммасляной кислоты (61-68% при температуре 100°C и 29-54% при температуре 145°C), что свидетельствует о возможности захвата галогена из молекул растворителя в момент разрыва цепи.

Таким образом, показана применимость контролируемой олигомеризации полиэфиров в растворах для получения функционализированных олигомерных продуктов, в частности, содержащих аминные и галогенидные группы.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России, номер темы FEFE-2020-0015.

Литература

- [1] T.G. Volova, *J. Sib. Fed. Univ. Biol.* **2015**, 8, 131-151
[2] S. Farah, D.G. Anderson, and R. Langer, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2016**, 107, 367-392

Исследование стереоэлектронных эффектов нитроксильных радикалов пирролидинового ряда

С.А. Добрынин,¹ Ю.Ф. Полюенко,¹ М.М. Гульман,^{1,2} К.А. Ломанович,¹ И.А. Кирилюк.¹

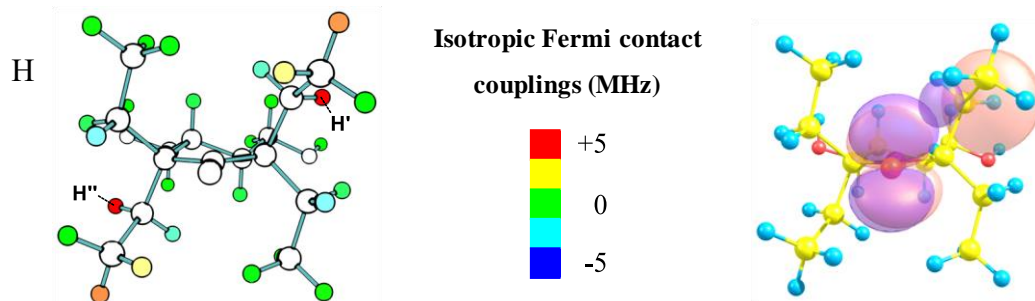
¹Новосибирский институт органической химии, 630090, Россия, Новосибирск, ак.
Лаврентьева 9

²Новосибирский государственный университет, 630090, Россия, Новосибирск, ул. Пирогова 1

E-mail: s.a.dobrynin@gmail.com

Нитроксильные радикалы (НР) – наиболее распространенный тип стабильных органических радикалов, широко используемых в качестве спиновых меток и зондов в изучении строения биополимеров и функционирования живых систем. Однако классические НР ряда ТЕМПО и ПРОКСИЛ обладают существенным недостатком – их быстрым восстановлением биогенными восстановителями до диамагнитных гидроксиламинов.

Одним из способов увеличения устойчивости НР к восстановлению является введение в ближайшее окружение нитроксильного фрагмента объемных заместителей (больших чем метил). Однако, в отличие от классических НР ряда ТЕМПО и ПРОКСИЛ, у некоторых пространственно затрудненных НР в спектре ЭПР наблюдаются большие константы сверхтонкого взаимодействия (СТВ) на атомах водорода. Наличие дополнительных констант расщепления приводит к значительному уширению спектральных линий в спектре ЭПР, что затрудняет использование таких НР для решения задач, где критична ширина линии.



Путем синтеза селективно дейтерированных производных, а также методами DFT было показано, что большие константы СТВ наблюдаются на одном из двух метиленовых атомах водорода этильных групп, находящихся в наиболее стабильной конформации молекулы в псевдо-аксиальной позиции во 2 и/или 5 положении пирролидинового цикла, при этом этильная группа направлена вдоль связи NO.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00098,

<https://rscf.ru/project/22-73-00098/>

Бензо- и гетероаннелированные субпорфиразины бора - перспективные фотосенсибилизаторы для фотодинамической терапии

Т.В. Дубинина,¹ А.С. Агранат,¹ Р.О. Еремеев,¹ И.Д. Бурцев²

¹ МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Россия, Москва, Ленинские горы, 1

² ИБХФ им. Н.М. Эмануэля РАН, 119334, Россия, Москва, ул. Косыгина, 4

E-mail: dubinina.t.vid@gmail.com

Активно развивающимся направлением терапии онкологических заболеваний является фотодинамическая терапия (ФДТ) – химиотерапия, активированная светом. Высокую значимость и актуальность приобретает поиск новых соединений, которые могут быть использованы в методе ФДТ одновременно в качестве фотосенсибилизатора для генерации активных форм кислорода и для визуализации клеток опухоли. Получен широкий спектр новых перспективных фотосенсибилизаторов - субфталоцианинов и пиразин-аннелированных субпорфиразинов бора. Обнаружено, что субфталоцианины и субпорфиразины демонстрируют высокие выходы генерации синглетного кислорода $\Phi_{\Delta} = 0.47 \div 0.85$ и яркую флуоресценцию $\Phi_f = 0.13 \div 0.50$. Субфталоцианины показали эффективное взаимодействие с сайтом связывания сывороточного альбумина человека, вероятно, благодаря гидрофобным взаимодействиям. Данные конфокальной микроскопии показали эффективное накопление субфталоцианинов в клеточном ретикулуме. Изучение темновой и фототоксичности позволило выбрать наиболее активное соединение-лидер (трет-бутил-замещенный субфталоцианин бора) с низкой темновой и высокой фототоксичностью [1]. Увеличить его фотодинамический эффект удалось за счет введения в аксиальное положение трет-бутил-замещенного субфталоцианина бора молекулы диклофенака. Значение фототоксичности для данного соединения составило $IC_{50} = 0.4 \pm 0.1$ мкМ, что примерно в пять раз превышает соответствующее значение для фотосенсибилизатора Бенгальского розового, вступившего во II фазу клинических испытаний для лечения меланомы.



Литература

[1] I.D. Burtsev, T.V. Dubinina, *et al.*, *Dyes and Pigments*. **2022**, 207, 110690

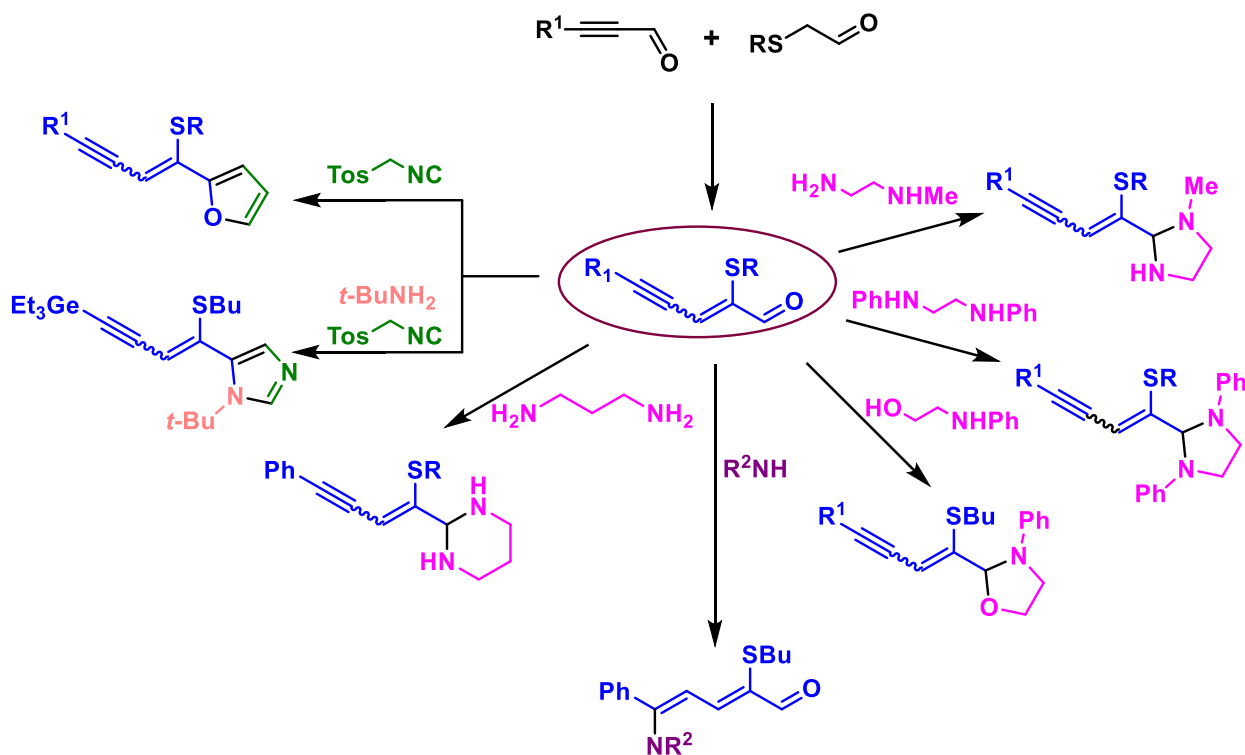
2-Алкилтиозамещённые 2-ен-4-инали: синтез и свойства

В. Г. Федосеева, Е. А. Верочкина, Н. В. Вчисло

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

664033 Россия, Иркутск, ул. Фаворского, 1

В последние годы сопряженные винилацетиленовые соединения, содержащие одновременно двойные и тройные углерод-углеродные связи в сочетании с электроноакцепторной группой привлекают внимание как полезные и универсальные строительные блоки в органическом синтезе. В данной работе представлен подход к получению 2-алкилтиозамещённых 2-ен-4-иналей методом альдольной конденсации, а также изучение реакционной способности синтезированных полиненасыщенных альдегидов как в реакциях с различными бинуклеофилами (присоединение по карбонильной группе), так и со вторичными аминами (присоединение по тройной связи).



[1] Vchislo, N. V.; Fedoseeva, V. G.; Verochkina, E. A.; Larina, L. I.; Kondrashov, E. V.; Rozentsveig, I. B. *Mendeleev. Commun.*, **2021**, 31, 856.

[2] Vchislo N.V., Fedoseeva V.G., Verochkina E.A., Larina L.I. *Polycycl.Aromat. Compd.*, **2022**, 42, 7407.

[3] Федосеева В. Г., Верочкина Е.А., Ларина Л. И., Вчисло Н. В. *ЖОрХ*, **2023**, 2, 271.

Имидазолин-2-оны как амбифильные реагенты в синтезе гетероциклических соединений

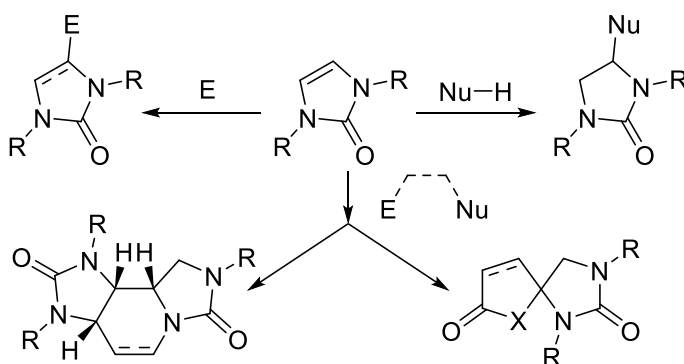
А.С. Газизов,¹ Е.А. Кузнецова^{1,2}, Е.А. Чугунова,¹ А.В. Смолобочкин,¹ А.Р. Бурилов,¹
М.А. Пудовик¹

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

²Казанский национальный исследовательский технологический университет, 420015,
Российская Федерация, Казань, ул.К.Маркса, 68

E-mail: agazizov@iopc.ru

Структурный фрагмент имидазолин-2-она часто встречается в биологически активных соединениях и является ключевой частью многих лекарственных препаратов. Помимо этого, эти соединения могут служить предшественниками вицинальных диаминов, которые являются ценными строительными блоками в органической и медицинской химии. Отличительной особенностью этих соединений является их амбифильность – способность выступать как в качестве предшественника электрофильного катиона иминия, так и в качестве нуклеофила. Это открывает широкие возможности их модификации как электрофильными, так и нуклеофильными реагентами, а также, при использовании бифункциональных реагентов, позволяет осуществлять синтез сложных полициклических структур.¹⁻⁴



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] E. A. Chugunova, A. V. Smolobochkin, A. S. Gazizov, A. R. Burilov, A. D. Voloshina, A. P. Lyubina, S. K. Amerhanova, T. A. Melnikova, A. I. Tulesinova, N. I. Akylbekov, N. A. Akhatayev and V. V. Syakaev, *Mendeleev Commun.*, **2021**, 31, 865–866.
- [3] 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.
- [4] 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.

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

Галохромизм ряда N,N-диалкиламиностирилгетаренов и определяющие его структурные факторы

Герасимова Т.П., Сиразиева А.Р., Кацюба С.А., Исламова Л.Н., Фазлеева Г.М., Шустиков А.А., Калинин А.А. и Сияшин О.Г.

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

E-mail: tatyanaagr@gmail.com

Органические хромофоры, состоящие из электронодонорных (D) и электроноакцепторных фрагментов, связанных π -мостиком, представляют значительный интерес, поскольку могут использоваться для различных приложений, таких как нелинейные оптические материалы, солнечные батареи, органические светоизлучающие диоды (OLED) и т.д. Такие системы часто обладают сольватохромизмом, галохромизмом, термохромизмом, механохромизмом. Галохромные красители привлекают внимание, как потенциальные pH-сенсоры, а также как эмиттеры с контролируемой белой люминесценцией.

В настоящей работе исследуется галохромизм ряда N,N-диалкиламиностирилгетаренов (рисунок 1).

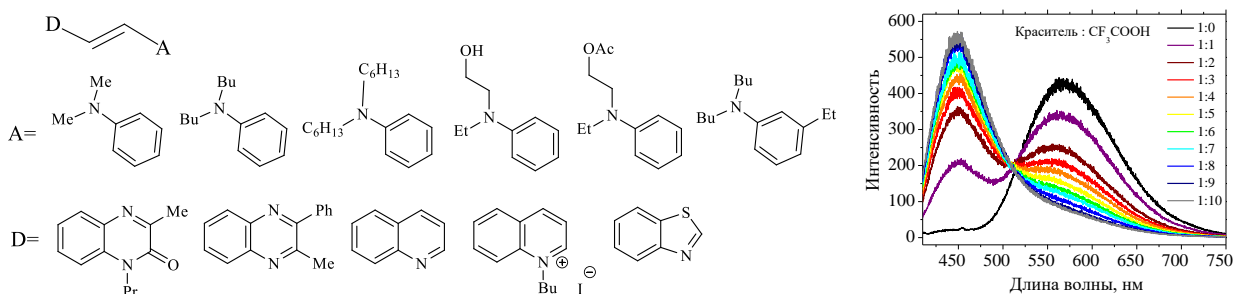


Рисунок 1. Слева: структуры исследуемых соединений, справа: спектры эмиссии растворов (E)-6-(4-(дибутиламино)-2-этилстирил)-3-метил-1-пропилхиноксалин-2-она в дихлорметане при добавлении трифторуксусной кислоты.

Выявлено, что наиболее сильный люминесцентный отклик на присутствие кислоты проявляют хромофоры, в которых роль акцептора играет хиноксалиноновый фрагмент. При этом усилить отклик эмиссии можно, варьируя алкильный заместитель при атоме азота в анилиновом фрагменте, а также путем введения заместителя в ароматическую часть донора.

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

Литература

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

Биологическая активность аммониевых солей на основе фосфонамидов, содержащих пространственно-затрудненные фенолы

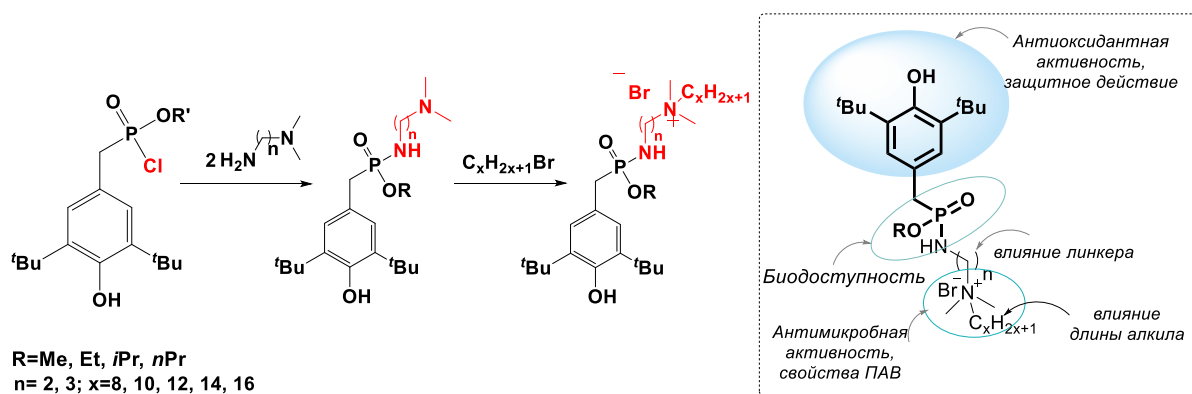
Э.М. Гибадуллина¹, А.М. Шакиров^{1,2}, А.Д. Волошина¹, А.Р. Бурилов¹.

¹ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8.

²Казанский Национальный Исследовательский Технологический Университет, 420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, д. 68

E-mail: elmirak_1978@mail.ru

В дизайне новых биологически-активных соединений внимание привлекают системы на основе катионных ПАВ, которые в основном применяются в разработке новых антимикробных препаратов. Но, помимо этого, благодаря свойству проникать через гидрофобные барьеры плазматических и митохондриальных мембран они рассматриваются в качестве переносчиков лекарственных средств. Кроме этого, системы на основе соединений четвертичного аммония показали способность ингибировать пролиферацию клеток остеосаркомы. Ограничением использования катионных ПАВ в биомедицине является их высокая токсичность. Пространственно-затрудненные фенолы, обладающие свойством замедлять процессы пероксидного окисления липидов и снижать окислительный стресс организма, могут быть использованы в дизайне соединений с низкой токсичностью. Представленная работа посвящена созданию новых многофункциональных аммониевых соединений, содержащих в своей структуре фосфорильные пространственно-затрудненные фенольные фрагменты. Синтез которых представлен на схеме.



Структура и состав впервые полученных соединений установлены на основании данных ЯМР ¹H, ¹³C, ³¹P, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии. Для синтезированных соединений была изучена *in vitro* цитотоксичность по отношению к опухолевым и нормальной клеточным линиям, антимикробная активность и выявлены соединения-лидеры.

Публикация материалов научной конференции осуществлена при финансовой поддержке РНФ и Кабинета Министров Республики Татарстан в рамках научного проекта № 22-23-20015, <https://rscf.ru/project/22-23-20015/>

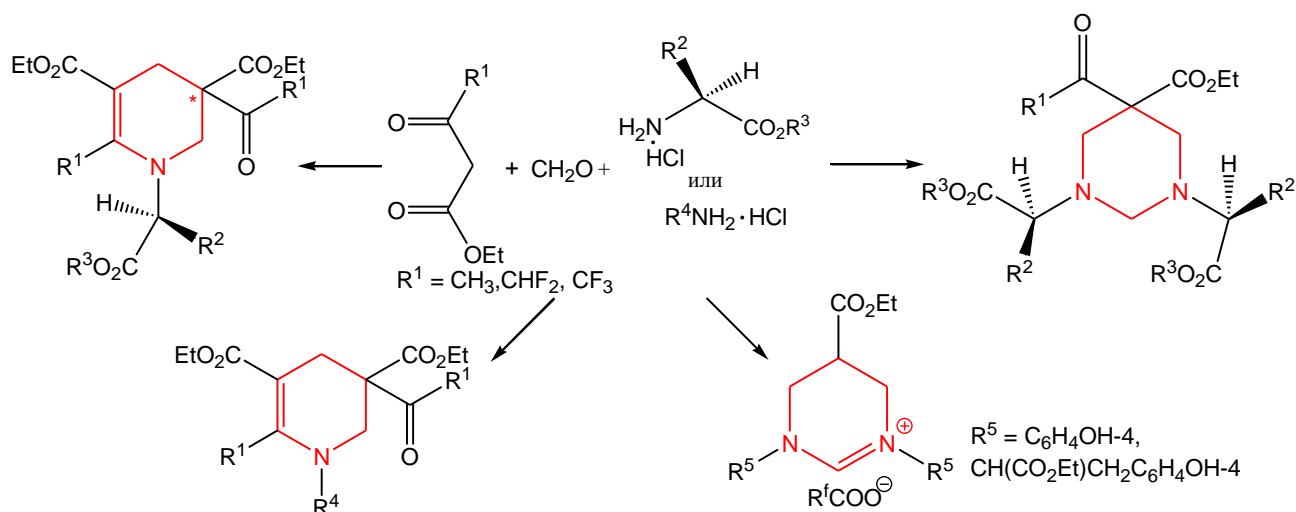
Синтез и цитотоксические свойства полифункционализированных гексагидропиримидинов и 1,2,3,4-тетрагидропиридинов

Н.Н. Гибадуллина¹, В.А. Докичев¹

¹Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра
Российской академии наук, 450054, Россия, г. Уфа, пр. Октября, 69

E-mail: hetcom@anrb.ru

Шестичленные азотистые гетероциклы являются одними из ключевых структурных компонентов ряда синтетических фармацевтических препаратов, биологически активных молекул и природных соединений. Нами разработаны новые однореакторные методы синтеза полифункционализированных гексагидропиримидинов и 1,2,3,4-тетрагидропиридинов, в том числе фторсодержащих, на основе 1,3-дикарбонильных соединений, формальдегида и гидрохлоридов аминов или эфиров α -аминокислот [1,2]. Впервые в условиях реакции Манниха синтезированы оптически чистые ди- и трифторсодержащие производные природных аминокислот, содержащих гексагидропиримидиновый фрагмент. Установлено, что NaCl в среде ацетатного буфера (pH 4) катализирует селективное формирование 1,2,3,4-тетрагидропиримидиновой структуры. Изучены цитотоксические свойства синтезированных соединений *in vitro* с использованием клеточных линий НЕК293 (линия эмбриональной почки человека), HepG2 (линия карциномы печени человека) и Jurkat (линия лимфобластного лейкоза человека). Показано, что введение C(O)CHF₂ или C(O)CF₃ заместителей в 5 положение гексагидропиримидинового цикла приводит к появлению или усилению цитотоксических свойств.



Работа выполнена по теме № 122031400260-7 государственного задания УФИХ РАН

Литература

- [1] N.N. Gibadullina, D.R. Kireeva, A.N. Lobov, V.A. Dokichev, *J. Fluor. Chem.* **2023**, 266, 110088
[2] Н.Н. Гибадуллина, В.А. Докичев, *ЖОрХ.* **2023**, 59, 421-436.

Сверхбыстрые процессы в фотохимии диарилэтенов

Е. Глебов,^{1,2} В. Семионова,¹ И. Поздняков,^{1,2} А. Мельников³, А. Львов⁴ и В. Ширинян⁵

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

²Новосибирский государственный университет, 630090, Россия, Новосибирск, ул. Пирогова,
2

³Институт спектроскопии РАН, 119933, Россия, Троицк, Москва, ул. Физическая, 5

⁴Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, 664033, Россия, Иркутск, ул.
Фаворского, 1

⁵Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119991, Россия, Москва,
Ленинский пр. 47

E-mail: glebov@kinetics.nsc.ru

Современные сверхбыстрые методы исследования фотофизических и фотохимических процессов необходимы для исследования фотофизики и фотохимии органических фотохромных соединений, поскольку для многих из них характерные процессы протекают во временном диапазоне до 100 пс [1]. Диарилэтены (ДАЕ) представляют собой один из наиболее востребованных классов органических фотохромов ввиду сочетания уникальных свойств: высокой фотостабильности, сохранения фотохромизма в твердом состоянии и возможности фотопереключения различных характеристик молекул, например, люминесцентных свойств.

В работе представлены исследования механизмов фотоиндуцированных процессов для ДАЕ [2-4] во временном диапазоне от нескольких пикосекунд до минут с помощью комбинации физико-химических методов: сверхбыстрой (фемтосекундной) кинетической спектроскопии, наносекундного лазерного импульсного фотолиза, времяразрешенной люминесценции и различных стационарных методов. Такой комбинированный подход позволяет строить полный механизм фотохимической реакции: от поглощения светового кванта до образования конечных продуктов фотолиза. Особое внимание уделено фотофизике и фотохимии ДАЕ с фотопереключаемой люминесценцией.

Литература

[1] T. Kumpulainen, B. Lang, A. Rosspeintner and E. Vauthey, *Chem. Rev.*, **2017**, 117, 10826–10939.

[2] E.M. Glebov, I.P. Pozdnyakov, V.V. Semionova, D.V. Lonshakov, A.G. Lvov, V.Z. Shirinian, A.A. Melnikov and S.V. Chekalin, *Mendeleev Commun.*, **2020**, 30, 61–63.

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

Синтез сульфоксидов окислением сульфидов *гем*-дигидропероксидами в мягких условиях

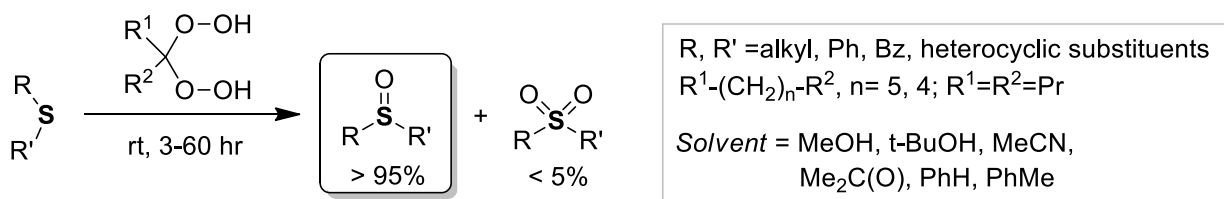
С. А. Грабовский и Р. Л. Сафиуллин

Уфимский институт химии УФИЦ РАН, 450054, Россия, Уфа, пр. Октября, 69

E-mail: stas_g@anrb.ru

В настоящее время *гем*-дигидропероксиды широко используются в полимерной промышленности в качестве инициаторов полимеризации виниловых мономеров и в качестве иммунодепрессантов, например, циклонокс. Благодаря промышленному использованию некоторые из *гем*-дигидропероксидов коммерчески доступны и производятся в больших количествах. В связи с этим, представляет интерес их использование в качестве окислителей в органической химии и химической технологии. Принимая во внимание важность сульфоксидов для органического синтеза и катализа, а также наличие функциональной группы $-S(O)-$ в природных соединениях и биоактивных молекулах (лекарствах и пестицидах), разработка методов их получения в мягких условиях является важной и актуальной задачей. Ранее было предложено много методов с использованием окислителей, таких как диоксираны, пероксикислоты, сульфоновые надкислоты, озон, галогенпроизводные, а также кислород, пероксид водорода, гидропероксиды с катализатором или без него. Однако, хорошая селективность наблюдается не во всех случаях, возможно переокисление до сульфона или окисление других функциональных групп.

Целью данной работы было исследование возможности применения *гем*-дигидропероксидов в качестве окислительных реагентов для селективного превращения сульфидов в сульфоксиды в органических растворителях.



Установлено, что реакция протекает селективно до соответствующих сульфоксидов с высоким выходом (> 95%), в полярных и неполярных органических растворителях без катализатора при комнатной температуре. В процессе образования сульфоксидов может участвовать как одна, так и обе гидропероксидные группы окислителя.

Синтез и противовирусная активность фторсодержащих фенантридин-6(5H)-онов

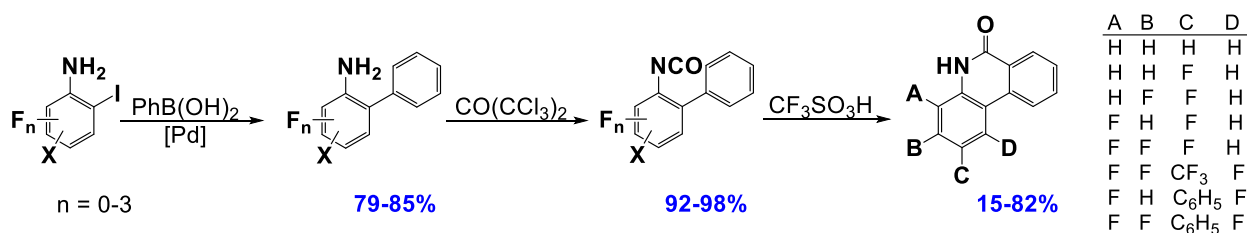
Л.Ю. Гурская¹, J. Wang^{1,2}, В.В. Зарубаев³, П. Ильина³, М. Михальский³,
А.С. Волобуева³, Л.В. Политанская¹

¹Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева, 9
²Новосибирский государственный университет, 630090, Россия, ул. Пирогова, 2
³Санкт-Петербургский НИИ эпидемиологии и микробиологии им. Пастера,
197101, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Мира, 14

E-mail: gurlar82@nioch.nsc.ru

Фенантридиноновый остов присутствует в структуре многих биологически активных натуральных продуктов, поэтому соединения данного класса являются важными объектами изучения медицинской химии, перспективными с точки зрения проявления ими полезных биологических и фармацевтических свойств. Присутствие атомов фтора в структуре потенциально биологически активных соединений делает их еще более привлекательными, поскольку зачастую оказывает благоприятное влияние на фармакокинетические и липофильные характеристики этих молекул по сравнению с их нефторированными аналогами.

Нами реализован эффективный синтез ряда производных фенантридин-6(5H)-она, отличающихся числом и расположением атомов фтора, а также присутствием фенильного фрагмента и трифторметильной группы в бензольном кольце. Метод основан на последовательности превращений, включающей Pd-катализируемое кросс-сочетание фторированных 2-иоданилинов с фенилборной кислотой, ацилирование полученных 2-аминобифенилов действием трифосгена и внутримолекулярную циклизацию образующихся при этом изоцианатов в присутствии трифторметансульфокислоты.



В результате первичного скрининга противовирусной активности полученных структур установлен общий низкий уровень токсичности данных гетероциклов ($CC_{50} > 922 \div 1538 \mu\text{M}$), при этом 2-фторфенантридин-6(5H)-он проявил выраженную ингибирующую активность по отношению к вирусу гриппа А (H1N1), характеризующуюся индексом селективности, равным 10.

Устойчивые к восстановлению спиновые метки с высоким временем релаксации

Ю.В. Хорошунова,^{1,2} Д.А. Морозов,¹ Ю.И. Глазачев,³ Д.А. Кузнецов,^{1,2} Т.В. Рыбалова,¹
Е.Г. Багрянская,¹ И.А. Кирилюк¹

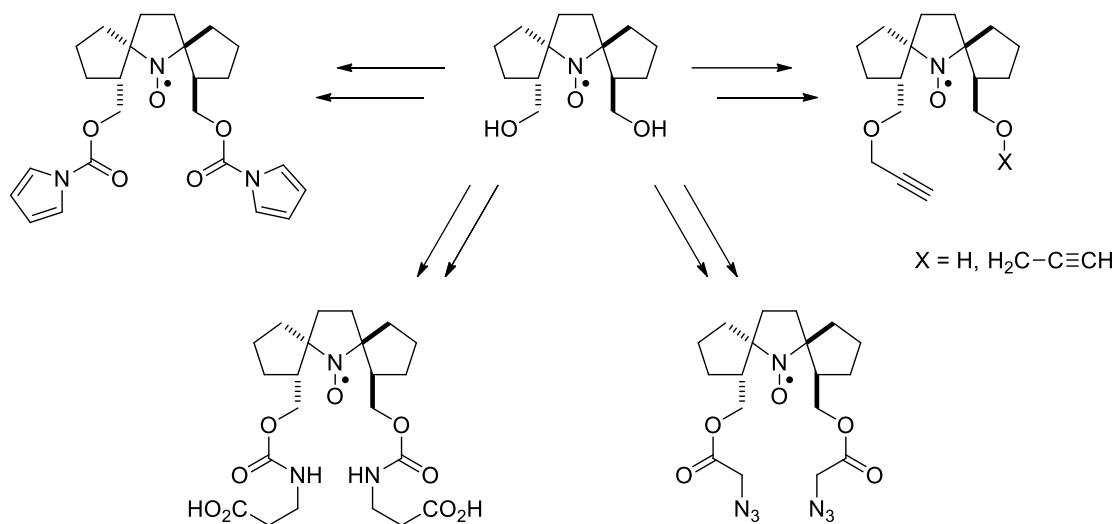
¹НИОХ СО РАН, 630090, Россия, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 9

²НГУ, 630090, Россия, Новосибирск, ул. Пирогова, 1

³ИХКиГ СО РАН, 630080, Россия, Новосибирск, ул. Институтская, 3

E-mail: horoshunova@nioch.nsc.ru

Целью работы является разработка подходов к синтезу спиновых меток на основе пространственно затруднённых пирролидиновых нитроксильных радикалов, сочетающих высокую устойчивость к восстановлению с высокими временами спиновой релаксации и пригодных для исследований в живых системах методом SDSL-PELDOR.



Получены спиновые метки, способные присоединяться к биомолекулам через ацилирование или азид-алкиновое циклоприсоединение и сочетающие высокую устойчивость к восстановлению с повышенными временами спиновой релаксации T₁, T₂ и T_m при температурах 80-150 К.

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

Литература

[1] I.A. Kirilyuk, Yu.F. Polienko, O.A. Krumkacheva, R.K. Strizhakov, Yu.V. Gatilov, I.A. Grigor'ev, E.G. Bagryanskaya, *J. Org. Chem.*, **2012**, 77, 8016-8027.

[2] S.A. Dobrynin, M.S. Usatov, I.F. Zhurko, D.A. Morozov, Yu.F. Polienko, Yu.I. Glazachev, D.A. Parkhomenko, M.A. Tyumetsev, Yu.V. Gatilov, E.I. Chemyak, E.G. Bagryanskaya, I.A. Kirilyuk, *Molecules*, **2021**, 26, 5761.

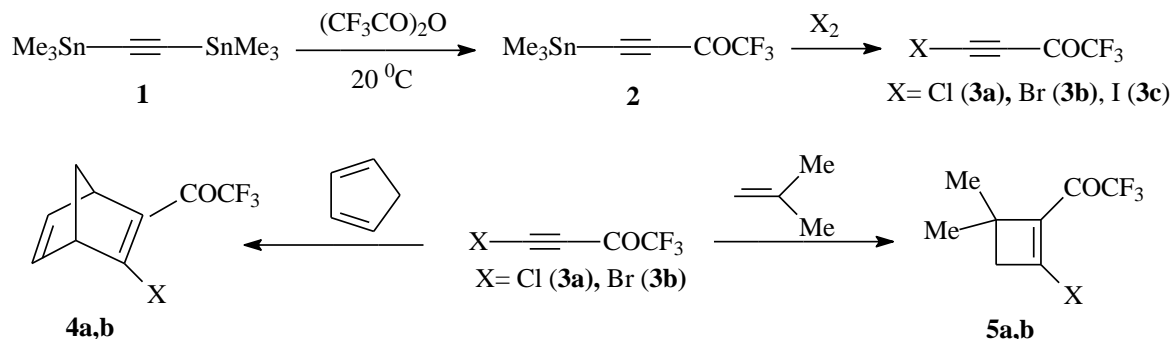
Strongly activated halogenacetylenes - versatile reagents in cycloaddition reactions

Koldobskii A.B., Shilova O.S.

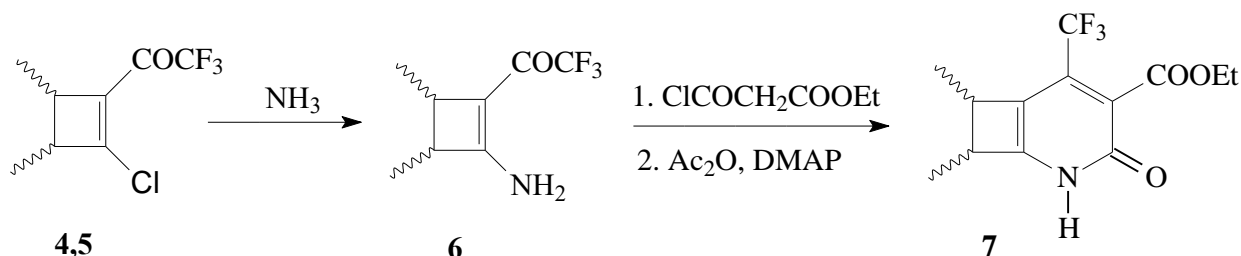
A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, ul. Vavilova 28, Moscow 119991, Russia
e-mail: andikineos@rambler.ru

Although a trifluoroacetyl group belongs to the strongest mesomeric acceptors and is extremely promising for further transformation of the cycloadducts, only very few examples of the Diels-Alder reactions of trifluoroacetylacetylenes have been reported up to date. Herein, we describe the simple preparation of 1-trifluoroacetyl-2-halogenoacetylenes and some sorts of their cycloaddition reactions. The unsaturated trifluoromethyl ketones delivering by these reactions appeared to be the useful starting materials for the preparations of complex fluorinated fused heterocyclic compounds.

The first thing we disclosed, the available bis(trimethylstannyl)acetylene **1** easily reacts with trifluoroacetic anhydride to afford the monoacylated alkyne **2**, which in turn can be quantitatively halogenated to form 1-trifluoroacetyl-2-halogen acetylenes **3a-c**. The compounds **2a-b** exhibited the properties of the strongest dienophiles in the Diels-Alder reactions. Furthermore, they entered the unusual orbitally forbidden [2+2]-cycloadditions with simple alkenes under very mild conditions.



The cycloadducts **4**, **5** thus obtained were found to be the valuable versatile reagents for the preparation of a variety of fluorinated heterocycles fused with the strained carbocyclic moieties. For example, they smoothly react with ammonia to give the corresponding enamino ketones **6**, which serve as a source of the strained trifluoromethylated pyridones **7**.



This work was supported by the Russian Science Foundation (grant № 22-23-00887).

Взаимодействие (4-замещенных тетрафторарил)алкилсульфидов и -сульфонов с нитрометаном

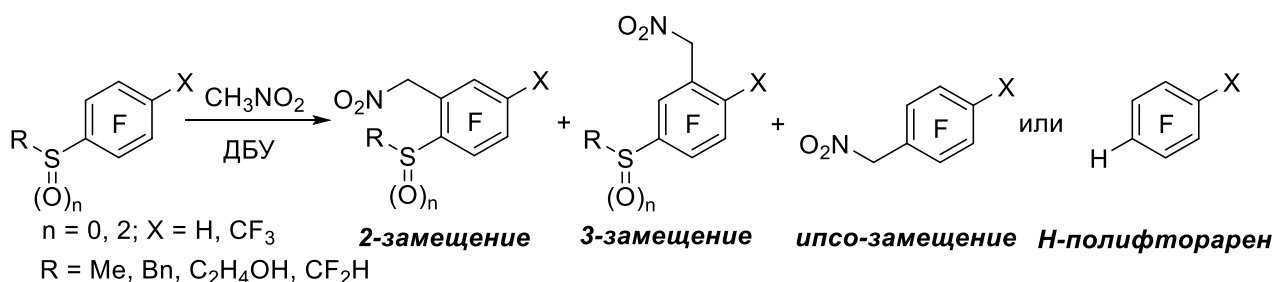
Б.В. Кощеев¹ и А.М. Максимов¹

¹ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,
630090, Россия, Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева, 9

E-mail: koscheev@nioch.nsc.ru

Соединения, включающие в себя серосодержащие полифторароматические фрагменты, представляют интерес для медицины [1] и в качестве новых материалов [2, 3]. Одной из проблем, возникающих при синтезе такого рода структур, является отсутствие в составе полифторарена группировки, способной вступать в широкий спектр превращений. В качестве такой группы может выступать, например, нитрометильная [4]. Ранее нами на основе ряда серосодержащих пентафторбензолов были получены производные, содержащие нитрометильную группу в *para*-положении [5]. В связи с вышесказанным представляло интерес получение производных, содержащих нитрометильную группу в *ortho*- или *meta*-положениях ароматического кольца. В данной работе была изучена возможность синтеза таких производных на основе (4-замещенных тетрафторарил)алкилсульфидов, а также соответствующих сульфонов.

Показано, что при взаимодействии данных соединений с нитрометаном в присутствии ДБУ наблюдается замещение атома фтора как в положении 2, так и в положении 3. Преимущественное направление замещения зависит от природы заместителя X, а также серосодержащей функции. В ряде случаев реализуется *ipso*-замещение серосодержащего заместителя на нитрометильную группу либо элиминирование атома серы с образованием гидрополифторарена.



Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00300.

Литература

- [1] B. Wingelhofer et al, *Leukemia*. **2018**, 32, 1135-1146.
- [2] Л.В. Политанская и др., *Успехи химии*. **2019**, 88, 5, 425-569.
- [3] V.N. Berezhnaya, A.M. Maksimov, V.E. Platonov, V.V. Shelkovnikov, *Mendeleev Commun.* **2018**, 28, 4, 442-443.
- [4] R. Ballini, A. Palmieri, *Curr. Org. Chem.*, **2006**, 10, 2145-2169.
- [5] Б.В. Кощеев, А.М. Максимов, *ЖОрХ*, **2022**, 58, 9, 985-993.

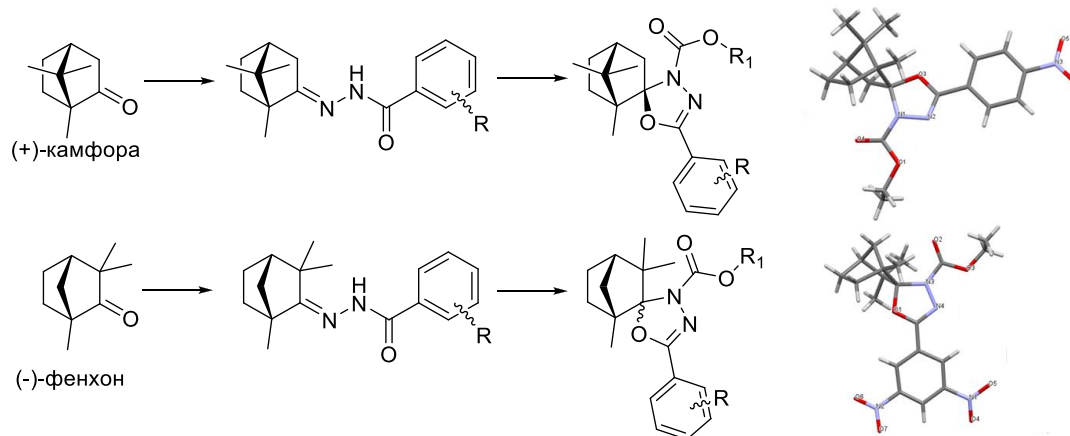
Спироциклические 1,3,4-оксадиазолины на основе камфоры и фенхона

К. Ковалева,¹ О. Яровая¹, Ю. Гатилов¹, и Н. Салахутдинов¹

¹Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, 630090,
Россия, Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 9

E-mail: kseniya.kovaleva3103@yandex.ru

Спироциклические соединения привлекают внимание исследователей из-за широкой распространенности в природе[1] и из-за немалого количества лекарственных препаратов, содержащих такие фрагменты в структуре. Однако, количество спироциклических производных монотерпеноидов невелико, и данная тема широко не изучена. Объектом исследования в данной работе являются природные монотерпеновые кетоны (+)-камфора и (-)-фенхон. В литературе описаны тиадиазолины, полученные на основе камфоры и фенхона, однако их кислородсодержащие аналоги синтезировать не удалось[2]. В то же время, кислородсодержащие соединения, как правило, проявляют меньшую токсичность в сравнении с серосодержащими. Поэтому разработка методов их получения является важной задачей.



На основе стартовых камфоры и фенхона были получены соответствующие гидразоны, из которых затем был синтезирован набор N-ароилгидразонов. Далее была отработана методика, позволяющая под действием ацилирующих агентов селективно проводить внутримолекулярную циклизацию. Был получен набор целевых 1,3,4-оксадиазолинов, изучено влияние строения терпенового фрагмента на стереоселективность реакции. Строение полученных соединений подтверждено с помощью ЯМР спектроскопии и рентгено-структурного анализа.

Литература

- [1] E. Chupakhin, O. Babich, A. Prosekov, L. Asyakina, M. Krasavin, *Molecules*. **2019**, *24*, 4165.
[2] L. Somogyi, *Liebigs Ann der Chemie*. **1991**, 1267–1271.

Синтез и исследование сопряженных полимеров на основе чередующихся звеньев бензодитиофена, бензотиадиазола как перспективных дырочно-транспортных материалов для гибридных перовскитных солнечных батарей

И.Е. Кузнецов¹, А.Н. Живчикова^{1,2}, М.М. Теплякова², А.С. Новиков¹, А.В. Аккуратов¹

¹ Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, 142432, Россия, Черноголовка, проспект акад. Семенова, д.1

² Сколковский институт науки и технологий, 143026, Россия, Москва, ул. Нобеля, д.3

E-mail: kusnetsovilja@gmail.com

Необходимость использования новых источников энергии привела к разработке новых устройств, таких как органические (ОСБ) и перовскитные солнечные батареи (ПСБ) [1]. В этих устройствах ключевую роль играют сопряженные полимеры, которые выступают в качестве материалов для преобразования света в электронно-дырочные пары. Сопряженные полимеры на основе бензодитиофена являются перспективными материалами для создания электронных устройств. Их плоская и жесткая структура способствует получению полимеров с высокой степенью сопряжения и высокими зарядово-транспортными характеристиками [2]. Введение дополнительного блока на основе бензотиадиазола позволяет управлять оптоэлектронными свойствами разрабатываемых полимеров, а введение фтора и кремния повышает их кристалличность и улучшает полупроводниковые свойства. В данной работе был получен сопряженный полимер на основе бензодитиофена, бензотиадиазола и тиофена (Схема 1). Мы исследовали оптоэлектронные свойства полимера, определили уровень энергии ВЗМО и ширину запрещенной зоны. Уровни энергии граничных орбиталей хорошо сочетаются с валентной зоной и зоной проводимости MAPbI₃, фотоактивного компонента ПСБ. На основе полимера были изготовлены ПСБ, продемонстрировавшие КПД ~ 17%.

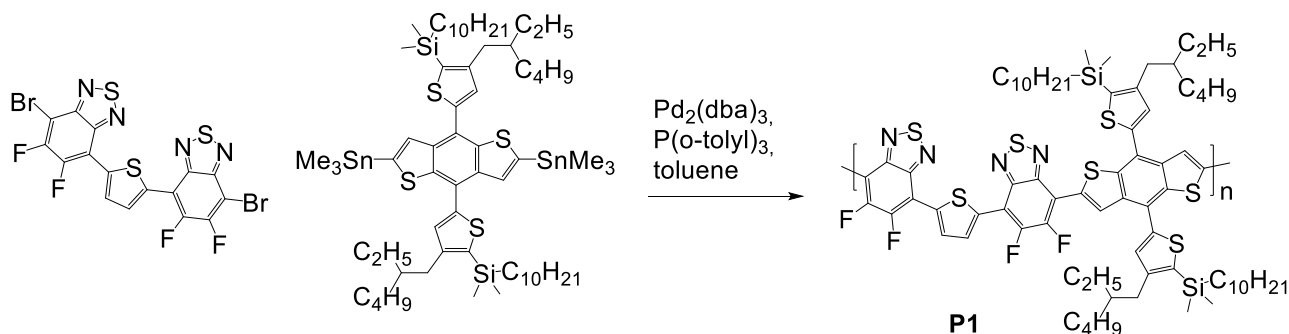


Схема 1. Синтез сопряженного полимера.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования и выполнена в рамках госзадания №122111700041-8.

Литература

- [1] Y. Wei, Z. Chen, G. Lu, N. Yu, C. Li, J. Gao, X. Gu, X. Hao, G. Lu, Z. Tang, J. Zhang, Z. Wei, X. Zhang, H. Huang, *Advanced Materials* **2022**, *34*, 2204718.
[2] U. K. Aryal, M. Ahmadpour, V. Turkovic, H.-G. Rubahn, A. Di Carlo, M. Madsen, *Nano Energy* **2022**, *94*, 106833.

2,6-Бис(1*H*-имидазол-2-ил)пиридины как лиганды для синтеза комплексов железа(II), обладающих спин-кроссовером

Л. Г. Лавренова,¹ И. А. Оськина,² А. Я. Тихонов²

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
630090, Россия, Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 3

²Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,
630090, Россия, Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 9
E-mail: ludm@niic.nsc.ru

Спин-кроссовер (спиновый переход) в координационных соединениях 3d-металлов с электронной конфигурацией d^4-d^7 – одно из самых интересных явлений в химии координационных соединений. Изменение спиновой мультиплетности происходит под влиянием внешних воздействий – температуры, давления или облучения светом определенной длины волны. Соединения, обладающие свойством «бистабильности» – способностью к существованию в двух состояниях: низкоспиновом ($S=0$) и высокоспиновом ($S=2$) с достаточно продолжительным временем жизни, могут служить материалами для устройств молекулярной электроники, в частности, для создания дисплеев и систем памяти.

В докладе будут представлены магнитные свойства новых комплексов железа(II) с 2,6-бис(имидазол-2-ил)пиридинами, в частности, 2,6-бис(1*H*-имидазол-2-ил)пиридином (L^1); 2,6-бис(4,5-диметил-1*H*-имидазол-2-ил)пиридином (L^2), 2,6-бис(бензимидазол-2-ил)пиридином (L^3) и различными внешнесферными анионами. Состав синтезированных комплексов $[Fe(L^i)_2]A_m \cdot nH_2O$ ($A = Br^-, NO_3^-, ClO_4^-, SO_4^{2-}, ReO_4^-, SiF_6^{2-}, B_{10}H_{10}^{2-}, B_{12}H_{12}^{2-}$; $i = 1-3$; $m = 1, 2$; $n = 0-2$). Соединения идентифицированы и исследованы методами элементного анализа, электронной (спектры диффузного отражения), мессбауэровской, ИК- и EXAFS-спектроскопии, РФА, РСА. Магнитные свойства комплексов изучены методом статической магнитной восприимчивости. Полученные данные свидетельствуют о том, что комплексы имеют искаженно-октаэдрическое строение координационного полиэдра, узел FeN_6 . Это является предпосылкой проявления спин-кроссовера.

Изучение зависимости магнитной восприимчивости от температуры методом Фарадея в диапазоне 80-500 К показало, что в большинстве полученных соединений проявляется высокотемпературный спин-кроссовер $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$. Характер перехода и его особенности будут обсуждены в докладе.

Работа поддержана министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проекты № 121031700313-8 и 1021051403061-8-1.4.1.

Синтез новых монотерпен-содержащих азолов и их противогрибковая активность

Н. Ли-Жуланов¹, Н. Зайкова¹, S. Sari², K. Özadali Sari², D. Gülmez Kivanç², S. Sabuncuoğlu², S. Arıkan Akdağlı², К. Волчо¹ и Н. Салахутдинов¹

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

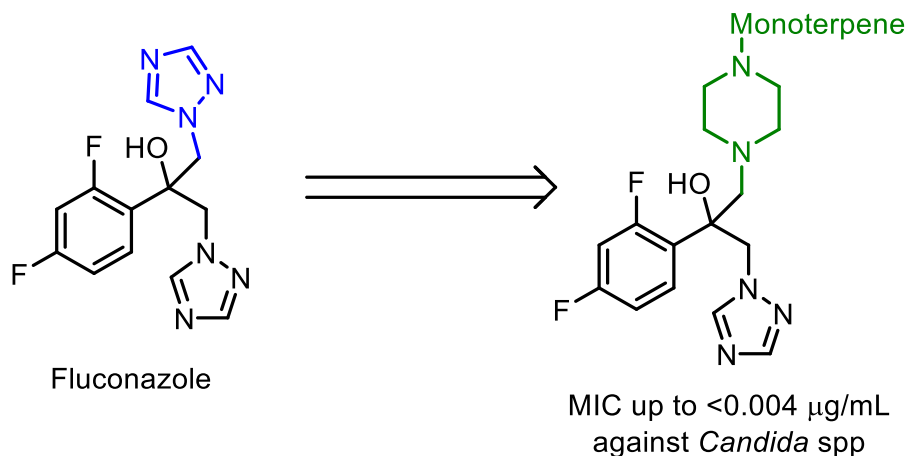
Академика Лаврентьева 9, Новосибирск, 630090, Россия

2 - Hacettepe University, 06100, Sıhhiye, Ankara, Turkey

E-mail: lizhulanov@mail.ru

Инвазивные грибковые инфекции представляют собой серьезную угрозу здоровью и связаны не менее чем с 1.5 миллионами смертей во всем мире ежегодно [1]. Грибки также вызывают поверхностные инфекции и существенно ухудшают качество жизни пораженных людей. По сравнению с разработкой новых антибактериальных лекарств создание противогрибковых препаратов является более сложной задачей, поскольку грибы являются эукариотами, и многие потенциальные мишени для лечения также встречается у людей, увеличивая риск токсичности. В настоящее время для лечения грибковых инфекций используются четыре класса противогрибковых средств (азолы, эхинокандины, полиены и аналоги пиримидина), которые имеют различные недостатки с точки зрения их токсичности, спектра действия, безопасности и фармакокинетических свойств.

В настоящей работе осуществлен синтез новых монотерпен-содержащих азолов с высокой противогрибковой активностью и низкой цитотоксичностью. Эти гибриды продемонстрировали широкий спектр активности в отношении различных штаммов грибов с превосходными значениями минимальной ингибирующей концентрации (МИК) как в отношении флуконазол-чувствительных, так и устойчивых к флуконазолу штаммов *Candida* spp. Некоторые из соединений демонстрируют до 100 раз более низкие значения МИК, чем флуконазол, в отношении клинических изолятов, что указывает на высокий потенциал монотерпен-содержащих азолов для дальнейшего развития в качестве противогрибковых средств.



Литература

- 1) Pianalto, K.M.; Alspaugh, J.A. *J. Fungi* **2016**, 2(4), 26.

Замещение фтора в 4,5,6,7-тетрафтор-2,1,3-бензотиа- и -селенадиазолах С-, S- и бифункциональными О,О- и О,N-нуклеофилами

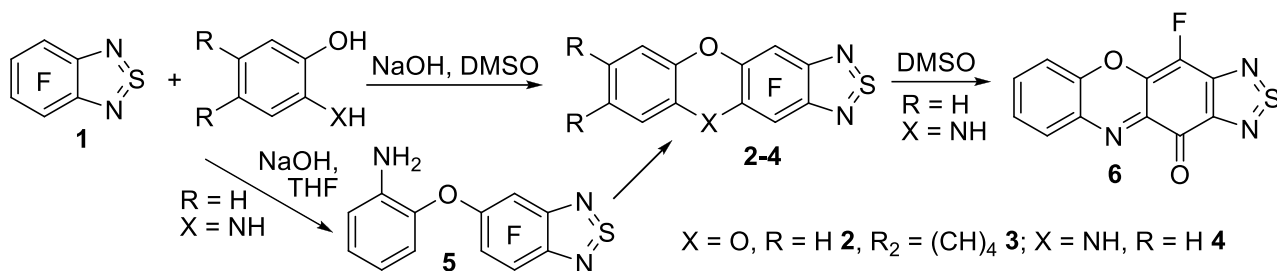
А.Ю. Макаров,¹ И.Ю. Багрянская,¹ Т.Ф. Елисеева,¹ О.Ю. Кармацких,¹ А.С. Плотникова^{1,2} и Э.А. Рейх^{1,2}

¹Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, 630090, Россия, Новосибирск, пр-т. акад. Лаврентьева, 9

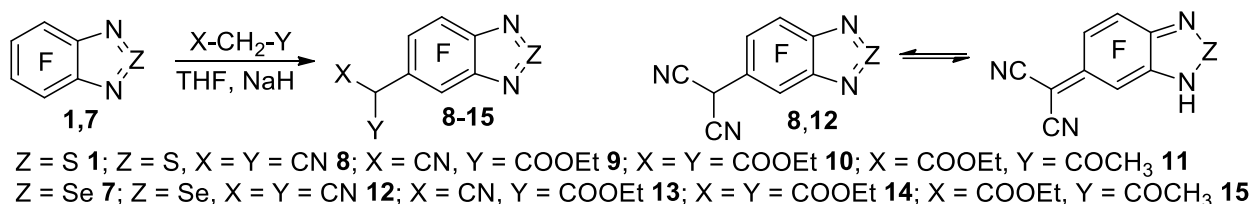
²Новосибирский государственный технический университет, 630073, Россия, Новосибирск, пр-т К. Маркса, 20

E-mail: makarov@nioch.nsc.ru

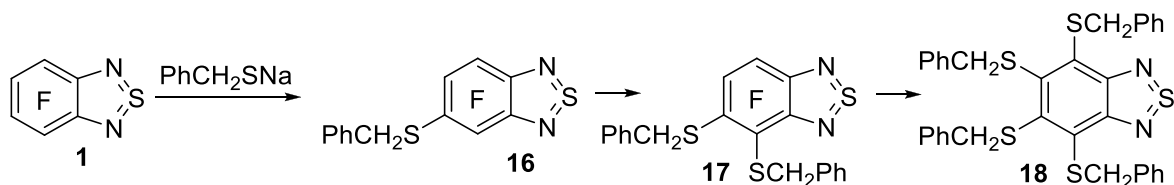
Реакции 4,5,6,7-тетрафтор-2,1,3-бензотиадиазола (**1**) с пирокатехином, нафталин-2,3-диолом и 2-аминофенолом в присутствии основания идут по положениям 5 и 6, приводя к линейно сочлененным полициклическим протяжённым сопряженным π -системам **2-4**. Обнаружено превращение соединения **4** в необычный продукт **6** орто-хиноидного строения.



Замещение фтора анионами ацетоуксусного эфира и производных малоновой кислоты в соединении **1** и его селенаналоге **7** протекает также селективно по положению 5. Для продуктов реакции с анионом малонитрила **8** и **12** наблюдается прототропная таутомерия.



Взаимодействие соединения **1** с PhCH₂SNa протекает менее селективно, чем вышеописанные реакции, с образованием смесей продуктов замещения разного количества атомов фтора. Выделены продукты моно-, ди- и тетразамещения **16-18**. Как и в других случаях, монозамещение идёт преимущественно в положение 5, однако, второй заместитель идёт в положение 4, а не 6. Строение соединений **2-6**, **8**, **16**, **17** подтверждено РСА.



«Зелёная» химия 1*H*-фосфоланоксидов.

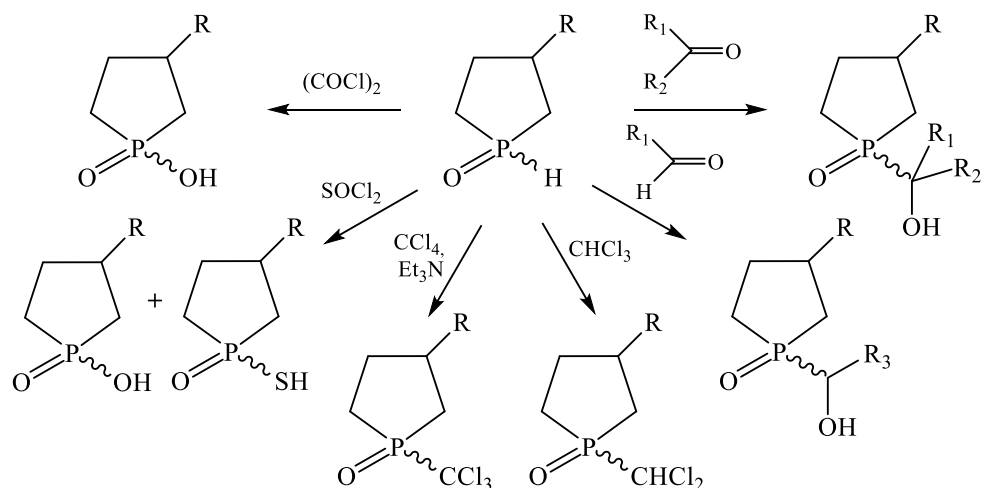
А. Махаматханова, Т. Тюмкина

Институт нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра
РАН, 450075, Россия, г. Уфа, ул. Пр. Октября, д. 141.

E-mail: alena_ink@mail.ru

Циклические 1*H*-фосфиноксиды представляют интерес в качестве ключевых синтонов для получения как новых реагентов в органическом синтезе, так и перспективных лигандов для каталитических систем. Нами разработан эффективный одnoreакторный метод синтеза 3-алкил(арил)-1*H*-фосфоланоксидов из доступных реагентов - α -олефинов, PCl_3 и триэтилалюминия - в одну препаративную стадию с выходами до 93 % [1,2]. Химические свойства 1*H*-фосфоланоксидов, в отличие от 1*H*-фосфиноксидов, практически не изучены, что явилось целью данной работы.

Было изучено взаимодействие 3-алкил(арил)-1*H*-фосфоланоксидов с агентами хлорирования [3], а также с рядом альдегидов и кетонов.



Установлено, что реакции идут в отсутствие растворителя, при комнатной температуре, с полной конверсией и количественными выходами, что соответствует принципам «зелёной» химии.

Литература

- [1] A.L. Makhamatkhanova, R.R. Nurislamova, V.A. D'yakonov, U.M. Dzhemilev, *Chem. Proc.* **2021**, 8, 75.
- [2] L.K. Dil'mukhametova, T.V. Tyumkina, V.A. D'yakonov, U.M. Dzhemilev, *Mendeleev Commun.* **2017**, 27, 23.
- [3] А.Л. Махаматханова, Т.В. Тюмкина, В.М. Яныбин, Е.А. Парамонов, *ЖОХ* **2022**, 92, 12, 1916.

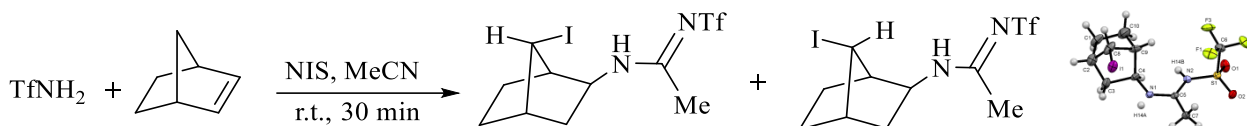
Окислительное трифламирирование бициклических непредельных субстратов

М. Ю. Москалик, И. А. Гараган, В. В. Астахова, Б. А. Шаинян

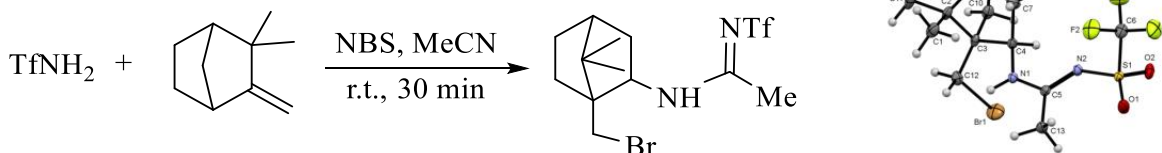
Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, 664033,
Россия, Иркутск, ул. Фаворского, 1;

E-mail: moskalik@irioch.irk.ru

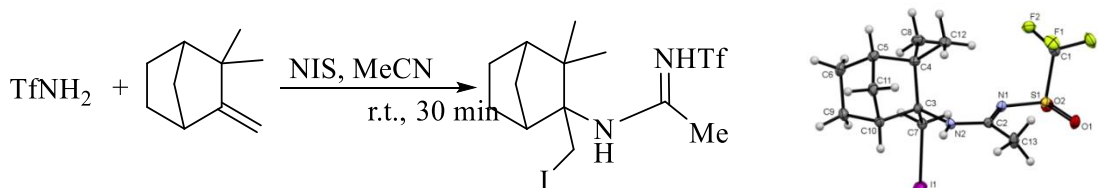
Изучены реакции аминирования норборнена, камфена и других бициклических непредельных субстратов с трифламидом и аренсульфонамидами в присутствии различных окислителей (*t*-BuOCl + NaI, *N*-бромсукцинимид (NBS), *N*-иодсукцинимид (NIS). Реакции норборнена в ацетонитриле протекают с включением в состав продукта молекулы растворителя и со скелетной перегруппировкой, приводя к образованию ацетамидинов:



Реакция с камфеном в присутствии NBS протекает с перегруппировкой и также с вовлечением в реакцию молекул ацетонитрила, в результате чего образуются производные камфана, содержащие бромметильную группу и амидиновый фрагмент в вицинальном положении:



При переходе от NBS к NIS в качестве окислителя реакция камфена с трифламидом протекает без перегруппировки с образованием йодсодержащих продуктов с сохранением конфигурации исходного камфенового каркаса:



Работа выполнена при поддержке РФФ (проект №22-13-00036).

Синтез предшественников потенциальных агентов против болезни Альцгеймера на основе адамантана и монотерпенового фрагмента в качестве линкера

А.А. Мункуев¹, Е.В. Суслов¹, К.П. Волчо¹, Ю.Р. Александрова² и М.Е. Неганова²

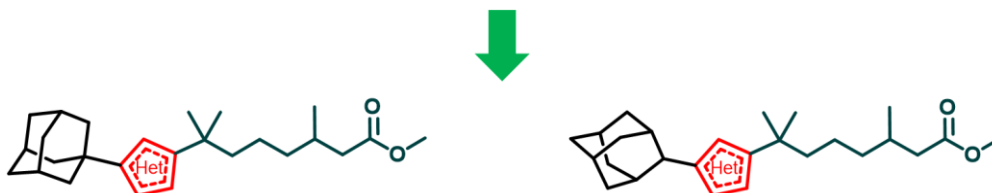
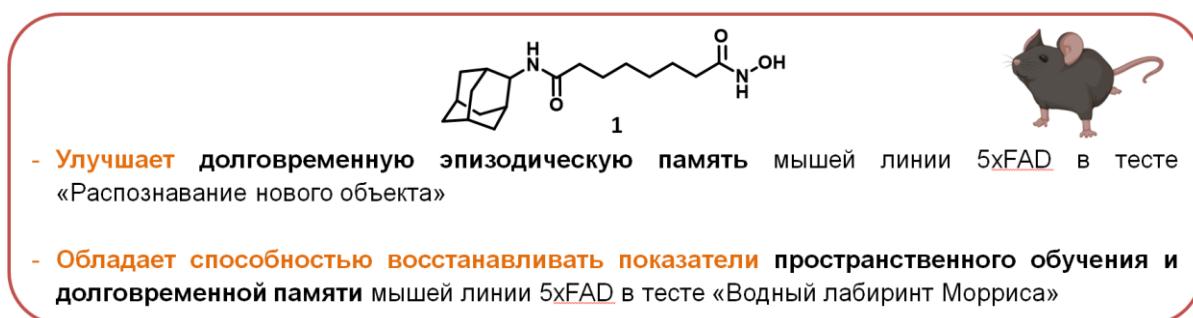
¹Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова
СО РАН

²Институт физиологически активных веществ Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН

E-mail: amunkuev@nioch.nsc.ru

Число больных, страдающих нейропатологиями, неуклонно возрастает и сейчас оценивается в 25-30 млн. человек во всем мире. В России количество пациентов с болезнью Альцгеймера, самым распространённым нейродегенеративным заболеванием, оценивается примерно в 1,5 млн. В связи с этим разработка новых потенциальных нейропротекторных средств является актуальной задачей современной медицинской химии.

Ранее нами было обнаружено, что соединение **1** улучшает долговременную память трансгенных мышей линии 5xFAD, моделирующих болезнь Альцгеймера, а также обладает способностью восстанавливать показатели пространственного обучения и формирования памяти в тесте «Водный лабиринт Морриса» [1].



Целью данной работы является синтез предшественников потенциальных агентов против болезни Альцгеймера на основе 1- и 2-адамантилзамещенных пятичленных гетероциклических производных и монотерпенового фрагмента в качестве линкера.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00995.

Литература

[1] M. Neganova et al. *Pharmaceutics*, 2021. Novel Multitarget Hydroxamic Acids with a Natural Origin CAP Group against Alzheimer's Disease: Synthesis, Docking and Biological Evaluation.

Синтез и оценка противовирусной активности 2-арил(гетарил)-1-гидроксиимидазолов

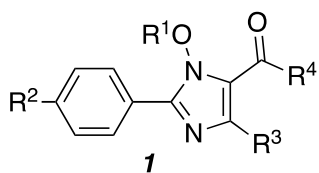
П.А. Никитина,¹ Е.И. Басанова¹, О.А. Серова², Н.И. Бормотов² и Л.Н. Шишкина²

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Россия,
Москва, Миусская пл., 9

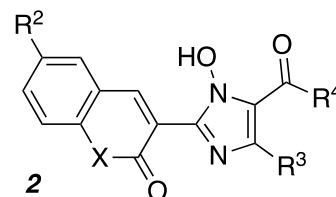
²Государственный научный центр вирусологии и биотехнологии «Вектор», 630559, Россия,
Новосибирская обл., р.п. Кольцово

E-mail: polinandrevna@yandex.ru

Скрининг активности производных имидазола в отношении вируса осповакцины показал, что в данном ряду наиболее перспективными структурами являются 2-арил-1-гидроксиимидазолы **1** ($R^1=H$), содержащие в фенильном заместителе электроноакцепторные группы ($R^2=NO_2, CF_3, CN$) и 1-гидрокси-2-(3-кумаринил)имидазолы **2** ($X=O$), содержащие в кумариновом цикле дополнительный заместитель ($R^2=Cl, Br$).



$R^1 = H, CH_3, CH_2C_6H_5,$
 $CH_2(2-BrC_6H_4), CH_2(3,4-Cl_2C_6H_3),$
 $CH_2(2,6-F_2C_6H_3), CH_2(2,5-(CH_3)_2C_6H_3)$
 $R^2 = NO_2, CF_3, CN, OCH_3, N(CH_3)_2, Cl, Br, F$
 $R^3 = CH_3; R^4 = CH_3, OC_2H_5$
or $R^3R^4 = CH_2(C(CH_3)_2CH_2)$



$X = O, NH$
 $R^2 = H, CH_3, Cl, Br$
 $R^3 = CH_3; R^4 = CH_3, OC_2H_5$
or $R^3R^4 = CH_2(C(CH_3)_2CH_2)$

Выявленные в результате скрининга соединения-лидеры обладают низкой цитотоксичностью и проявляют хорошую вирусингибирующую активность в отношении других представителей ортопоксвирусов: вирусов оспы коров и оспы мышей (эктромелии).

Скрининг соединений на культуре клеток MDCK в отношении вируса гриппа А/Н1N1 показал отсутствие активности, что свидетельствует о специфичности их действия именно против ортопоксвирусов.

Литература

- [1] П.А. Никитина, Н.И. Бормотов, Л.Н. Шишкина, А.Я. Тихонов, В.П. Перевалов, *Изв. АН. Серия химическая*. **2019**, №3, 634-637.
[2] P.A. Nikitina, E.I. Basanova, E.B. Nikolaenkova, I.A. Os'kina, O.A. Serova, N.I. Bormotov, L.N. Shishkina, V.P. Perevalov, A.Ya. Tikhonov, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2023**, 79, 129080.
[3] P.A. Nikitina, A.M. Zakharova, O.A. Serova, N.I. Bormotov, O.Yu. Mazurkov, L.N. Shishkina, T.Yu. Koldaeva, E.I. Basanova, V.P. Perevalov, *Med. Chem.* **2023**, 19, 468-477.

Флуорофоры – производные аминобифенил-замещенных 4-цианохиназолинов и [1,2,4]триазоло[4,3-с]хиназолинов

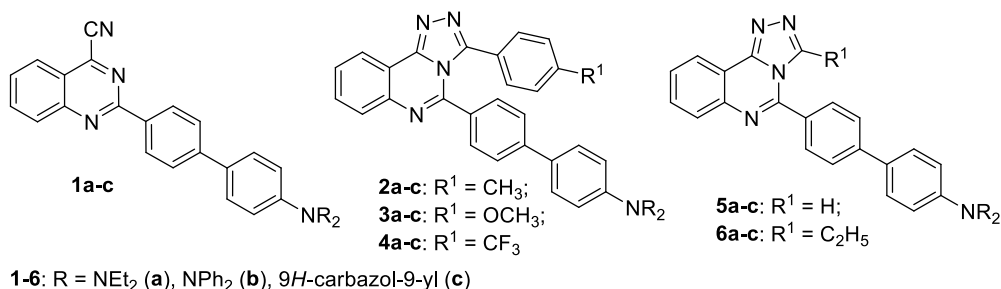
Э. В. Носова,^{1,2} Т. Н. Мошкина,¹ А. Е. Копотилова,¹ М. А. Иванькина,¹
Е. Ф. Жилина,² и Г. Н. Липунова²

¹Уральский федеральный университет, кафедра органической и биомолекулярной химии,
620002, Российская Федерация, Екатеринбург, ул. Мира, 19.

²Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского, Уральское отделение РАН,
620137, Российская Федерация, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22.

E-mail: emilia.nosova@yandex.ru

Хиназолин широко используется в качестве ключевого структурного фрагмента в функционализированных π -сопряженных системах с внутримолекулярным переносом заряда [1]. 2-(4-Бромфенил)-4-хлорхиназолин был использован для построения флуорофоров **1-6**. Для получения хиназолинов **1a-c** проводились реакции цианирования и кросс-сочетания Сузуки-Мияуры [2]. В синтезе 3-арил-[1,2,4]триазоло[4,3-с]хиназолинов **2-4** применяли гидразинолиз, конденсацию с ароматическими альдегидами, окислительную циклизацию и палладий-катализируемое кросс-сочетание [3]. Синтетический подход к соединениям **5, 6** включал гидразинолиз, циклоконденсацию с ортоэфирами и процесс кросс-сочетания [4].



Проанализированы спектры поглощения и испускания исследуемых соединений, а также данные квантово-химических расчетов. Наибольшая интенсивность эмиссии была выявлена для соединения **4b** (Φ_F 94% в толуоле и 95% в порошке). Для триазолохиназолинов **2-4** изучены сольватохромные и ацидохромные свойства [3].

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант 22-23-00006).

Литература

- [1] E.V. Nosova, S. Achelle, G.N. Lipunova, V.N. Charushin, and O.N. Chupakhin, *Russ. Chem. Rev.* **2019**, 88, 1128–1178.
- [2] T.N. Moshkina, E.V. Nosova, Ju.V. Permyakova, G.N. Lipunova, E.F. Zhilina, G.A. Kim, P.A. Slepukhin, and V.N. Charushin, *Molecules*. **2022**, 27, 7156.
- [3] A.E. Kopotilova, T.N. Moshkina, E.V. Nosova, G.N. Lipunova, E.S. Starnovskaya, D.S. Kopchuk, G.A. Kim, V.S. Gaviko, P.A. Slepukhin, and V.N. Charushin, *Molecules*. **2023**, 28, 1937.
- [4] E.V. Nosova, A.E. Kopotilova, M.D. Likhacheva, T.N. Moshkina, and D.S. Kopchuk. *Doklady Chemistry*, **2022**, 505, 164–167.

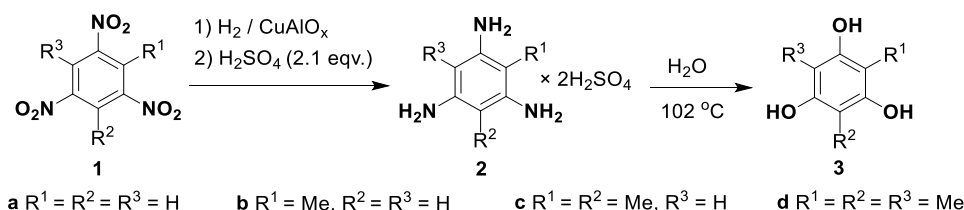
Синтез производных флороглюцина посредством каталитического гидрирования 1,3,5-тринитробензолов на Cu-Al оксидных катализаторах в проточном реакторе

А. Л. Нуждин, И. А. Щурова, М. В. Бухтиярова, Н. А. Алексеева

ФБГУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, Россия,
Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 5

E-mail: anuzhdin@catalysis.ru

Флороглюцин (1,3,5-тригидроксибензол) и его структурные аналоги находят широкое применение в качестве исходных компонентов для синтеза лекарственных препаратов и других ценных химических продуктов. Традиционный способ получения производных флороглюцина включает восстановление 1,3,5-тринитробензолов стехиометрическими количествами Fe(или Sn)/HCl до 1,3,5-триаминобензолов и их последующий гидролиз. Однако применение данных восстановителей сопровождаются образованием большого количества отходов. Каталитическое гидрирование тринитроароматических соединений газообразным водородом, несомненно, является более эффективным и экологически безопасным способом получения 1,3,5-триаминобензолов [1]. В настоящей работе изучена активность и стабильность различных медно-алюминиевых оксидных катализаторов в реакции гидрировании 1,3,5-тринитробензола и его производных в проточном реакторе.



Установлено, что Cu-Al смешанные оксиды, полученные прокаливанием двойных слоистых гидроксидов, обеспечивая селективное гидрирование 1,3,5-тринитробензолов до соответствующих триаминобензолов, которые выделяли из реакционной смеси в виде двойных солей с серной кислотой. Последующий гидролиз солей в водном растворе позволяет получить флороглюцин, 2-метилфлороглюцин, 2,4-диметилфлороглюцин и 2,4,6-триметилфлороглюцин с выходом 81, 82, 75 и 80% в расчёте на исходное нитроароматическое соединение [1, 2].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-23-00127).

Литература

- [1] A. L. Nuzhdin, I. A. Shchurova, M. V. Bukhtiyarova, O. A. Bulavchenko, N. A. Alekseyeva, S. V. Sysolyatin, and G. A. Bukhtiyarova, *Synthesis*, **2022**, *54*, 3605-3612
[2] А. Л. Нуждин, И. А. Щурова, М. В. Бухтиярова, П. Е. Плюснин, Н. А. Алексеева, С. В. Сысолятин, Г. А. Бухтиярова, *Кинетика и катализ*, **2023**, *64*, 31-38

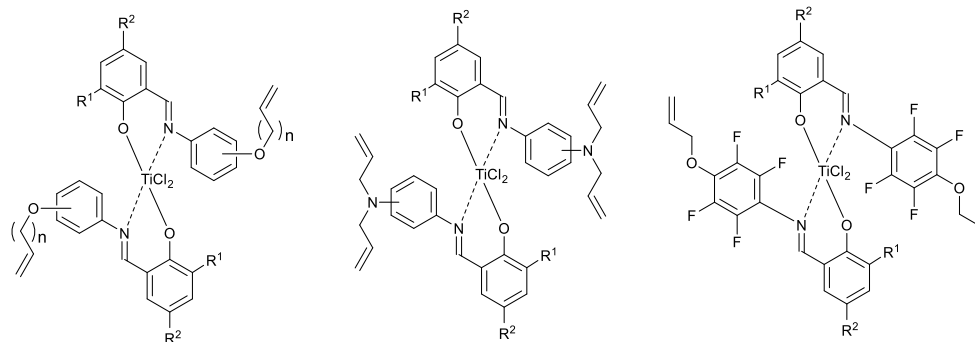
Дизайн самоиммобилизирующихся салицилальдариминных комплексов дихлорида титана(IV) для синтеза неспутанного СВМПЭ

И.И. Олейник, И.В. Олейник, И.К. Шундрин

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова, 630090, Россия,
Новосибирск, проспект Ак. Лаврентьева, д. 9
E-mail: oleynik@nioch.nsc.ru

Технологически совершенным и экологичным способом получения высокомолекулярных высокопрочных волокон СВМПЭ является твердотельная деформационная обработка реакторных порошков СВМПЭ с низким количеством молекулярных зацеплений (неспутанный СВМПЭ) при температуре ниже их температуры плавления, получившая название «метод холодного формования» [1, 2]. Проблема заключается в том, что гомогенные одноцентровые катализаторы не могут быть использованы в технологии, поскольку образующийся СВМПЭ склонен налипать на внутреннюю поверхность реактора, а гетерогенные мультицентровые катализаторы формируют СВМПЭ только с высокой степенью зацеплений.

Нами было показано, что во время полимеризации этилена на гомогенных салицилальдариминных комплексах дихлорида титана(IV), содержащих ω -алкенилокси- или диаллиламинофенилиминогруппы, а также 4-аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенилиминогруппу, происходит формирование «одноцентровых гетерогенных катализаторов», в которых на частице носителя присутствует единственный активный центр.



В результате самоиммобилизации комплексов на растущей макромолекуле полиэтилена гомогенная каталитическая система самопроизвольно переходит в гетерогенное состояние [3-5]. Рассматриваемые каталитические системы продуцируют СВМПЭ с низкой степенью зацепления макромолекул в форме порошка с мелкими частицами и низкой насыпной плотностью, и удовлетворяют требованиям, предъявляемым к промышленной технологии.

Литература

- [1]. Smith P., Lemstra P.J., Booij H.C. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1981. V. 19. P. 877.
- [2]. Ozerin A.N., Ivanchev S.S., Chvalun S.N., Aulov V.A., Ivancheva N.I., Bakeev N.F. // Polym. Sci. Ser. A. 2012. V. 54. P. 950.
- [3]. Ivancheva N.I., Malinskaya M.Yu., Oleinik I.I., Khaikin S.Ya., Ivanchev S.S., Tolstikov G.A. // Dokl. Phys. Chem. 2007. V. 417. P. 301.
- [4]. Oleynik I.V., Shundrina I.K., Oleyinik I.I. // Polym. Adv. Technol. 2020. V. 31. P. 1921.
- [5]. Oleynik I.V., Oleyinik I.I. // Ru. J. Gen. Chem. 2022. V. 92. P. 1457

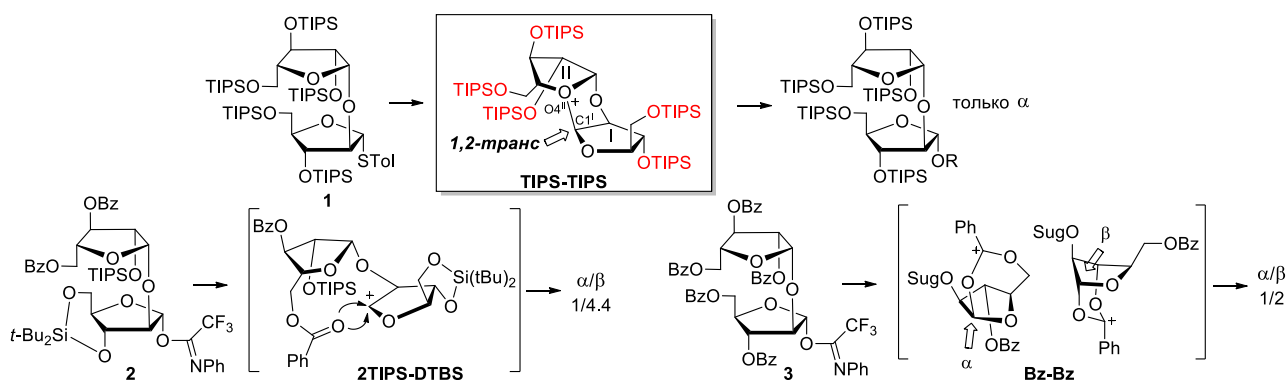
Соучастие соседнего углеводного цикла как способ влияния на стереоселективность реакции гликозилирования

М. В. Панова, П. И. Аброна, и Л. О. Кононов

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

E-mail: mariya_13-09@mail.ru

Стереоселективное создание 1,2-*транс*-гликозидной связи легко осуществимо в присутствии соседней ацильной соучаствующей группы, тогда как при использовании 1,2-связанных дисахаридов в качестве гликозил-доноров стереоселективность реакции зачастую оказывается непредсказуемой. Так, при гликозилировании дисахаридными гликозил-донорами **1–3** с различными защитными группами обнаружено, что только полностью TIPS-защищённый гликозил-донор **1** обеспечивает полную 1,2-*транс*-стереоселективность [1].



Для объяснения этого результата были проведены квантовохимические расчёты соответствующих гликозил-катионов (**TIPS-TIPS**, **2TIPS-DTBS**, **Bz-Bz**) на базе конформационного поиска в программе CREST с последующей оптимизацией методом DFT (r2SCAN-3c, ORCA). Проведённые расчёты позволили выявить новый тип стабилизации для гликозил-катиона **TIPS-TIPS** – соучастие атома кислорода соседнего углеводного цикла, которое приводит исключительно к продуктам 1,2-*транс*-гликозилирования за счёт: 1) лёгкости достижения данной конформации (стерически загруженные TIPS группы способствуют *псевдо*-аксиальной конформации, в которой цикл I уплощается и катионный центр C1^I сближается с кислородом O4^{II} соседнего цикла), и 2) отсутствия других более энергетически выгодных взаимодействий.

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

Литература

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

Сверхбыстрая динамика реакции [2+2] фотоциклоприсоединения стириловых красителей в полости кукурбит[8]урилы

Н.Х. Петров

Центр фотохимии РАН Федерального научно-исследовательского центра
“Кристаллография и фотоника” РАН, 119421, Россия, Москва, ул. Новаторов, 7А-1

E-mail: welsh_05@mail.ru

Кукурбит[n]урилы (СВ[n]) являются полыми макроциклическими кавитандами, состоящими из n гликольурильных звеньев (обычно $n = 5-8$), связанных парами метиленовых групп. В торцах молекул кукурбитурильного ряда, обрамляя входы (порталы) в полость находятся несущие частичный отрицательный заряд атомы кислорода карбонильных групп [1]. Последнее обстоятельство способствует образованию комплексов включения различной стехиометрии между СВ[n] и подходящими по размеру органическими катионами.

Кавитанд СВ[8], обладающий достаточно большой (479 \AA^3) и относительно жесткой полостью, способен селективно образовывать комплексы включения состава 2(гость) : 1(хозяин) с катионами красителей стирилового ряда. Это позволяет использовать СВ[8] для предорганизации гостей в реакционные пары для [2+2] фотоциклоприсоединения с образованием изомера циклобутана и демонстрирует способность кавитанда СВ[8] выступать в роли супрамолекулярного катализатора.

В супрамолекулярных комплексах состава 2 : 1 появляется дополнительный канал релаксации возбужденных состояний, реакция [2 + 2] фотоциклоприсоединения стирилового красителя, которая может изучаться методами лазерной флуоресцентной спектроскопии в пикосекундном масштабе. Для всех стирилового красителей (таких как 4-[(Е)-2-(3,4-диметоксифенил)]-1-этилпиридиния перхлорат и его аналогов) в затухании флуоресценции наблюдается характерное время порядка 1–2 пс, которое отражает отклик сольватной оболочки на перераспределение заряда красителя в возбужденном состоянии. Кроме того для всех образцов наблюдается долгая компонента, десятки пикосекунд по порядку величины, которая заметно сокращается в присутствии СВ[8], что свидетельствует об образовании реакционноспособных димеров в полости кавитанда.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-23-00234

Литература

- [1] J.W. Lee, S. Samal, N. Selvapalam, H.-J. Kim, K. Kim, *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 621.
[2] Д.А. Иванов, А.Д. Свирида, Н.Х. Петров, *Химия высоких энергий*, **2022**, 56, 171–180.

Нитрозильный комплекс железа с 3,4-дихлортиофенолилом: распад, NO-донорная активность и реакции с альбумином

О.В. Покидова¹, В.О. Новикова¹, А.Ю. Кормухина^{1,2}, Н.С. Емельянова¹, А.В. Куликов¹,
и Н.А. Санина^{1,2,3}

¹Федеральный исследовательский центр химической физики и медицинской химии
Российской академии наук, 142432, Россия, Черногловка, пр-т академика Семенова, д. 1
²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991, Россия, Москва,
Ленинские горы, д. 1

³Научно-образовательный центр «Медицинская химия» Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский
государственный областной педагогический университет», 141014, Россия, Мытищи, ул.
Веры Волошиной, 24.

E-mail: pov@icp.ac.ru

Монооксид азота (NO) является уникальной молекулой, регулирующей разнообразные биохимические процессы в живых организмах. Нитрозильный комплекс железа с 3,4-дихлортиофенолилом $[\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)_2(\text{NO})_4]$ - перспективный представитель класса экзогенных доноров NO [1], который в исследованиях *in vitro* показал эффективное действие на две ключевые ферментативные системы (гуанилатциклазу и аденилатциклазу), что позволяет прогнозировать его высокую вазодилатирующую активность. С помощью экспериментальных методов и квантово-химических расчетов изучен распад данного соединения, включая его NO-донорную активность. Предложены пути реакции и структуры основных продуктов. Так как альбумин является основным переносчиком динитрозильных фрагментов *in vivo* [2], нами также были проанализированы реакции комплекса в модельных системах с бычьим сывороточным альбумином. Установлено, что продукт распада комплекса, $[\text{Fe}(\text{NO})_2]^+$ фрагмент, координируется по Cys34 и His39 остаткам с образованием стабильного высокомолекулярного нитрозильного комплекса. Рассчитана константа Штерна-Фольмера $K_{sv}=2.1 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$. В присутствии белка комплекс становится более пролонгированным NO-донором, а концентрация генерируемого NO в 25 раз выше, чем в буфере. Таким образом, альбумин может активно участвовать в трансформации комплекса, влиять на процесс распада и модулировать его свойства в качестве потенциального лекарственного препарата.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-10049,
<https://rscf.ru/project/22-73-10049/>

Литература

- [1] O.V. Pokidova, V.O. Novikova, N.S. Emel'yanova, et al. *Dalton Transactions*. **2023**, 52, 2641-2662
[2] K.B. Shumaev, O.V. Kosmachevskaya, A.A. Timoshin, A.F. Vanin, A.F. Topunov, *Methods in Enzymology*. **2008**, 436, 445-461

Исследование методов синтеза фторированных производных хроменов на основе трансформаций 2-гидроксиацетофенонов в присутствии оснований

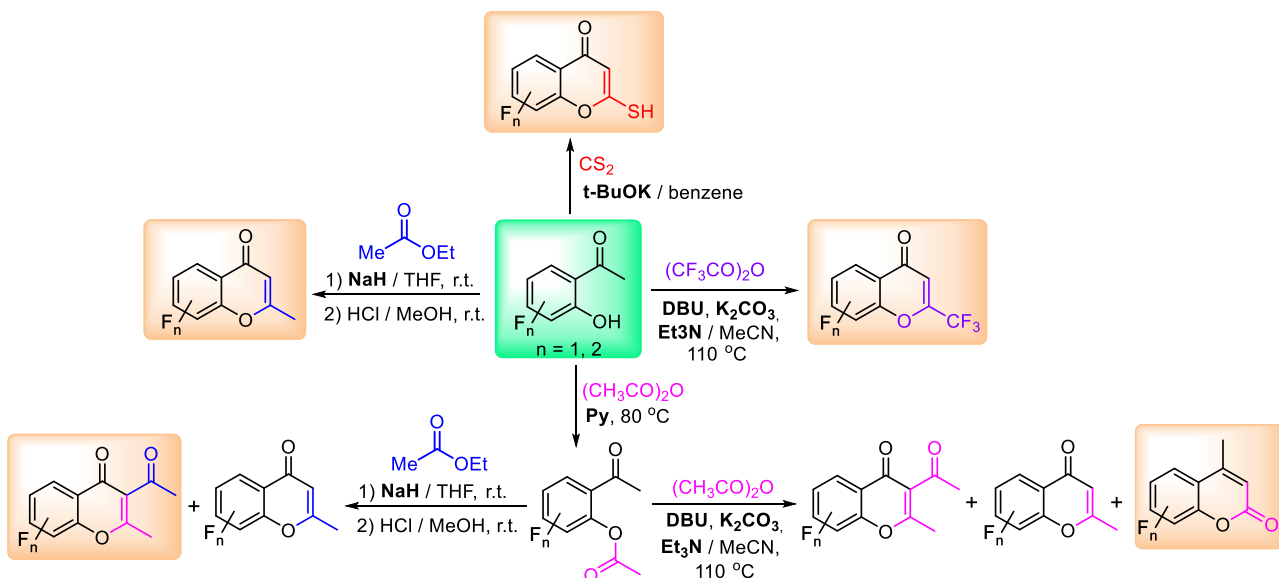
Л.В. Политанская¹, J. Wang^{1,2}, Ф.К. Верхов^{1,2}

¹Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева, 9

²Новосибирский государственный университет, 630090, ул. Пирогова, 2

E-mail: plv@nioch.nsc.ru

Хромены являются важным классом кислородсодержащих гетероциклических соединений, широко распространенных в природе, в частности, входящих в состав фруктовых и цветочных пигментов, а также активно применяемых при создании лекарств и пищевых добавок. Введение в структуру этих соединений атомов фтора или трифторметильной группы, являющихся сильными электроноакцепторными заместителями увеличивает их привлекательность в качестве фармацевтических препаратов или агрохимикатов, поскольку может усиливать полезные фармакологические свойства молекул за счет повышения их растворимости в жирах или метаболической стабильности. В работе были исследованы реакции конструирования хроменого остова при взаимодействии фторированных 2-гидроксиацетофенонов, а так же их ацилированных производных с ангидридами уксусной и трифторуксусной кислот, этилацетатом и сероуглеродом в присутствии различных оснований: NaH, *t*-BuOK, DBU, K₂CO₃, Py, Et₃N.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-23-00008)

Новые флуоресцентные лиганды на основе 2,1,3-бензохалькогенадиазолов

А.С. Потапов,^{1,2} Д.И. Павлов^{1,2}, В.В. Матвеевская^{1,2} и Е.Р. Дудко^{1,2}

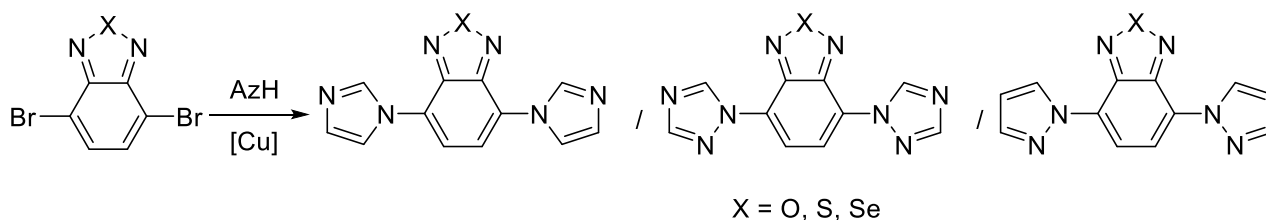
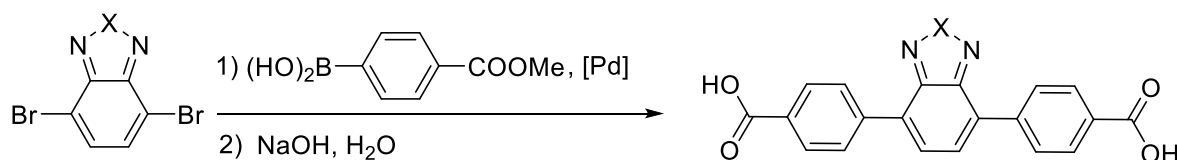
¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090, Россия,
Новосибирск, пр-кт Академика Лаврентьева, 3

²Новосибирский государственный университет, 630090, Россия, Новосибирск, ул. Пирогова, 2

E-mail: potapov@niic.nsc.ru

2,1,3-Бензохалькогенадиазолы (где халькоген X = O, S, Se) с электроноакцепторными заместителями в ароматическом кольце обладают ярковыраженной люминесценцией и находят применение в качестве флуоресцентных меток и в органической электронике. Введение в 2,1,3-бензохалькогенадиазолы функциональных групп, способных образовывать координационные связи с ионами металлов, позволяет получать люминесцентные металл-органические координационные полимеры (МОКП), однако таких работ немного и они ограничиваются производными с X = S, Se. Направлением наших исследований является разработка подходов к синтезу полных рядов 2,1,3-бензохалькогенадиазолов с карбоксильными и азольными заместителями, МОКП на их основе, изучение их люминесцентных и сенсорных свойств.

Дикарбоновые кислоты с фрагментами 2,1,3-бензохалькогенадиазолов были синтезированы по реакции Сузуки из соответствующих 4,7-дибромпроизводных, а азолил-производные (где AzH = имидазол, 1,2,4-триазол, пиразол) – по медь-катализируемым реакциям замещения. Исследование фотофизических свойств показало, что при переходе от кислорода к сере и селену в ряду производных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов максимум эмиссии смещается bathochromно, а квантовый выход фотолюминесценции убывает.



Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, проект № 23-43-00017.

Комплексы переходных металлов с ННС лигандами

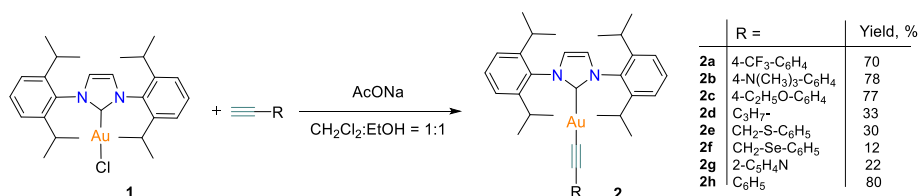
Д.О. Прима,¹ М.В. Грудова¹, и В.П. Анаников¹

¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, 119991, Россия, Москва,
Ленинский проспект, дом 47, стр 1

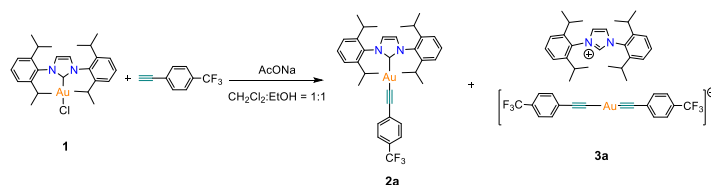
E-mail: prima@ioc.ac.ru

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

Изучение динамической природы поведения ННС комплексов переходных металлов в реакции С-N кросс-сочетания Бахвальда-Хартвига позволит рационализировать применение тяжелых металлов в промышленно-значимых реакциях и создавать новые экологически безопасные промышленно-значимые катализаторы. На данном этапе мы остановились на ННС комплексах палладия, меди и золота. Ниже пример получения новых ННС/Au (I) комплексов с хорошими выходами.



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



Благодаря детальному изучению динамических трансформаций металлических частиц в реакционной смеси, интермедиатов каталитических реакций и формировать активные частицы будет разработан универсальный катализатор для исследуемых реакций.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 23-13-00171.

Литература

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

Бромирование хинолин-2(1H)-онов, фторированных по бензольному фрагменту

Г. Селиванова¹, Ф. Верхов^{1,2}, А. Сколяпова², В. Краснов¹, И. Багрянская¹, Р. Андреев¹ и Е. Карпова¹

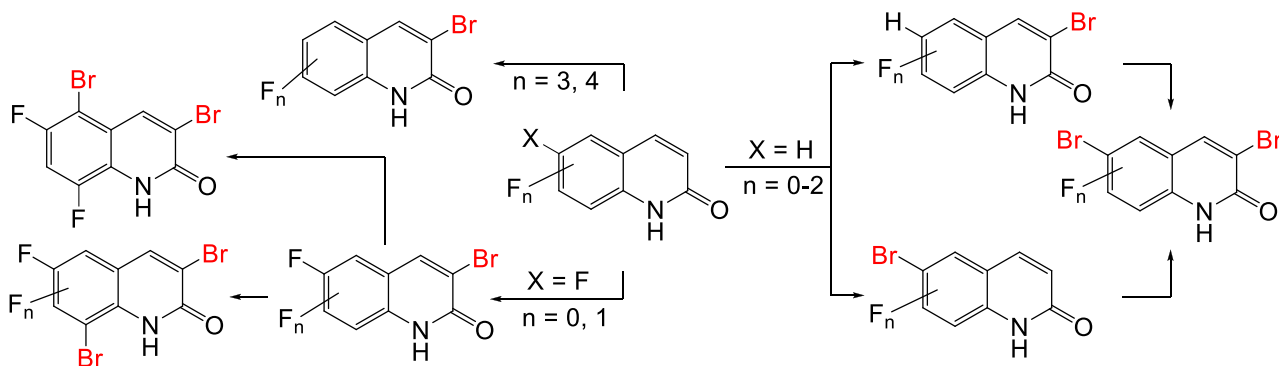
¹Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН, 630090, Россия, Новосибирск, проспект Ак. Лаврентьева, 9

²Новосибирский государственный университет, 630090, Россия, Новосибирск, Пирогова, 1

E-mail: galseliv@nioch.nsc.ru

Соединения, содержащие фрагмент хинолин-2(1H)-она (**Q-2-она**), обладают широким спектром биологической активности и активно изучаются в последнее десятилетие как перспективные лекарственные средства [1-3]. Присутствие галогена (F, Br) может оказывать специфическое влияние на физиологическую активность соединений. Наличие атома Br в остоле **Q-2-она** предполагает возможность функционализации его посредством реакции кросс-сочетания.

В нашей работе исследовано бромирование десяти **Q-2-онов** системой KBrO₃/HBr, что позволило установить общие закономерности реакции (изучено влияние строения субстрата, температуры реакции, количества бромлирующего агента).



Относительные энергии σ -комплексов, рассчитанные методом DFT для рассматриваемых превращений, согласуются с экспериментально наблюдаемой региоселективностью реакций.

Благодарим Химический исследовательский центр коллективного пользования СО РАН за проведение спектральных и аналитических измерений.

Литература

- [1] J. Pedron, C. Boudot, J.-Y. Brossas, E. Pinault, S. Bourgeade-Delmas, A. Soumia-Saquet, E. Boutet-Robinet, A. Destere, A. Tronnet, J. Berge, C. Bonduelle, C. Deraeve, G. Pratiel, J.-L. Stigliani, L. Paris, D. Mazier, S. Corvaisier, M. Since, A. Malzert-Freon, S. Wyllie, R. Milne, A.H. Fairlamb, A. Valentin, B. Courtioux, P. Verhaeghe, *ACS Med. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 464–472.
- [2] J.D.V. Fidalgo, C. Hu, X. Li, P. Lu, W. Mergo, D. Mutnick, F. Reck, A. Rivkin, C.K. Skepper, X.M. Wang, Y. Xu, Patent WO 2016020836 A1, Quinolone derivatives as antibacterials, 11.02.2016, pp 297.
- [3] J.-B. Peng, B. Chen, X. Qi, J. Ying, X.-F. Wu, *Org. Biomol. Chem.*, **2018**, *16*, 1632–1635.

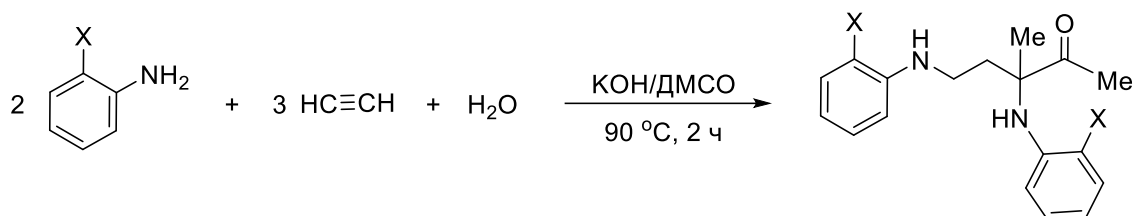
1-Ацетил-1,3-бисамины из ацетилена и ариламина: синтез и превращения

Семенова Н.В.

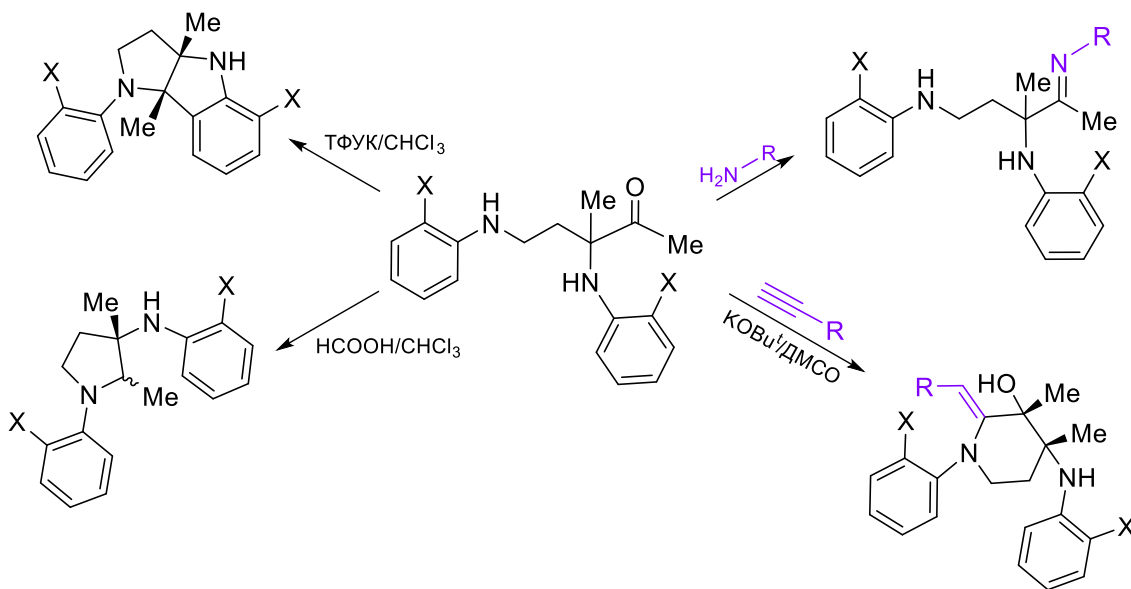
Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН,
664033, Россия, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1

E-mail: mira.magda4881@ya.ru

В докладе представлена одnoreакторная сборка 1-ацетил-1,3-бисаминов из трех молекул ацетилена, двух молекул о-галогенариламина и одной молекулы воды [1], протекающая в присутствии суперосновной системы КОН/ДМСО. Ключевой стадией процесса является этилирование образующейся *in situ* связи C=N (аза-реакция Фаворского) [2].



Показано, что 1-ацетил-1,3-бисамины вступают в различные реакции с участием карбонильной группы, а так же кислотно-каталитические внутримолекулярные циклизации.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 19-13-00052).

Литература

- [1] E. Yu. Schmidt, N. V. Semenova, I. A. Ushakov, A. V. Vashchenko and B. A. Trofimov, *Org. Lett.*, 2021, **23**, 4743.
[2] I.A. Bidusenko, E.Yu. Schmidt, I.A. Ushakov, B.A. Trofimov *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 2018, 4845-4849.

Исследование фотохимии флуоресцентного диарилэтена

В. Семионова,^{1*} Е. Глебов,¹ И. Поздняков,¹ В. Ширинян,² А. Львов,^{3,4} А. Мельников⁵

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

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

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

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

⁵Институт спектроскопии РАН, ул. Физическая, 5, Троицк, г. Москва, 108840 Россия

* E-mail: semveronica22122@gmail.com

В рамках программы создания фотоперключаемых люминофоров методами времязрешенной люминесценции, сверхбыстрой (фемтосекундной) кинетической спектроскопии и наносекундного лазерного импульсного фотолиза проведено исследование люминесцентных и фотохромных свойств (Е)-2,3-бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-5-(4-(пирролидин-1-ил)бензилиден)циклопент-2-ен-1-он (Схема 1), который представляет собой диарилэтен класса 2,3-диарилциклопентенонов (DCP) с push-pull-системой между карбонильной и диметиламиновой группами. Поглощение света ДАЭ приводит к трем результирующим параллельным процессам: внутримолекулярному переносу заряда (ICT), обратимой бл-электроциклизации и обратимой Е-/Z-изомеризации. Квантовые выходы этих процессов зависят от полярности растворителя. Кроме того, в микросекундном временном диапазоне обнаружен нестабильный продукт дополнительной фотоциклизации. В целом картина быстрых светоиндуцированных процессов для флуоресцентных DCP оказалась намного сложнее, чем для типичных диарилэтен.

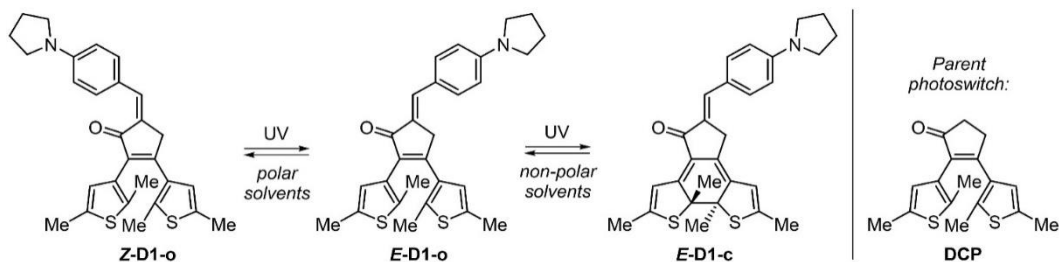


Схема 1.

Ароматичность, хиральность и размерность пространства

Б. А. Шаинян

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения РАН
664033, Россия, Иркутск, ул. Фаворского, 1
E-mail: bagrat@irioch.irk.ru

Рассмотрены виды ароматичности (металлическая, цилиндрическая, каптодативная, пуш-пулльная, дисковая, кубическая), правила Хюккеля ($4n + 2$) и Хирша $2(n + 1)^2$, их связь между собой и с размерностью пространства, а также разные виды объемной ароматичности.

Интригующей является и проблема связи размерности пространства с хиральностью, поскольку структуры, не являющиеся хиральными в трехмерном пространстве, могут стать таковыми в двумерном пространстве (рис. 1b). Более того, в одномерном пространстве “энантиомеры” могут существовать даже для структур типа хлорацетилена (рис. 1d). Это может происходить на ориентированной поверхности.

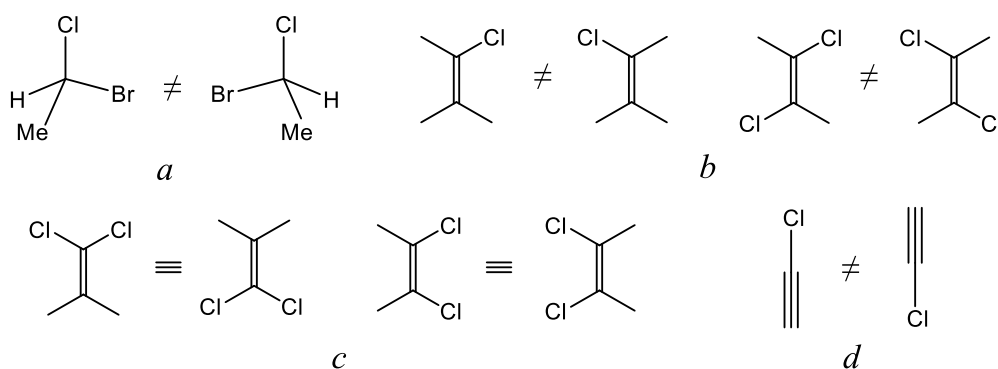


Рис. 1. Эквивалентность и неэквивалентность простых молекул в 3D (a), 2D (b, c) и 1D (d) пространстве.

Неэквивалентность некоторых ахиральных (прохиральных) структур доказывается энантиоспецифичной хемосорбцией на ориентированных (хиральных) поверхностях и их использовании в энантиоселективных процессах, таких как получение энантиомерно чистых лекарств, или кинетическое расщепление ахиральных (но прохиральных) соединений.

Литература

- [1] A. I. Boldyrev and L.-S. Wang, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3716–3757.
- [2] H. T. Pham, L. V. Duong and M. T. Nguyen, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 24181–24187.
- [3] B. A. Shainyan, A. Fettke and E. Kleinpeter, *J. Phys. Chem. A*, **2008**, *112*, 10895–10903.
- [4] T. Tai, L. Duong, H. T. Pham, M. T. T. Dang and M. T. Nguyen, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 1558–1560.
- [5] A. Hirsch, Z. Chen and H. Jiao, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2000**, *39*, 3915–3917.
- [6] B. A. Shainyan, *J. Phys. Org. Chem.*, **2011**, *24*, 619–620.
- [7] B. A. Shainyan and A. Sekiguchi, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 2005, **728**, 1–5.

Водородосвязанные производные трифторметансульфонамида

И. В. Стерхова, Б. А. Шаинян

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения РАН
664033, Россия, Иркутск, ул. Фаворского, дом 1
E-mail: bagrat@irioch.irk.ru

В докладе рассмотрена структура Н-связанных производных трифторметансульфонамида (трифламида) и их ассоциатов в кристалле, растворах и в газовой фазе, изученных методами РСА, ИК спектроскопии и квантовохимических расчетов. Обобщены данные по трифламиду, N-замещенным трифламидам, бис-трифлимиду и N-трифлиламидинам. По данным CCDC, молекулярная структура установлена для ~100 производных трифламида, однако для самого трифламида РСА выполнен нами лишь в 2015 г. [1]. Высокая NH-кислотность производных трифламида (pK_a в воде от 1.7 до 7) обеспечивает их высокую степень ассоциации. Так, самоассоциаты трифламида существуют в газе вплоть до 485 К [2].

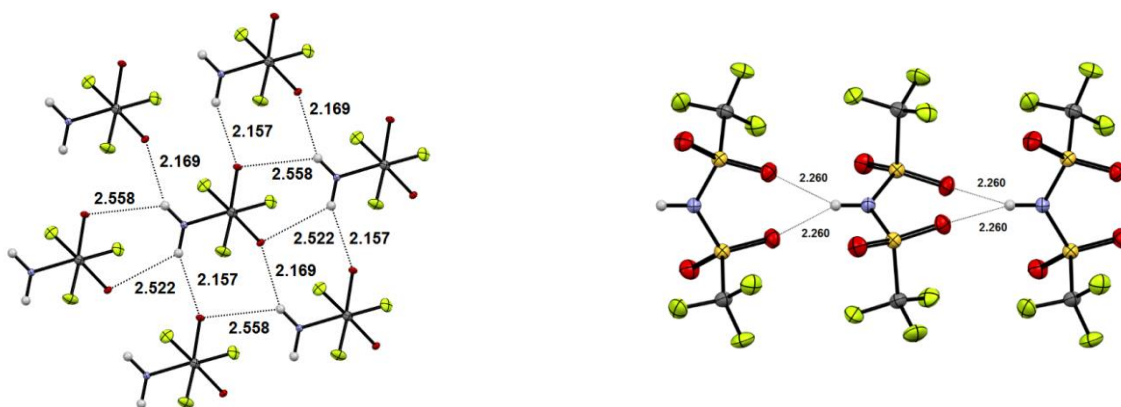


Рис. 1. Кристаллическая структура трифламида $TfNH_2$ и бис-трифлимида Tf_2NH ($Tf = CF_3SO_2$).

Основными типами внутри- и межмолекулярных Н-связей в производных трифламида и их ассоциатах являются связи вида $N-H\cdots O=S$, $N-H\cdots O=C$ (при наличии функциональной карбонильной группы) и $N-H\cdots N=C-NH$ (в N-трифлиламидинах) [3, 4].

Благодарность

Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду за финансовую поддержку (грант № 22-13-00036).

Литература

- [1] I. V. Sterkhova and B.-A. Shainyan, *J. Phys. Org. Chem.* **2015**, 28, 485–489.
- [2] Н. Н. Чипанина, Л. В. Шерстянникова, Ю. С. Данилевич, В. К. Турчанинов и Б. А. Шаинян, *Журн. Общ. Химии*, **2004**, 74, 637–641.
- [3] I. V. Sterkhova, N. N. Chipanina, L. P. Oznobikhina, L. L. Tolstikova, B. A. Shainyan, *J. Mol. Struct.* **2022**, 1250, 131676.
- [4] B. A. Shainyan, N. N. Chipanina, L. P. Oznobikhina, I. V. Sterkhova, M. Yu. Moskalik, V. V. Astakhova and A. S. Ganin, *Struct. Chem.*, **2023**, 34, 139–152.

Синтез, противовирусная активность и лизосомотропные свойства производных бициклических монотерпеноидов

А.С. Соколова¹, О.И. Яровая,¹ Т.А. Шнайдер² и Н.Ф. Салахутдинов¹

¹ Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, 630090, Россия, Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, д.9

² Институт цитологии и генетики СО РАН, 630090, Россия, Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, д.10

E-mail: asokolova@nioch.nsc.ru

Недавно, было показано, что соединения, относящиеся к катионным амфифильным веществам (CAD), обладают принципиально новым механизмом подавления вирусной инфекции [1]. Несколько хорошо изученных примеров (хлорокин, торемифен и др) показывают, что эти препараты накапливаются в лизосомах и тем самым вмешиваются в эндосомальный путь проникновения и этап слияния мембран, имеющий решающее значение для вирусной инфекции. Таким образом, соединения с подобной структурой могут обладать широким спектром противовирусной активности.

В рамках данной работы был осуществлен синтез серии катионных амфифильных соединений, где в качестве гидрофобной части выступает природный бициклический остов, а в качестве гидрофильного домена – азотсодержащий гетероцикл. Примеры структур синтезированных производных изображены на рисунке 1. Проведено изучение противовирусной активности в отношении вируса гриппа H1N1 и в отношении двух псевдовирусных тест-систем, имеющих одинаковый капсид рекомбинантного вируса везикулярного стоматита, но отличающихся друг от друга поверхностными гликопротеинами (GPs) – GP вируса Эболы (rVSV-ΔG-EboV) и GP вируса Марбург (rVSV-ΔG-MarV). Кроме того, с применением лазерного сканирующего конфокального микроскопа осуществлено исследование ингибирования аккумуляции флуоресцентного лизосомотропного красителя Red DND-99 посредством исследуемых агентов.

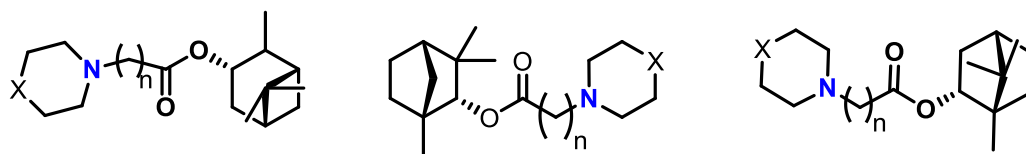


Рисунок 1.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта (N 22-73-00168).

Литература

[1] Salata, C. et al. Antiviral activity of cationic amphiphilic drugs. *Expert Rev. Anti. Infect. Ther.* **2017**, *15*, 483–492

Насыщенные и ненасыщенные (с C=C и C≡C связями) карбокатионы

Е. С. Стоянов

НИОХ СО РАН, 630090, Россия, Новосибирск, просп. Ак. Лаврентьева 9

E-mail: evgenii@nioch.nsc.ru

Все исследованные карбокатионы получены в виде солей с карборановыми анионами, $\text{CNB}_{11}\text{X}_{11}$ - ($\text{X} = \text{Cl}, \text{F}$). Они обладают исключительной устойчивостью и самой низкой основностью из всех известных анионов, что обеспечивает устойчивость их солей даже с чрезвычайно реакционноспособными катионами. Основные методы исследования: ИК спектроскопия, рентгеноструктурный анализ и ЯМР. В докладе рассматриваются следующие вопросы:

- соли хлорониевых катионов, $\text{R-CI}^+-\text{R}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{Cl}, \text{C}_2\text{H}_5, i\text{-C}_3\text{H}_7, \text{CH}_2=\text{CH}$ и др.), как прекурсоры получения чистых солей различных карбокатионов, их свойства;
- алкановые C1-C8 карбокатионы, получение их солей, особенности строения и свойства;
- винильные карбокатионы C_3H_5^+ и C_4H_7^+ , получение их солей, особенности строения изомеров в кристаллах и аморфной фазе, зависимость спектроскопических свойств от распределения «+» заряда по системе C-C связей, взаимодействие с ближайшим окружением;
- ацетиленовый карбокатион $\text{CH}\equiv\text{C-C}^+\text{H-CH}_3$, ИК и $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ ЯМР спектры, свойства; ЯМР спектры винильных карбокатионов;
- взаимодействие винильных карбокатионов с нейтральными основными молекулами (H_2O , спирт, и др.) с образованием соединений $\text{R}_2\text{C}=\overset{+}{\text{C}}\begin{matrix} \text{CH} \\ \vdots \\ \text{OH}_2 \end{matrix}$, $\text{R}_2\text{C}=\overset{+}{\text{C}}\begin{matrix} \text{H} \\ \vdots \\ \text{O} \\ \vdots \\ \text{R} \end{matrix}$ и др.
- влияние электронодонорных заместителей в винильных карбокатионах на распределение «+» заряда и на их свойства;
- растворы солей карбокатионов в хлорорганических растворителях и самопроизвольный переход алкановых карбокатионов в винильные с выделением H_2/HCl или разрывом C-C связи;

Установлено значительное несогласие квантовохимически рассчитанных и экспериментальных ИК спектров для алкановых карбокатионов, а для винильных и ацетиленовых несовпадение по частотам $\nu\text{C}=\text{C}$ и $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ достигает сотен cm^{-1} (до 450 cm^{-1}). Высокая термическая устойчивость карбокатионов (до 150-200 °C), отсутствие сольволиза в обычных растворителях, невысокая реакционная способность и др. сильно отличаются от ожидавшихся.

Материалы доклада опубликованы в 16 статьях с фамилией докладчика помеченной (*): *J. Am. Chem. Soc.*- 2; *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1; *Phys. Chem. Chem. Phys.*- 2; *J. Phys. Chem.*- 3; *ChemistrySelect* -2; *ACS Omega* -3; *Int. J. Mol. Sci.*- 2; *Molecules* -1.

Пиразолзамещенные 1,3-дикетоны – синтез и применение в координационной химии РЗЭ

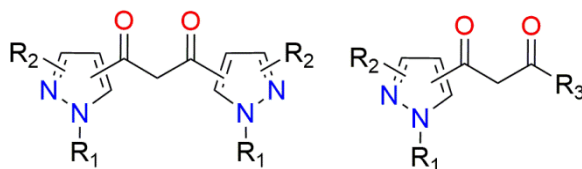
И.В. Тайдаков^{1,2}

¹Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991, РФ, Москва, Ленинский проспект, 53

²Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119991, РФ, Москва, Ленинский проспект, 47

E-mail: taidakov@gmail.com

Без сомнения, 1,3-дикетоны являются одним из наиболее изученных классов дикарбонильных соединений и находят широкое применение в органической и координационной химии [1,2]. Большой интерес для развития координационной химии представляют 1,3-дикетоны, несущие заместители, способные к дополнительной координации с центральным атомом металла, в частности содержащие пиразольные циклы. В докладе будут рассмотрены общие синтетические подходы к симметричным и несимметричным 1,3-дикетонам, содержащим пиразольные фрагменты, а также обсуждены их некоторые химические свойства и способность к координации с ионами РЗЭ и других металлов.



Работа выполнена в рамках проекта РНФ 19-13-00272 П.

Литература

- [1] A. S. Crossman, M. P. Marshak, *Comprehensive Coordination Chemistry III*; Elsevier, **2021**, 331–365.
[2] I.V. Taydakov, V.M. Korshunov, A. A. Vashchenko, A.O. Dmitrienko, *Dyes and Pigments*, **2019**, 291–299.

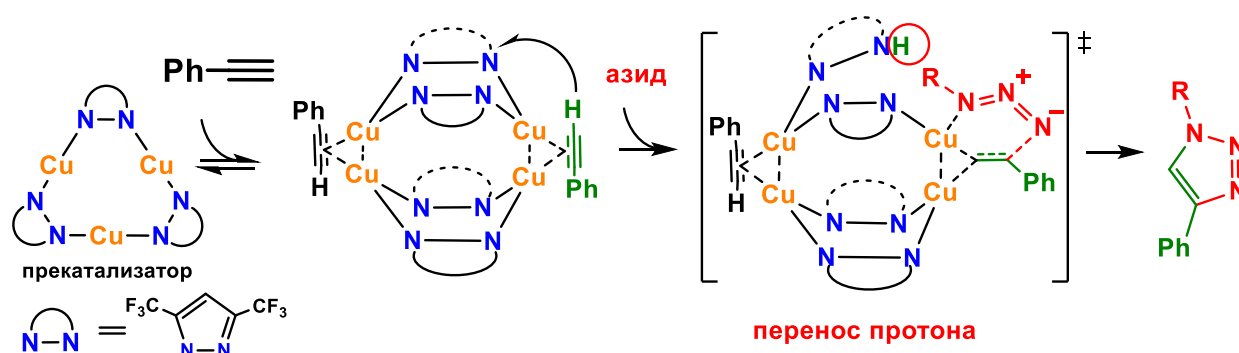
Каталитический потенциал пиразолатного комплекса меди(I) на примере реакции азид-алкинового циклоприсоединения

А. А. Титов¹, В. А. Ларионов¹, О. А. Филиппов¹, Е. С. Шубина¹

¹ФГУБН Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, 119334, Россия, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1.

E-mail: tit@ineos.ac.ru

Циклические пиразолаты меди(I) представляют широкий класс координационных соединений, образующих супрамолекулярные агрегаты за счет металлофильных или кислотно-основных взаимодействий [1]. Несмотря на широкое использование пиразолатных комплексов меди(I) в координации химии, их практический потенциал в основном раскрыт с точки зрения фотофизических свойств. Очевидно, что комплексы, содержащие в системе ион металла, могут катализировать различные органические превращения. Металлоцентры в пиразолатных комплексах способны активировать субстраты за счет образования нековалентных межмолекулярных комплексов [2, 3]. Трехъядерный пиразолат меди(I) {[3,5-(CF₃)₂Pz]Cu}₃ образует устойчивые комплексы с терминальными алкинами за счет η²-Cu/C≡C координации. Мы показали, что комплекс меди действует как бифункциональная каталитическая система (источник меди и основание Бренстеда) в мягких условиях при низкой загрузке катализатора в реакциях азид-алкинового циклоприсоединения [4, 5].



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 19-73-20262)

Литература

- [1] J. Zheng, Z. Lu, K. Wu, G. H. Ning, D. Li, *Chem. Rev.* **2020**, 120, 9675-9742.
- [2] B. Tu, Q. Pang, H. Xu, X. Li, Y. Wang, Z. Ma, L. Weng, Q. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 7998-8007.
- [3] N.B. Jayaratna, M.G. Cowan, D. Parasar, H.H. Funke, J. Reibenspies, P.K. Mykhailiuk, O. Artamonov, R.D. Noble, H.V. Rasika Dias, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 130, 16680-16684;
- [4] A. A. Titov, V. A. Larionov, A. F. Smol'yakov, M. I. Godovikova, E. M. Titova, V. I. Maleev, E. S. Shubina, *Chem. Commun.* **2019**, 55, 290-293.
- [5] V. A. Larionov, A. R. Stashneva, A. A. Titov, A. A. Lisov, M. G. Medvedev, A. F. Smol'yakov, A. M. Tsedilin, E. S. Shubina, V. I. Maleev, *J. Catal.*, **2020**, 390, 37-45.

Синтез, структура и противовирусная активность фторсодержащих 2-арилхроман-4-онов и их производных

**Н.М. Трошкова¹, J. Wang^{1,2}, В.В. Зарубаев³, П. Ильина³, М. Михальский³,
А.С. Волобуева³, И.Ю. Багрянская¹, И.П. Чуйков¹ и Л.В. Политанская¹**

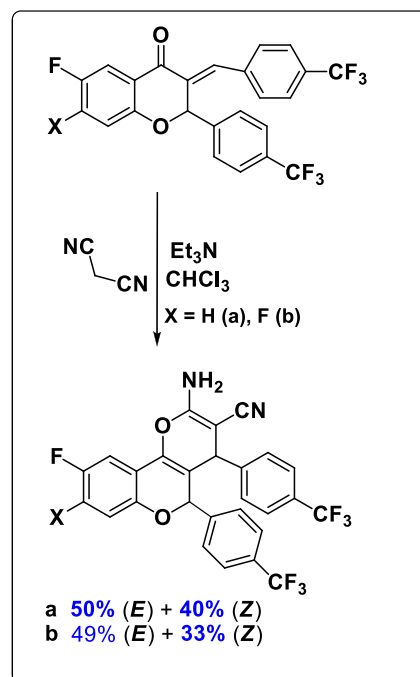
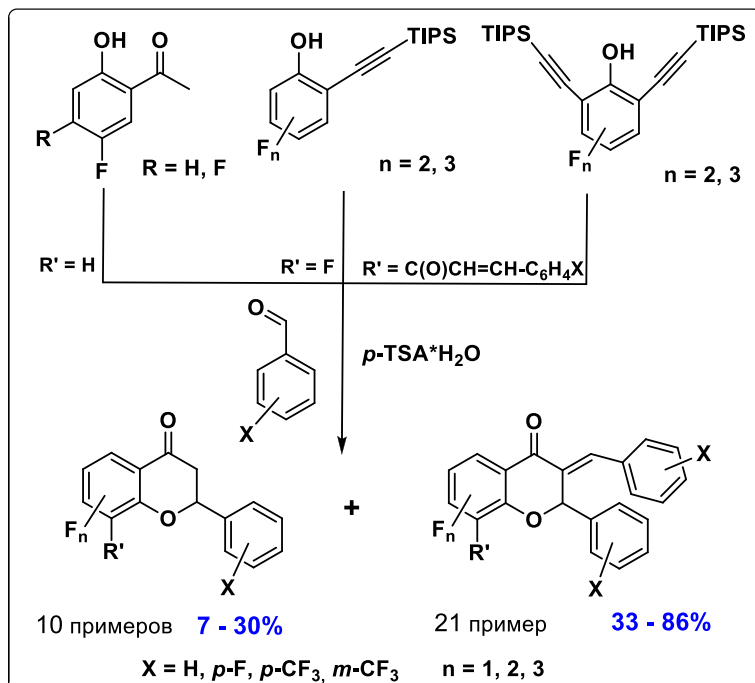
¹Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева, 9

²Новосибирский государственный университет, 630090, Россия, ул. Пирогова, 2

³Санкт-Петербургский НИИ эпидемиологии и микробиологии им. Пастера,
197101, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Мира, 14

E-mail: romanova@nioch.nsc.ru

Хромоны – важный класс кислородсодержащих гетероциклов, известных в качестве привилегированных каркасов, широко используемых в создании лекарственных препаратов и биологических добавок. Замена атома водорода на атом фтора в структуре потенциально биологически активных веществ часто применяется в медицинской химии для модуляции их фармакокинетических и липофильных свойств. В данной работе представлены эффективные методы синтеза производных 2-арилхроман-4-она, 3-бензилиден-2-арилхроман-4-она и 4,5-диарил-4*H*,5*H*-пирано[3,2-с]хромонов. Структуры отдельных их представителей подтверждены данными РСА. Для 35 соединений, отличающихся числом и расположением атомов фтора, осуществлен первичный скрининг на наличие биологической активности в отношении вируса гриппа А (H1N1).



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-23-00008)

Применение ненаправленного скринингового анализа методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии при характеристике платиновых комплексов природных хлоринов

М.Н. Усачёв, Е.С.Нерябова, Н.В. Суворов, П.В. Островерхов, Ю.А. Ефимова, М.А. Грин

*Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, 119571, Российская Федерация, Москва, Проспект Вернадского, д. 86,
E-mail: usachyov@mirea.ru*

Высокоэффективная жидкостная хромато-масс-спектрометрия высокого разрешения (ВЭЖХ-МС ВР) является незаменимым инструментом идентификации продуктов химического синтеза. В работе продемонстрирована возможность применения ненаправленного скринингового анализа методом ВЭЖХ-МС ВР в комбинации с алгоритмами многомерной обработки данных при характеристике платиновых комплексов производных природных порфиринов.

Для идентификации синтезируемых платиновых комплексов производных природных порфиринов разработана ВЭЖХ-МС ВР методика. Хроматографическое разделение проводили в градиентном режиме элюирования на обращённо-фазовой колонке «Nucleodur C18 Pyramid» 100x2,0 мм, диаметром частиц сорбента 1,8 мкм. В качестве подвижной фазы использовали 0,1 % растворы муравьиной кислоты в воде и изопропиловом спирте. Детектирование выполняли на гибридном масс-спектрометре высокого разрешения «Q-Exactive». Многомерную обработку данных проводили с использованием программного обеспечения «ACD Spectrus Processor» «Compound Discoverer», «Biopharma Finder».

В результате применения разработанной методики анализа и алгоритмов многомерной обработки данных идентифицированы платиновые комплексы производных природных порфиринов, охарактеризованы побочные продукты синтеза соединений, оптимизированы условия получения целевых соединений [1].

Работа выполнена при реализации в РТУ МИРЭА программы стратегического академического лидерства «Программы Приоритет 2030» - «Радиофармпрепараты 2023» и при финансовой поддержке гранта РФФИ № 21-13-00078.

Список литературы

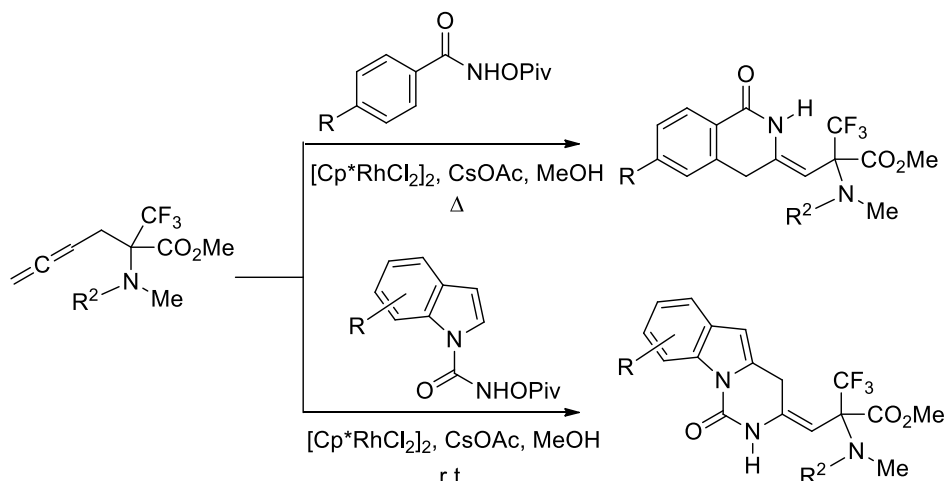
[1] П.В. Островерхов. Автореферат на соискание учёной степени кандидата химических наук «Тераностика на основе природных хлоринов для неинвазивных методов диагностики и терапии в онкологии». Москва. 2022 г.

Rh(III)-катализируемая C-H активация/аннелирование (гетеро)аренов с CF₃-содержащими производными α-алленил-α-амино карбоновых кислот

Воробьева Д.В., Осипов С.Н.

Институт элементорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 119334, Россия, Москва, Вавилова, 28, стр.1
vorobyeva-daria@yandex.ru

Функционально замещенные гетероароматические соединения являются важными объектами для поиска новых потенциальных лекарственных препаратов. Модификация таких молекул трифторметилсодержащими группами способна существенным образом улучшить их фармакокинетические свойства [1]. Поэтому разработка новых эффективных методов селективного введения CF₃-содержащих группировок в (гетеро)арены представляет значительный интерес.



В настоящей работе будут представлены результаты исследования Rh(III)-катализируемой тандемной реакции C-H активации/аннелирования замещенных (гетеро)аренов с CF₃-содержащими алленами, приводящей к образованию соответствующих гетероциклических производных α-аминокислот.

Литература

[1]. Zhu Y., Han J., Wang J., Shibata N., Sodeoka M., Soloshonok V.A., Coelho J.A.S., Toste F.D. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 3887-3964

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 21-13-00328

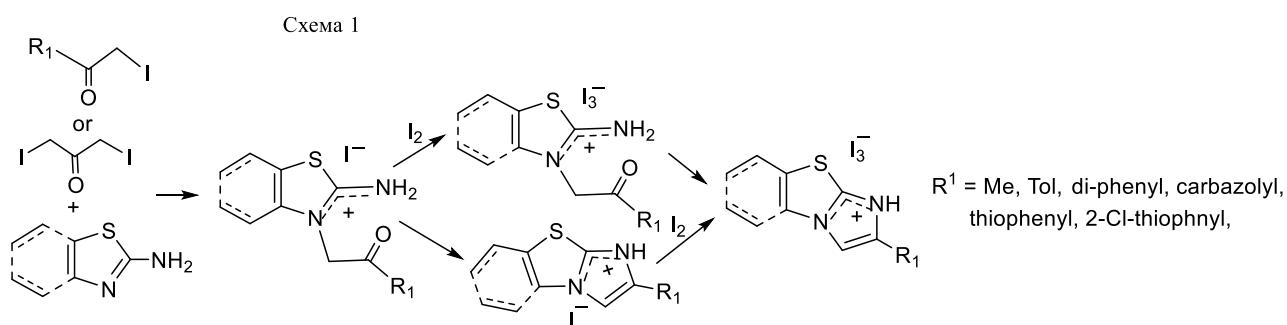
РЕАКЦИИ α - И $\alpha\alpha'$ -ИОДМЕТИЛКЕТОНОВ С S, N, O- ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Н. О. Ярош, Л. В. Жилицкая, И. А. Дорощев

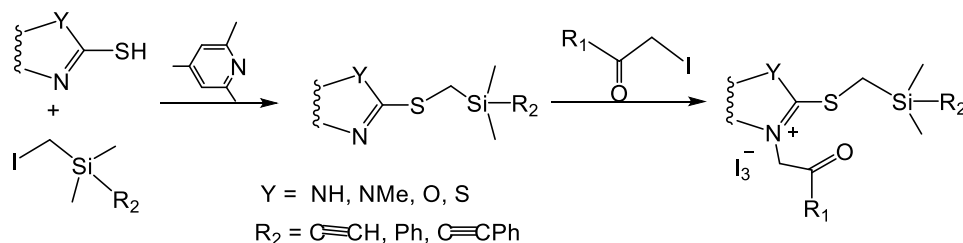
Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской
академии наук, ул. Фаворского, Иркутск 1664033 Россия

*e-mail: yarosh.nina@irioch.irk.ru

α - и $\alpha\alpha'$ -Иодметилкетоны характеризуются наличием в молекуле двух функциональных заместителей – иодметильной и карбонильной группы и являются перспективными синтонами в комбинаторном синтезе функционализированных карбо- и гетероциклических соединений. Иодметилкетоны в реакциях с функциональными гетероциклическими нуклеофилами, такими как 2-аминотиазолы или меркаптопроизводные бензазолов и триазолов, легко образуют соли и ионные жидкости на основе соответствующих катионов. Пример формирования имидазотиазольного цикла между производными аминотиазола и α -иодметилкетонами приведен на схеме 1. Особое внимание к таким соединениям вызвано их активным применением в медицине.



Самостоятельный интерес представляют кремнийорганические производные азолов, который определяется наличием как биогенного элемента, так и гетероциклических фрагментов. Изучены реакции меркаптобензотиазола, -бензимидазола, -бензоксазола и триазола с α -иодкетонами алифатического, ароматического и гетероароматического рядов (схема 2).



ФЛЕШ ДОКЛАДЫ

N-Изопропил-N',N'-диорганил-N-(силатранилметил)мочевины **М. Алексеев,¹ М. Молокеев², А. Золотов³, Н. Лазарева¹**

¹ Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского 664033, Россия, Иркутск, Фаворского, 1

² Институт Физики им. Л.В. Киренского, 660036, Россия, Красноярск, Академгородок 50, 38

³ Сибирский Федеральный Университет, 660041, Россия, Красноярск, Свободный, 79

E-mail: alekseevm@irioch.irk.ru

Органические производные мочевины нашли широкое применение в синтетической органической и медицинской химии, они обладают широким спектром биологической активности, а карбамидная группа является важным структурным фрагментом природных соединений [1]. Введение в молекулу мочевины кремнийсодержащей группы приводит к изменению ее стереоэлектронного строения и физико-химических свойств. Особый интерес вызывает синтез потенциально биологически активных гибридных соединений на основе мочевины и силатранильной группы. Хорошо известно, что силатраны нашли применение в медицине, косметологии и сельском хозяйстве [2].

Цель этой работы заключалась в синтезе N-изопропил-N',N'-диорганил-N-(силатранилметил)мочевин.

Взаимодействием α -силиламинов с дифенил- и диметилкарбамоил хлоридами и последующей переэтерификацией образовавшихся N-триэтоксисилилметилированных мочевины **1**, **2** были синтезированы гибридные N-силатранилметилмочевины **3**, **4**. Строение соединений **1-4** доказано методами ИК и мультядерной спектроскопии ЯМР. Строение силана **2** было изучено методом РСА.

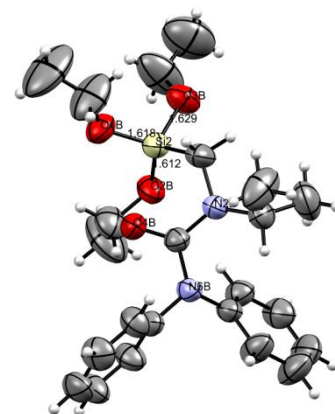
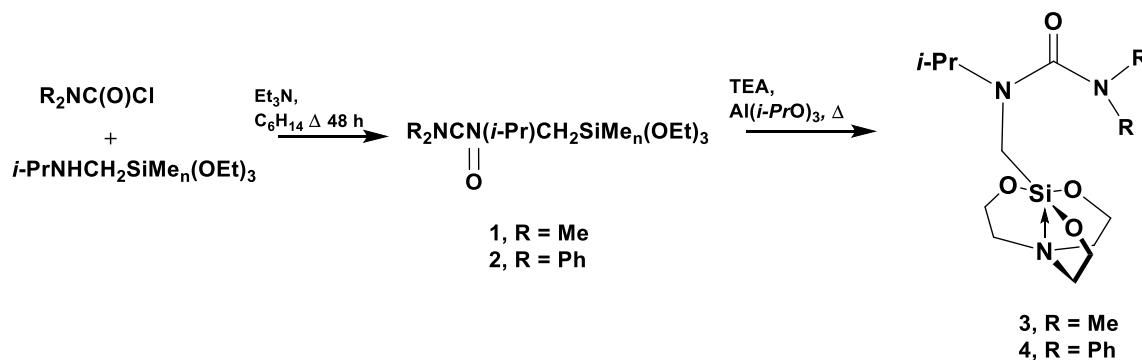


Рис 1. Молекулярная структура соединения **2**.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 23-23-00278) с использованием аналитического оборудования Байкальского и Красноярского центров коллективного пользования СО РАН.

Литература

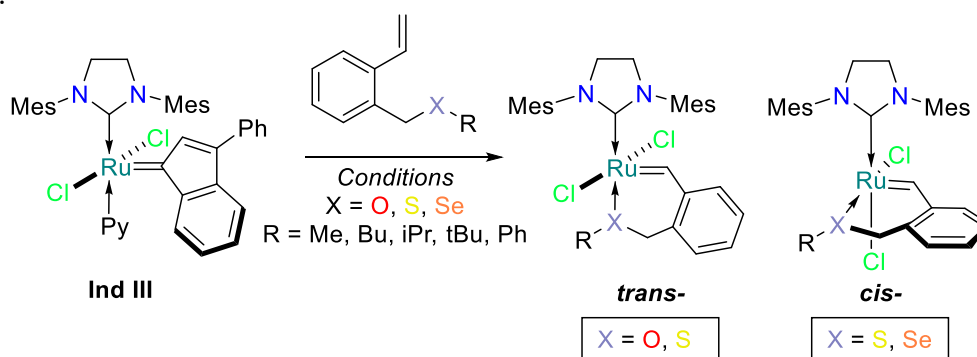
[1] N. Volz and J. Clayden, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2011**, 50, 12148

[2] М. Г. Воронков и В. П. Барिशок, *Химико-фармацевтический журнал*, **2004**, 38, 5

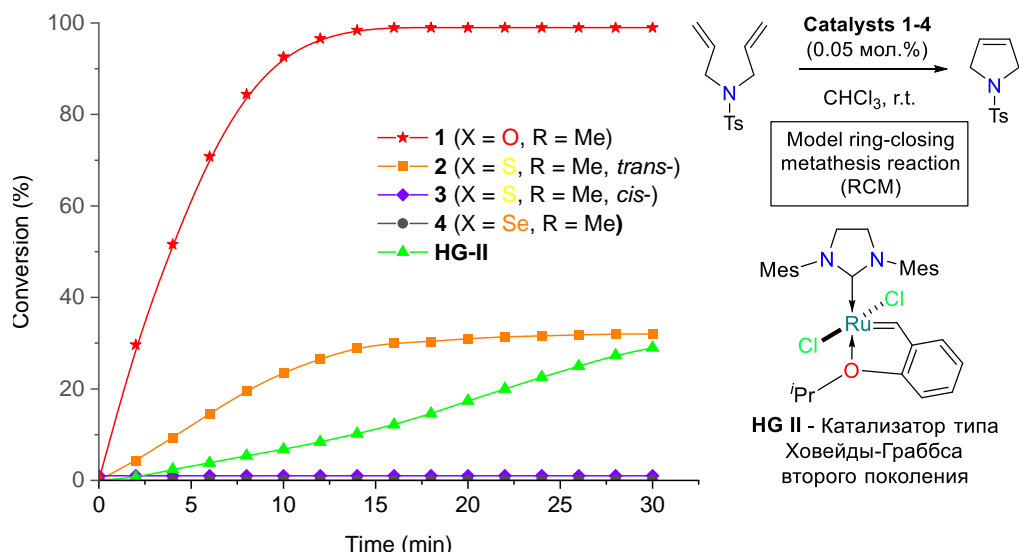
Синтез и каталитическая активность катализаторов типа Ховейды-Граббса со связью халькоген-рутений в шестичленном хелатном цикле Антонова А.С., Васильев К.А., Волчков Н.С., Логвиненко Н.А., Зубков Ф.И.

Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы, 117198, Москва,
ул.Миклухо-Маклая, 6
e-mail: antonova_as@pfur.ru

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



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



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

Список литературы

[1] P. A. Kumandin, A. S. Antonova, K. A. Alekseeva, E. V. Nikitina, R. A. Novikov, K. A. Vasilyev, A. A. Sinelshchikova, M. S. Grigoriev, K. B. Polyanskii, and F. I. Zubkov
Organometallics **2020**, 39 (24), 4599-4607

Спектроскопия ^{19}F электронного ядерного двойного резонанса для измерения расстояний в ДНК дуплексах с использованием триарилметильных спиновых меток

Н. Асанбаева¹, Д. Новопашина², О. Рогожникова¹, В. Тормышев¹, А. Kehl³, А. Meyer³, А. Суханов⁴, А. Шернюков¹, А. Генаев¹, А. Ломзов², М. Bennati³, Е. Багрянская¹

¹ Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, 630090, Российская Федерация, Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 9

² Институт химической биологии и фундаментальной медицины Сибирского отделения Российской академии наук, 630090, Российская Федерация, Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 8

³ Research Group EPR Spectroscopy, Max Planck Institute for Biophysical Chemistry, 37077, Germany, Göttingen, Am Fassberg, 11

⁴ Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр Российской академии наук, 420029, Российская Федерация, Казань, Сибирский тракт, 10/7

E-mail: nargiz-asan@mail.ru

Комбинация ^{19}F мечения и импульсного электронно-ядерного двойного резонанса (ENDOR) представляет собой эффективный метод получения информации о структуре белков и нуклеиновых кислот [1-3]. В этой работе мы провели эксперименты Mims ENDOR на тритил- и ^{19}F -меченых дуплексах ДНК при трех частотах (34, 94 и 263 ГГц). В качестве спиновых меток были использованы гидрофобный тритильный радикал типа Finland и гидрофильный тритильный радикал OX063. Фторсодержащие метки были введены в два концевых олигонуклеотида ДНК дуплекса. Результаты показали, что даже грубая оценка расстояния между центром тритила и атомом фтора по экспериментальным спектрам находится в пределах достоверности. Для описания полученных спектров ENDOR было выполнено моделирование молекулярной динамики и получена более подробная информация о конфигурации тритилов относительно конца ДНК.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 21-14-00219).

Литература

- [1] A. Meyer, S. Dechert, S. Dey, C. Höbartner and M. Bennati, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2020**, 59, 373–379
[2] A. Kehl, M. Hiller, F. Hecker, I. Tkach, S. Dechert, M. Bennati and A. Meyer, *J. Magn. Reson.*, **2021**, 333, 107091
[3] N. B. Asanbaeva, A. A. Sukhanov, A. A. Diveikina, O. Y. Rogozhnikova, D. V. Trukhin, V. M. Tormyshev, A. S. Chubarov, A. G. Maryasov, A. M. Genaev, A. V. Shernyukov, G. E. Salnikov, A. A. Lomzov, D. V. Pyshnyi and E. G. Bagryanskaya, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2022**, 24, 5982–6001

Синтез и биологическая активность производных 2-арилимидазола.

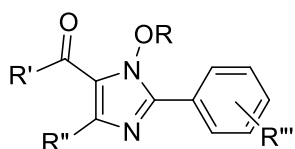
**Е.Басанова¹, П.Никитина¹, Е.Куликова¹, О.Серова², Н.Бормотов², Л.Шишкина²,
В.Перевалов¹.**

¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., д.9,
Москва, 125047, Россия

² Государственный научный центр вирусологии и биотехнологии «Вектор», Новосибирская
обл., р. п. Кольцово, 630559, Россия

E-mail: basanova.elizavetka@mail.ru

В последнее время растет интерес к имидазолсодержащим производным[1]. Несмотря на небольшой размер структура является уникальным фармакофорным фрагментом для медицинской химии. На основе имидазола получены различные соединения, обладающие широким спектром биологической активности, такие как антибактериальная, противовоспалительная, противопаразитарная, противотуберкулезная, противогрибковая, противоопухолевая, противомаларийная и др. В РХТУ им. Д.И. Менделеева на кафедре технологии тонкого органического синтеза и химии красителей были впервые получены производные 1-гидроксиимидазола обладающие противовирусной активностью в отношении вируса осповакцины [2-4]. Данная работа является продолжением поиска новых соединений с целью снижения цитотоксичности и увеличения вирусингибирующей активности в ряду производных 1-гидрокси-2-арилимидазола. Для этого были синтезированы новые 2-арилимидазолы (Рис.1) и проведён скрининг проявляемой биологической активности на культуре клеток Vero в отношении вируса осповакцины.



R: H, CH₃, CH₂Ph;
R': OC₂H₅ and R'': CH₃;
R'': CH₃ and R'': CH₃;
R'R'': CH₂C(CH₃)₂CH₂;
R''': EWG, EDG

Рисунок 1. Общая формула испытанных производных 2-арилимидазола.

На основании полученных результатов биологической активности выявлены структуры, наиболее перспективные для дальнейшего изучения их действия против ортопоксвирусов.

Литература

- [1] H.V. Tolomeu and C.A. Fraga, *Molecules*, **2023**,28(2), 838
- [2] P.A. Nikitina, E.I. Basanova, E.B. Nikolaenkova, I.A. Os'kina, O.A. Serova, N.I. Bormotov, L.N. Shishkina, V.P. Perevalov, A.Ya. Tikhonov, *Bioorg. & Med. Chem. Let.*, **2023**, V.79, 129080.
- [3] P.A. Nikitina, N.I. Bormotov, L.N. Shishkina, et al. *Russ Chem Bull*, **2019**, 68, 634–637.
- [4] P.A. Nikitina, A.M. Zakharova, O.A. Serova, N.I. Bormotov, O.Y. Mazurkov, L.N. Shishkina, T.Y. Koldaeva, E.I. Basanova, V.P. Perevalov, *Med. Chem.*, **2023**, V.19, 468-477(10)

Таргетированный метаболомный скрининг методом ВЭЖХ-МС/МС с использованием комбинации режимов обращенно-фазовой и гидрофильной хроматографии на монолитной колонке с сорбентом на основе 1-винил-1,2,4-триазола

**Басов Н. В.^{1,2}, Рогачев А. Д.^{1,2}, Алешкова М. А.^{1,2}, Гайслер Е. В.¹, Сотникова Ю. С.^{1,2,3},
Патрушев Ю. В.^{1,3}, Толстикова Т. Г.^{1,2}, Яровая О. И.^{1,2},
Покровский А. Г.¹, Салахутдинов Н. Ф.^{1,2}**

¹Новосибирский государственный университет, 630090, Россия, Новосибирск, ул. Пирогова, 1

²Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения РАН, 630090, Россия, пр. Академика Лаврентьева, 9

³Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН, 630090, Россия, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5

Email: basov@nioch.nsc.ru

В работе представлен метод таргетированного метаболомного скрининга на основе ВЭЖХ-МС/МС в смешанном режиме хроматографирования: гидрофильная/обращенно-фазовая хроматография с использованием монолитной колонки с сорбентом на основе 1-винил-1,2,4-триазола и элюента с высокой основностью (pH=9.8). За счет сочетания ортогональных хроматографических режимов предложенный метод обеспечивает широкий спектр детектируемых метаболитов и является более эффективным по сравнению с методами, использующими только обращенно-фазовой или гидрофильной режим хроматографирования. При помощи данного метода нами был проведен метаболомный скрининг образцов крови мышей, подвергнутых действию рентгеновского излучения. Полученные данные метаболомного анализа соотносятся с литературными, что свидетельствует о применимости данного метода к метаболомным исследованиям.

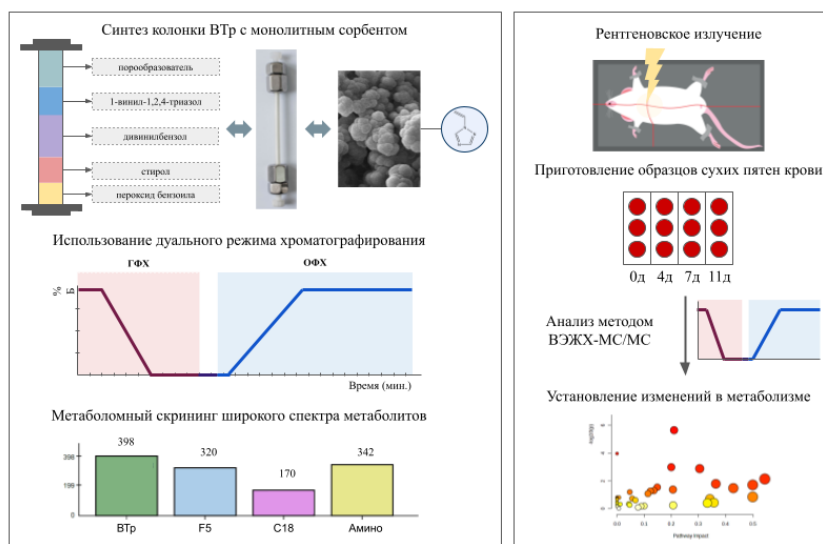


Рис. 1. Основные этапы выполнения исследования.

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

Механизм прямого УФ-фотолиза антибиотика хлорамфеникола

**Ю.А. Беликов^{1,2}, О.А. Снытникова³, Д.Г. Шевень⁴, Р.Г. Федунов^{1,2}, В.П. Гривин²,
В.Ф. Плюснин^{1,2} и И.П. Поздняков^{1,2}**

¹Новосибирский государственный университет, 630090, Российская Федерация, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

²Институт химической кинетики и горения им В. В. Воеводского СО РАН, 630090, Российская Федерация, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3

³Институт «Международный томографический центр» СО РАН, 630090, Российская Федерация, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3а

⁴Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, 630090, Российская Федерация, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3

E-mail: y.belikov@g.nsu.ru

Проблема загрязнения водной среды является одной из наиболее важных глобальных проблем последних десятилетий. К важнейшим загрязнителям можно отнести многие устойчивые органические соединения, такие как: красители, используемые в технической промышленности, пестициды, пластификаторы, а также фармацевтические препараты.

Хлорамфеникол (САР) используется как антибиотик широкого спектра действия и относится к классу фармацевтических загрязнителей. Данный антибиотик является крайне токсичным, оказывая тяжелые побочные эффекты. Считается, что в механизме токсического действия САР важную роль играют фотопроцессы.

Исследования механизма фотодеградации САР на данный момент основывались только на анализе фотопродуктов. В данной работе с использованием квантовохимических расчетов методом DFT, времязрешенных и стационарных методов фотолиза в комбинации с ВЭЖХ-МС были впервые зарегистрированы короткоживущие интермедиаты и установлен детальный механизм прямого УФ-фотолиза антибиотика.

Установлено, что в первичном фотохимическом акте происходит разрыв С-С связи с образованием пара-нитробензильного радикала, переходящего, в дальнейшем, в пара-нитро- и нитрозобензойную кислоты и пара-нитробензальдегид. Квантовый выход прямого фотолиза САР составляет ~3% и не зависит от длины волны возбуждения и наличия растворенного кислорода.

Полученные данные важны для дальнейшего понимания путей трансформации САР и родственных соединений в природных и сточных водах под действием естественного и искусственного УФ излучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 21-43-00004).

Синтез сульфатов микрокристаллической целлюлозы с использованием ионно-обменных смол

Я. Д. Бережная,¹ А. С. Казаченко¹

¹Институт химии и химической технологии СО РАН, 660036, Россия, г. Красноярск,
Академгородок, д. 50. стр. 24

zuppa90298@gmail.com

Сульфаты целлюлозы – важные биологически-активные вещества, обладающие рядом полезных свойств [1]. В данной работе было исследовано влияние ионно-обменных смол различной природы на процесс сульфатирования микрокристаллической целлюлозы березы сульфаминовой кислотой в 1,4-диоксане. Содержание серы, степень сульфатирования, молекулярная масса и полидисперсность полученных сульфатов целлюлозы приведены в таблице 1.

Таблица 1. Влияние катализатора на свойства образцов.

№	Образец	Содержание S в водорастворимом сульфате, мас. %	Степень сульфатирования, %	Mw	PD
0	-	7.6	0.50	-	-
1	Amberlite IR 120	19.6	2.44	6708	2.256
2	KY-2-8	20.5	2.74	3146	1.613
3	CG-1m kationit	15.9	1.55	8257	2.388
4	Purolit s390 plus	20.1	2.60	3325	1.552
5	АНКВ-1Н	16.0	1.57	8353	2.357
6	AN-31 SO ₄ ²⁻	19.4	2.38	4181	1.932
7	AP-3	16.3	1.63	7480	2.254
8	VP SO ₄ ²⁻	16.8	1.73	9756	2.768
9	AB-17 Cl ⁻	17.4	1.86	5536	2.229

Использование катионитов для сульфатирования целлюлозы показало более высокие результаты. Наиболее перспективным катализатором является *Amberlite IR 120*.

Литература:

[1] Aziz, T., A. Farid, F. Haq, M. Kiran, A. Ullah, K. Zhang, C. Li, S. Ghazanfar, H. Sun, R. Ullah, A. Ali, M. Muzammal, M. Shah, N. Akhtar, S. Selim, N. Hagagy, M. Samy, S.K. Al Jaouni., *Polymers*, V.14(15), P. 3206 (2022)

Закономерности синтеза фторсодержащих тетракис(арил)боратов с участием металлоорганических ароматических производных

Бочанов А.В.^{1,2}, Приходько С.А.¹, Адонин Н.Ю.¹

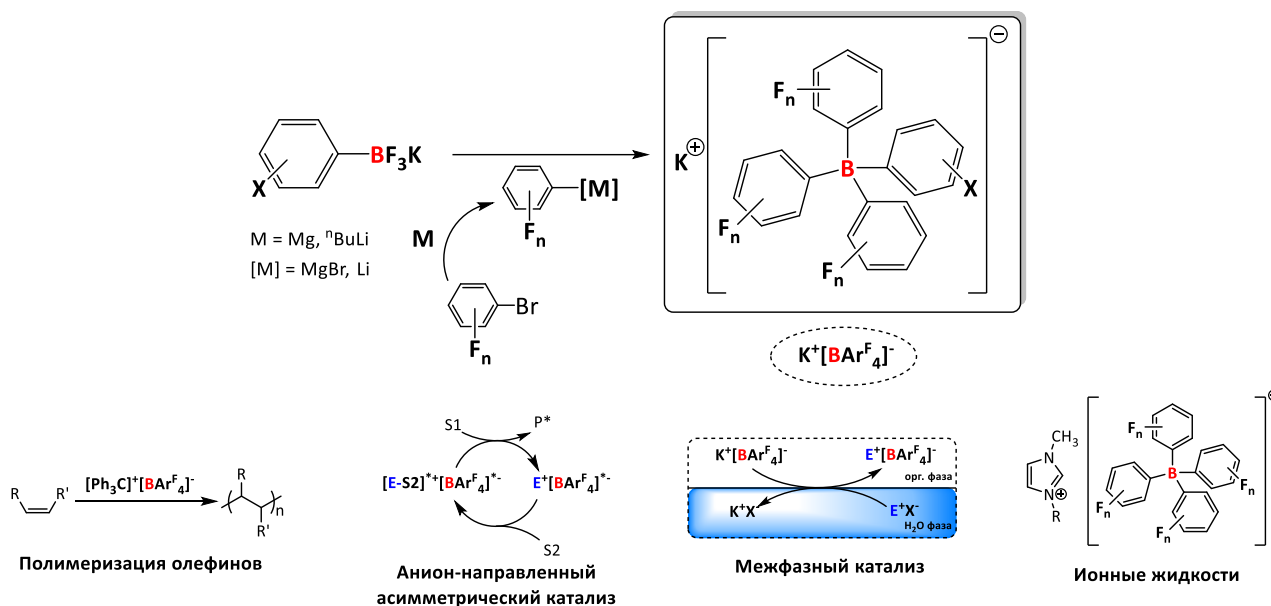
1 – Институт Катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, Россия, Новосибирск,
пр-т Лаврентьева, 5

2 – НГУ, 630090, Россия, Новосибирск, улица Пирогова, 2

E-mail: a.bochanov@catalysis.ru

Фторсодержащие тетракис(арил)бораты — класс органических соединений с большим потенциалом применения во множестве областей катализа, примеры которых приведены на рисунке. С точки зрения исследования взаимосвязи структуры этих соединений и их поведения в катализируемых химических превращениях, интерес представляет получение тетракис(арил)боратов с различными ароматическими заместителями в составе аниона.

Один из удобных методов синтеза рассматриваемых веществ подразумевает генерирование металлоорганического интермедиата из исходного полифторарена и его взаимодействие с молекулой арилтрифторбората калия. Преимущество данного метода заключается в возможности синтеза несимметричных тетракис(арил)боратов, также вызывающих интерес к изучению их каталитической активности.



В данной работе проанализировано влияние на эффективность синтеза тетракис(арил)боратов различных параметров: строения металлоорганического интермедиата, температурного режима стадий синтеза, а также порядка смешения металлирующего агента и арилтрифторбората калия.

Первый универсальный класс диарилэтенон с полным спектром фотоактивности в воде

Ю.А. Болотова^{1,2}, А.О. Устюжанин^{1,2}, Е.С. Сергеева^{1,2}, А.А. Файзрахманова^{1,2}, Ю Хай³,
А.В. Степанов^{1,2}, И.А. Ушаков¹, К.А. Лысенко⁴, Л. Ю³, А.Г. Львов^{1,2}

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

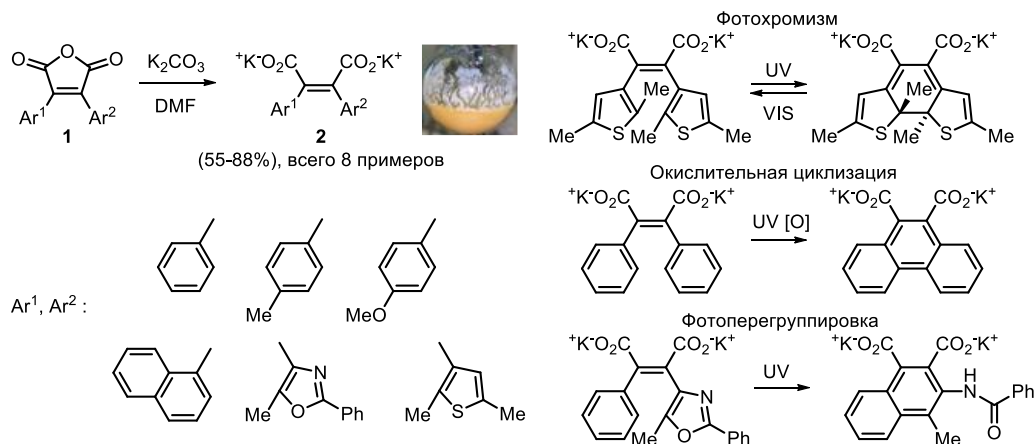
²Иркутский национальный исследовательский технический университет, 664074, Россия, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83

³Фуцзяньский институт исследований структуры вещества, 350002, Китай, г. Фучжоу

⁴Химический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119992, Россия, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

E-mail: bolotovachem@gmail.com

Диарилэтенон (ДАЭ) широко известны благодаря своим разнообразным фотохимическим превращениям, которые представляют большой интерес для разработки новых методов органического синтеза, материалов и технологий различного назначения. 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.¹



В нашей работе предложен первый универсальный класс водорастворимых ДАЭ - диарилмалеатов калия.² Полученные соли, в зависимости от структуры, вступают в такие фотохимические превращения, как обратимая циклизация/рециклизация (фотопереключение), окислительная циклизация и фотоперегруппировка в воде.

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. *ChemRxiv. Preprint.*, **2023**, DOI: 10.26434/chemrxiv-2023-l3sjk.

Иницируемый светом динамический обмен фенолов в *peri*-арилоксихинонах

В.Н. Быков^{1,2}, Л.С. Клименко³, А.В. Вологжанина⁴, С.А. Уханев², А.Г. Львов^{1,2}

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

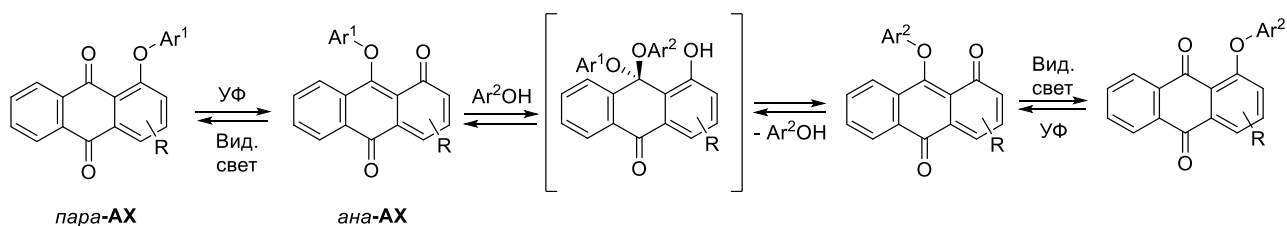
²Иркутский национальный исследовательский технический университет, 664074, Россия, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83

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

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

E-mail: bwn_17.12.1997@mail.ru

peri-Арилоксихиноны (АХ) являются уникальным классом фотопереключаемых соединений, которые были открыты Герасименко в 1971 г. Изомеризация АХ обусловлена обратимой миграцией арильной группы с образованием метастабильных *ана*-хинонов, которые отличаются повышенной реакционной способностью по отношению к нуклеофилам.^{1,2}



В нашей работе исследуется ранее неизученный аспект реакционной способности *ана*-хинонов, связанный с их взаимодействием с фенолами. Показано, что фотогенерируемые *ана*-хиноны способны обратимо присоединять фенолы с образованием ранее неизвестных 5,5'-диарилоксиантрахинонов. При этом реализуется динамическая ковалентная система, включающая два фенола и два *ана*-хинона. Облучение равновесной смеси видимым светом приводит к образованию двух *peri*-арилоксихинонов.

В работе будет обсуждаться влияние структуры фенолов на присоединение к *ана*-хинонам и механизм данного процесса, изученный с помощью квантово-химических расчетов.

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.

Экспериментальное и теоретическое изучение влияния клеточного эффекта на фотоиндуцированную миграцию цимантрена

**Чалый В.А.^{1,2}, Келбышева Е.С.³, Езерницкая М.Г.³, Стрелкова Т.В.³,
Боченкова А.В.⁴, Медведев М.Г.^{1,3}, Телегина Л.Н.³**

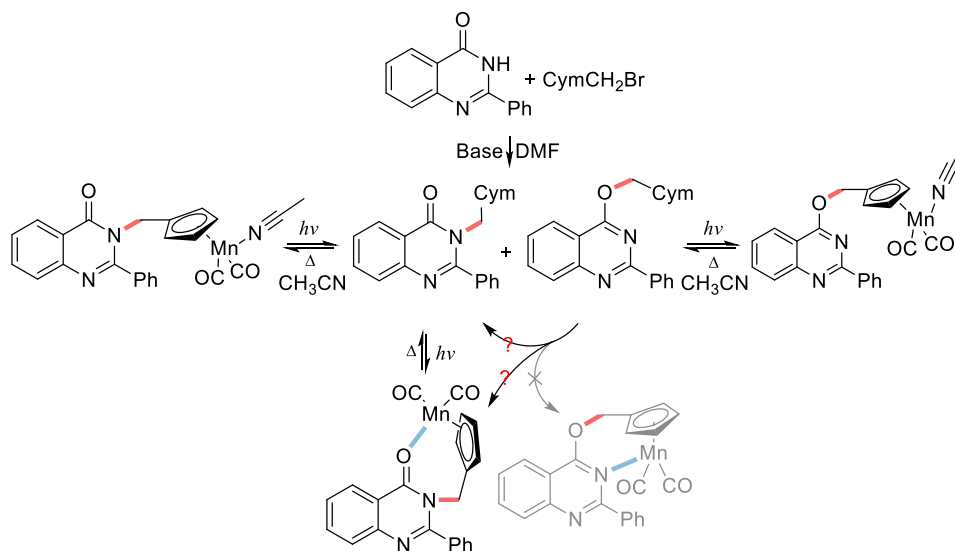
¹ Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, 119334, Россия, Москва, Ленинский проспект, 47 chaliy1303vasiliy@gmail.com

² Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Высший химический колледж РАН, 125047, Россия, Москва, Миусская площадь, 9

³ Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, 119334, Россия, Москва, Вавилова, 28/1

⁴ Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет, 119234, Россия, Москва, Колмогорова, 1/3

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



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

Список литературы

- [1] L. N. Telegina, T. V. Strelkova, M. G. Ezernitskaya, M. G. Medvedev, E. S. Kelbysheva, *J. Organomet. Chem.* 2020, **926**, 121465.
- [2] V. A. Chaliy, E. S. Kelbysheva, M. G. Ezernitskaya, T. V. Strelkova, A. V. Bochenkova, M. G. Medvedev, L. N. Telegina, *Chem. – Eur. J.* e202203949, DOI: 10.1002/chem.202203949
- [3] J. Franck, E. Rabinowitsch, *Trans. Faraday Soc.* 1934, **30**, 120–130.

Получение конъюгатов диффрактаевой кислоты с азотистыми гетероциклами в качестве потенциальных агентов против респираторно-синцитиального вируса

Дивейкина А.А.^{1,2}, Филимонов А.С.¹, Лузина О.А.¹, Салахутдинов Н.Ф.¹

¹ Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН, 630090, Россия, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 9

² Новосибирский государственный университет, 633090, Россия, Новосибирск, Пирогова, 2

E-mail: a.diveikina@g.nsu.ru

Респираторно-синцитиальная инфекция, вызванная респираторно-синцитиальным вирусом (РСВ), в настоящее время является широко распространенным по всему миру заболеванием, которое у пожилых людей и детей младшего возраста протекает тяжело, приводя к серьезным осложнениям, вплоть до летального исхода. На данный момент специфической этиотропной терапии не существует.

Диффрактаевая кислота является вторичным метаболитом лишайников и относится к классу депсидов (дидепсид). Тестирование в Институте гриппа Минздрав РФ на способность ингибировать размножение РСВ *in vitro* выявило, что диффрактаевая кислота обладает существенной противовирусной активностью в отношении этого вируса.

Ранее нами было показано, что усилению противовирусной активности способствует введение заместителей по свободной гидроксильной группе, предпочтительно содержащих азотистые гетероциклы. Нами предложен и апробирован универсальный подход к получению целевых простых эфиров диффрактаевой кислоты, который заключается в синтезе производных, содержащих терминальный атом галогена в алкильном заместителе, доступный для реакции с атомом азота гетероциклических систем.

В настоящей работе была разработана методика получения интермедиата с этильным или пропильным линкером по реакции диффрактаевой кислоты с 1,2-дибромэтаном или 1,3-дибромпропаном соответственно. На основе полученных интермедиатов, путем замещения атома брома рядом N-нуклеофилов была синтезирована серия новых простых эфиров, содержащих фармакофорные фрагменты.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 21-13-00026).

Решение проблемы селективности синтеза гидропероксидов из ненасыщенных соединений и озона

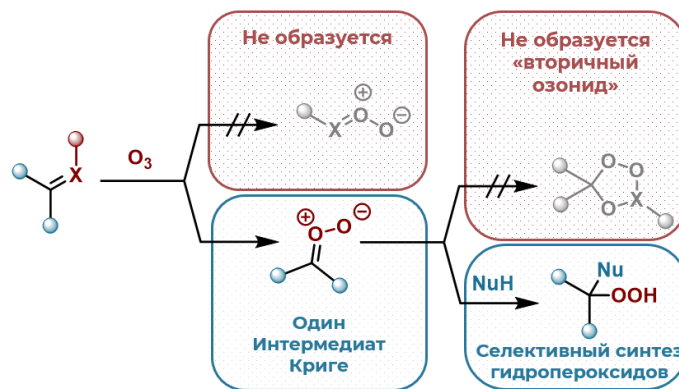
Фоменков Д.И.¹ Будехин Р.А.,^{1,2} Ярёмченко И.А.,^{1,2} Терентьев А.О.^{1,2}

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

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

E-mail: cpl.fom@gmail.com

Образующиеся в результате озонолиза ненасыщенных соединений реакционноспособные интермедиаты являются важнейшими предшественниками соединений с пероксидным фрагментом [1]. Ключевой проблемой методов синтеза гидропероксидов с применением озона является низкая селективность. В результате расщепления кратных связей может быть образовано несколько реакционноспособных интермедиатов и карбонильных соединений, что приводит к образованию множества пероксидных продуктов как циклического, так и ациклического строения. Введение в реакцию с озоном нетипичных исходных соединений, в частности с фрагментом C=N, открывает новые перспективы в селективном синтезе гидропероксидов, позволяя «отсечь» целый ряд побочных процессов.



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

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

Литература

[1] Fisher T. J., Dussault P. H. *Tetrahedron*. **2017**, 73, 4233–4258.

Исследование структурных изменений в кристаллах солей пуриновых азотистых оснований при варьировании температуры и давления

А. А. Гайдамака^{*1,2}, **С. В. Ращенко**^{1,3}, **А. И. Семерикова**^{1,3}, **С. Г. Архипов**^{1,2}, **Б. А. Захаров**^{1,2}, **Н. Е. Богданов**^{1,2}, **Е. С. Смирнова**^{1,4}, **А. Г. Иванова**^{1,4}, **Е. В. Болдырева**^{1,2}

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 5

²Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2

³Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090, Новосибирск, Россия, пр. Ак. Коптюга, 3

⁴ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 119333, Москва, Ленинский проспект, 59

*E-mail: a.gaidamaka@g.nsu.ru

В работе представлены результаты дифракционных и спектроскопических исследований солей пуриновых азотистых оснований в широком интервале температур и давлений на примере следующих соединений: гидратов натриевой и калиевой солей гуанина (образцы 1, 2), литиевой соли ксантина (образец 3), солей аденина с 3,5- и 2,6- дигидроксibenзойными кислотами (образцы 4, 5). Все исследованные объекты способны выдерживать высокие по меркам биологических систем давления (3 ГПа и более), большинство из них претерпевают фазовые переходы различного типа: с разрушением кристалла (1), с образованием несоразмерно-модулированной фазы (2); монокристалл-монокристалл (3), с обратимой аморфизацией (4); для (5) фазовых переходов в исследованном интервале давлений не обнаружено. При охлаждении до 100 К структуры всех изученных соединений сохранялись. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ совместно Институтом катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390011-4) и НГУ (Программа «Приоритет-2030») на оборудовании кафедры ХТТ ФЕН и лаборатории «МДЭБТ» НОЦ «ИНХИТ НГУ-ИК СО РАН». Часть работ выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН. Для расчета тензоров термического расширения и сжимаемости, а также графического представления их характеристических поверхностей использовали ThetaToTensor [1].

Превращения полифтор-1,1-диарилалкан-1-олов под действием олеума

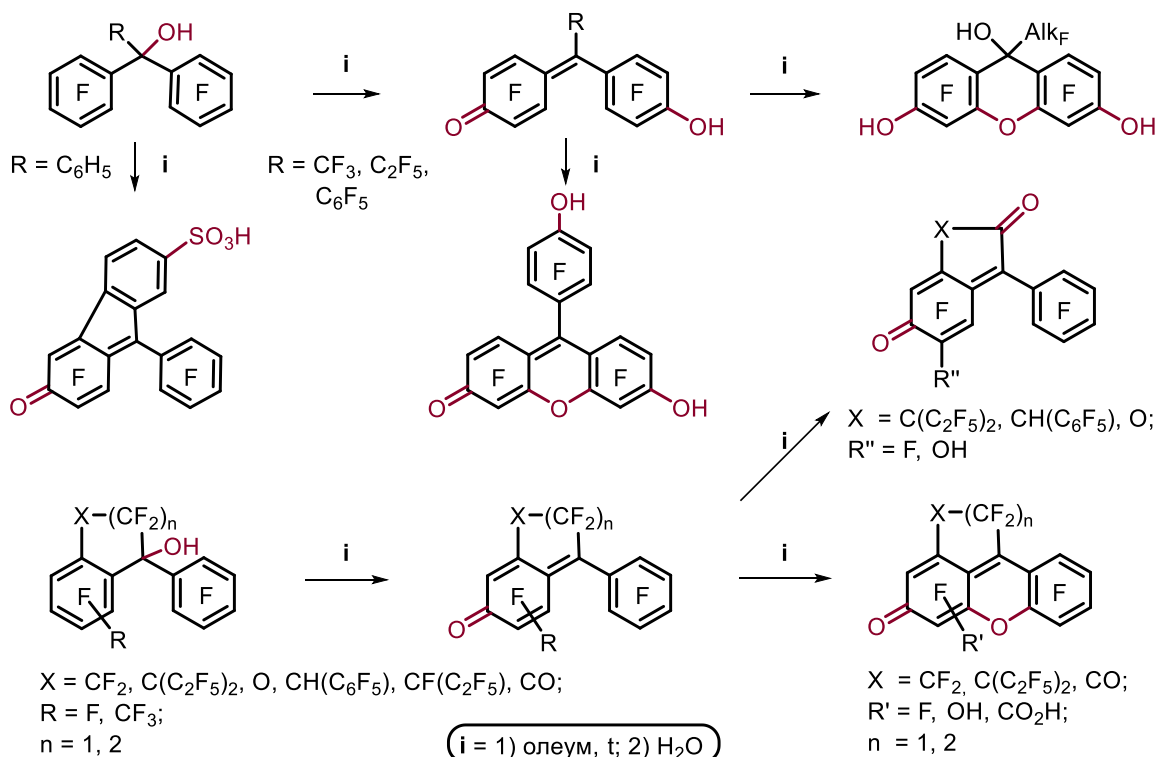
Д.С. Голохвастова^{1,2}, Я.В. Зонов^{1,2}, В.М. Карпов¹, Т.В. Меженкова¹

¹Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, 630090,
Россия, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 9

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, 630090,
Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

E-mail: d.golokhvastova@g.nsu.ru

Полифторированные 1,1-диарилалкан-1-олы в реакции с олеумом в результате замещения атомов фтора в ароматическом цикле селективно дают *n*-хинометидные производные. При этом в полифтор-1-фенилбензоциклоалкен-1-олах превращению подвергается только ароматический цикл бензоциклоалкенового фрагмента, тогда как для перфторированных 1,1-дифенилалкан-1-олов и трифенилметанола происходит замещение атомов фтора в *para*-положениях всех фенильных групп. Из трифенилметанола, содержащего один нефторированный фенильный заместитель, в результате сопутствующих реакций электрофильного замещения образуется флуоренонсульфоислота. Под действием олеума в более жестких условиях возможны дальнейшие превращения, которые в зависимости от структуры молекулы могут приводить как к образованию карбонильной функции на месте диформетиленовых фрагментов, так и к дальнейшему замещению атомов фтора в ненасыщенной части молекулы на гидроксигруппы, в том числе с получением производных ксантена за счет внутримолекулярной гетероциклизации продуктов замещения.



Синтез серии новых трициклических производных 1,5-диметил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана

Е. Голубева,¹ М. Лавров¹, М. Топчий², А. Асаченко² и В. Палюлин¹

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

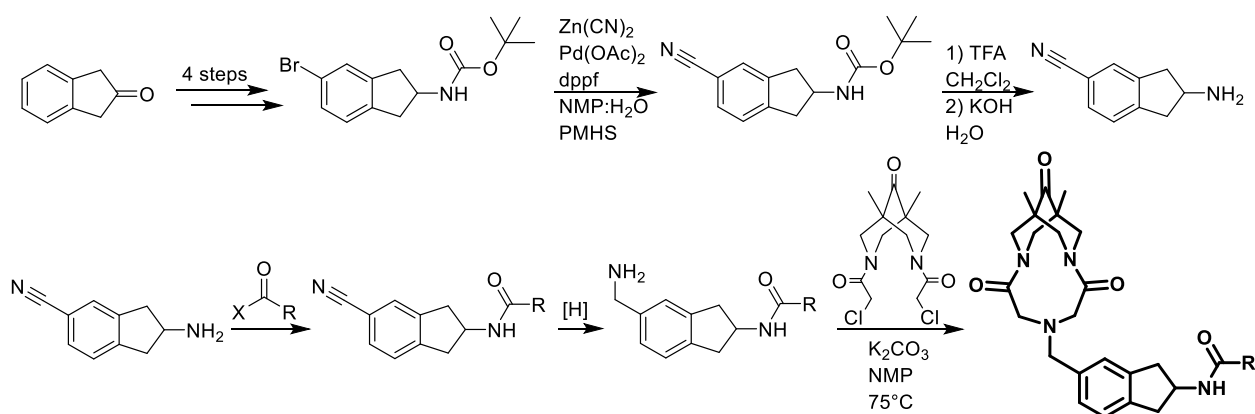
² Институт нефтехимического синтеза имени А.В.Топчиева Российской академии наук,
119991, Россия, Москва, Ленинский проспект, 29

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

Одно из ключевых направлений современной органической химии заключается в создании новых структур с заданной физиологической активностью. Важной задачей в данной области является разработка новых препаратов, действующих на глутаматергическую систему. Среди таких групп препаратов наиболее интересны аллостерические модуляторы AMPA-рецептора, которые принимают активное участие в регуляции процессов формирования памяти и регенерации нервной ткани. Это позволяет рассматривать их как основу для создания лекарственных препаратов для борьбы с нейродегенеративными и психоневрологическими заболеваниями различного генеза.

Известно, что трициклические производные 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана проявляют высокую активность по отношению к глутаматергической системе как аллостерические модуляторы [1]. В связи с этим весьма актуальны синтез и исследование таких соединений.

В настоящей работе в результате 9-стадийного дивергентного синтеза была получена серия новых трициклических производных 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана.



Полученные соединения переданы на биологические испытания.

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

Литература

[1] M.I. Lavrov, P.N. Veremeeva, E.A. Golubeva, E.V. Radchenko, V.L. Zamoyski, V.V. Grigoriev, V.A. Palyulin. *Mendeleev Commun.* **2022**, 32, 360-363

Синергетический эффект смеси лигандов в реакциях C-N кросс-сочетания Бахвальда-Хартвига

Гребенников Н.О.^{1,2}, Прима Д.О.², Бойко Д.А.², Анаников В.П.²

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

²Институт органической химии РАН имени Н.Д. Зелинского, Россия, Москва, 119991, Ленинский пр-кт, Д. 47

E-mail: apkkpa@yandex.ru

Палладиевые комплексы с фосфоорганическими и *N*-гетероциклическими карбеновыми лигандами широко используются в качестве пре-катализаторов в реакциях кросс-сочетания Бахвальда-Хартвига. В данной работе исследуется синергетический эффект [1] – увеличение выхода в реакции кросс-сочетания Бахвальда-Хартвига при совместном использовании двух типов лигандов. В качестве модельной выбрана реакция морфолина с 4-бром-*N,N*-диметиланилином в толуоле при 85 °С (рис. 1а). Всего испробовано 58 различных вариаций палладиевых пре-каталитических систем (рис. 1б). Выходы в реакциях оценивались с помощью спектроскопии ЯМР на ядрах ¹H. Наилучшие результаты получены при использовании систем на основе RuPhos/IPr (выходы >99%).

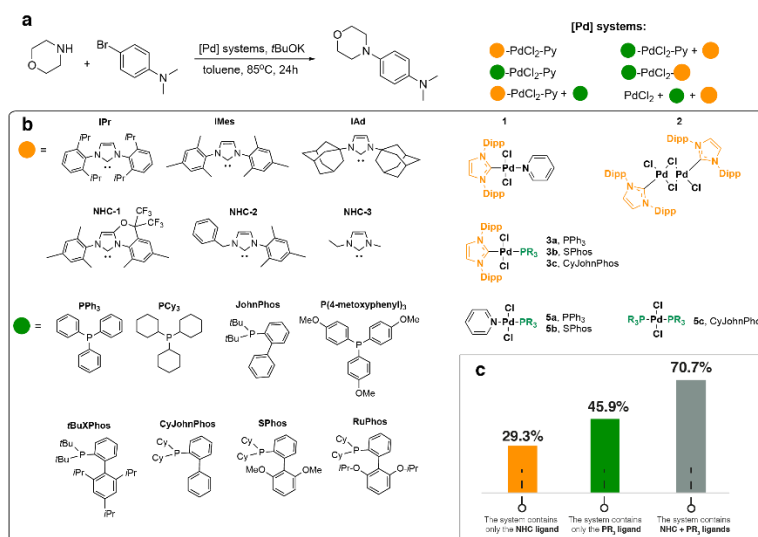


Рис. 1. Различные типы палладиевых пре-каталитических систем

На основании полученных результатов проведён анализ выходов реакций с помощью машинного обучения. В качестве дескрипторов для лигандов были выбраны углы Толмана и химические сдвиги ³¹P, взятые из существующей базы данных [2]. Полученные результаты полностью подтверждают наличие синергии между НС и фосфиновым лигандами, кроме того, большая σ -электронодонорность и больший угол Толмана фосфинового лиганда приводят к лучшим выходам, что соответствует теоретическому пониманию механизма реакции.

Литература

[1] C.-Y. Ho, T. F. Jamison, *Angew Chem Int Edit.* **2007**, 46, 782–785

[2] T. Gensch, G. dos Passos Gomes, P. Friederich, et al., *J Am Chem Soc.* **2022**, 144(3), 1205–1217

Синтез полифторированных диаминотетраоксакаликсаренов и диаминобициклооксакаликсаренов

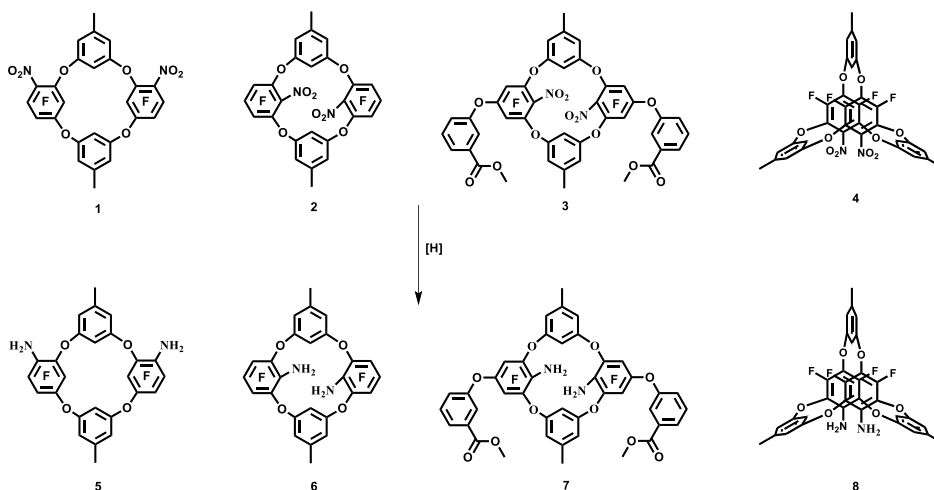
Х. Хань^{1,2}, В.Н. Ковтонюк², Ю.В. Гатилов², Р.В. Андреев², А.А. Нефёдов²

¹Новосибирский государственный университет, 630090, Россия, Новосибирск,
ул. Пирогова, 2

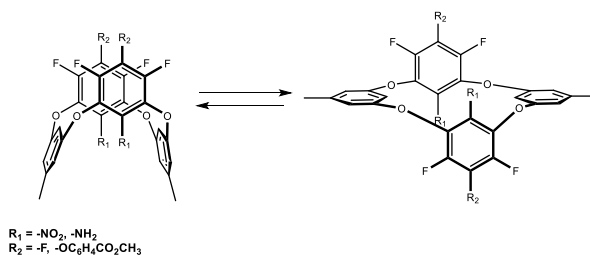
²Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН
630090, Россия, Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 9

E-mail: h.han@ngsu.ru

Оксакаликсарены являются одним из новых классов макроциклических молекул, активно используемых в супрамолекулярной химии для разработки различных молекулярных сенсоров. В настоящей работе нами синтезированы ряд полифторированных диаминотетраоксакаликсаренов и бициклооксакаликсаренов путём восстановления динитротетраоксакаликсаренов и бициклооксакаликсаренов в системе диоксан/Н₂О/Na₂S₂O₄. Методом ESI-MS показана возможность образования комплексов диаминотетраоксакаликсаренов с катионами Ag⁺ и Cu²⁺.



Тетраоксакаликсарены, имеющие NO₂/NH₂-группу во внутреннем кольце макроцикла, существуют в виде равновесной смеси двух стабильных конформаций, а положение конформационного равновесия зависит от полярности растворителя. Конформационное равновесие изучено методами ЯМР ¹⁹F и ¹H, а также квантовохимическими расчетами и РСА.



[1] В.Н. Ковтонюк, Х. Хань, Ю.В. Гатилов, Журн. орган. химии. 2020, 56, 1030-1038.

[2] H. Han, V.N. Kovtonyuk, Yu.V. Gatilov, R.V. Andreev, J. Fluor. Chem., 2022, v 261-262, 110022.

Твердофазное гликозилирование кверцетина. Отработка методики и исследование продуктов

Д. Ильиных,¹ И. Ломовский¹

¹ИХТТМСО РАН, 630090, Россия, Новосибирск, Кутателадзе, 18

E-mail: ilinykh.di@email

Существует ряд веществ, которые организм человека не в состоянии вырабатывать самостоятельно, среди них и флавоноиды кверцетиновой группы. Одним из перспективных источников флавоноидов кверцетиновой группы является лабазник вязолистный, в котором преобладает кверцетин, а его гликозид – рутин содержится в минимальном количестве. Один из способов повышения извлекаемости – использование механоактивации [1] и проведение реакции гликозилирования [2].

Путем гликозилирования возможно изменять растворимость и биологическую доступность флавоноидов. Однако химический синтез гликозидов в растворе крайне затруднен из-за окисления и побочных реакций. Поэтому, целью данной работы является исследование твердофазной реакции гликозилирования кверцетина и ее продуктов реакции.

Объектами исследования были выбраны кверцетин в чистом виде и в составе растительного сырья – лабазника вязолистного (*Filipendula Ulmaria* Maxim.).

В результате работы было показано, что гликозилирование кверцетина наблюдается только при использовании оксида магния и глюкозы с выходом реакции 20,7 %, что в 15 раз выше, чем по ранее известным методикам. В растительном сырье при ручной механической обработке с использованием оксида магния и глюкозы происходит увеличение выхода кверцетина до 1,2 % от массы сырья, что в ~ 2,5 раза больше, чем выход рутина из лабазника вязолистного при экстракции в обычных условиях. Кроме того, был исследован полученный гликозид кверцетина (QMG). Установили, что QMG стимулирует экспрессию интерферона- γ , ИЛ-1- β , ФНО- α в концентрации 1 мкмоль/л, что может говорить о его противовоспалительном действии и ингибирует рост ГМ-КСФ и ИЛ-12- α в концентрации 10 мкмоль/л, что свидетельствует о его иммуностимулирующем действии.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-13-00046).

Литература

[1] I. Lomovskiy, A. Bychkov, O. Lomovsky, T. Skripkina, *Molecules* **2020**, 22

[2] D. V. Orlov, O. I. Lomovsky and I. O. Lomovskiy, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* **2018**, 292

Синтез и фотодеградация (со)полимеров на основе пентафторфенилвинилкетона

П.М. Калетина,^{1,2} А.С. Виноградов,¹ Н.О. Шапаренко,³ Д.А. Пархоменко,¹
Т.В. Меженкова¹ и Е.Г. Багрянская¹

¹Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, 630090,
Россия, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 9

²Новосибирский государственный университет, 630090, Россия, Новосибирск, ул. Пирогова, 1

³Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090, Россия,
Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 3

E-mail: kaletina@nioch.nsc.ru

Интерес к синтезу и исследованию свойств фотодеградируемых полимеров связан с возрастающей проблемой утилизации полимерных отходов. Поливинилкетоны считаются типичными представителями фоторазлагаемых материалов [1,2]. Фторирование мономеров является одним из способов улучшить физические свойства полимерных материалов [3].

Нами был синтезирован новый мономер пентафторфенилвинилкетон (ФФВК) и изучена его радикальная полимеризация и фотодеградация полимера на его основе. Для определения степени влияния введения перфторированных заместителей в классические поливинилкетоны на физико-химические свойства полимеров были синтезированы сополимеры пентафторфенилвинилкетона с метилвинилкетона (МВК) и фенилвинилкетона (ФВК). Кроме того были синтезированы сополимеры ФФВК с широко распространённым стиролом. Для всех полученных (со)полимеров были исследованы молекулярно-массовые характеристики, фотодеградация, термические свойства и контактные углы смачивания. Полученный полиФФВК имеет несколько больший краевой угол смачивания (99° против 93°) и на 40°C меньшую температуру максимальной скорости разложения по сравнению с нефторированным аналогом – полиФВК. Соплимер ФФВК со стиролом представляет собой фоторазлагаемый сополимер с такой же гидрофобностью и несколько более низкой температурой разложения (364°C против 415°C) по сравнению с полистиролом. Соплимеры на основе ФВК и МВК обладают лучшими гидрофобными свойствами и более высокими T_g по сравнению с полиМВК.

Литература

[1] K. Sugita, *Progress in organic coatings*, **1997**, 31(1-2), 87-95

[2] T. Kim, S. Lee, S. Y. Park, I. Chung, *Polymers*, **2021**, 13(22), 3964

[3] S. Borkar, K. Jankova, H. W. Siesler, S. Hvilsted, *Macromolecules*, **2004**, 37(3), 788-794

Циклизация алкинов вместо многостадийного синтеза циклопентадиенильных лигандов

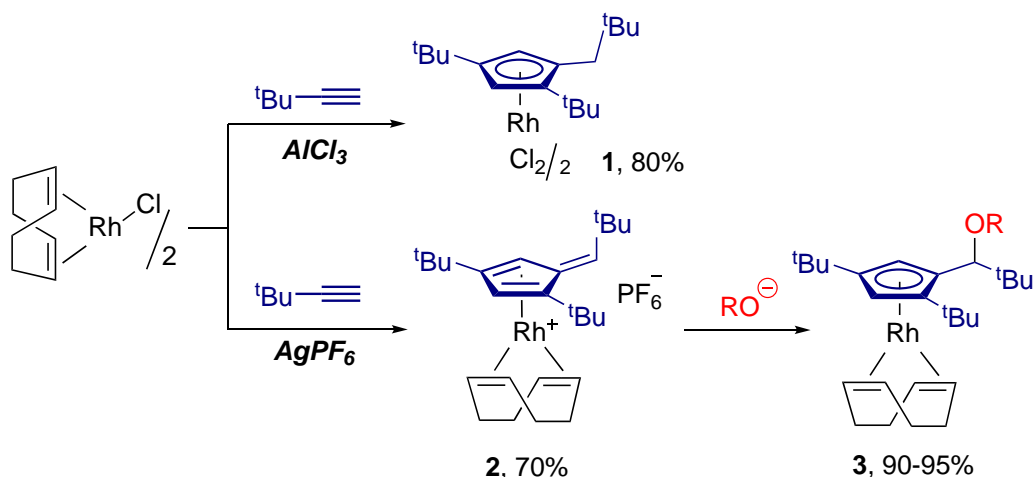
А.В. Колос, Ю.В. Нелюбина, и Д.С. Перекалин

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова,
119991, Россия, Москва, ул. Вавилова, 28

E-mail: kolos.andreij@gmail.com

Чаще всего реакция циклизации алкинов в присутствии комплексов переходных металлов приводит к образованию бензолов, но в редких случаях получают фульвены и циклопентадиенильные комплексы [1]. Использование реакций циклизации ацетиленов значительно упрощает синтез комплексов, а также позволяет получить структуры недоступные стандартными методами органической химии [2-3].

Мы обнаружили, что *tert*-бутилацетилен тримеризуется в координационной сфере родия в присутствии кислот Льюиса. В зависимости от выбора кислоты Льюиса в реакции можно получить циклопентадиенильный комплекс родия **1**, или остановиться на стадии образования фульвенового комплекса **2**. Последний можно превратить в различные циклопентадиенильные производные **3**, присоединяя O-нуклеофилы, которые позволяют регулировать стерическую нагрузку будущего катализатора. Полученные комплексы являются селективными катализаторами реакций C-H активации.



Литература

- [1] Shibata, Y.; Tanaka, K., *Angew. Chemie Int. Ed.* 2011, 50, 10917–10921.
- [2] Trifonova E.A., N. M. Ankudinov et al, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2018, 57, 7714–7718.
- [3] Kolos A.V., Perekalin D.S., et al, *Organometallics*, 2021, 40, 3712–3719.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 23-13-00345.

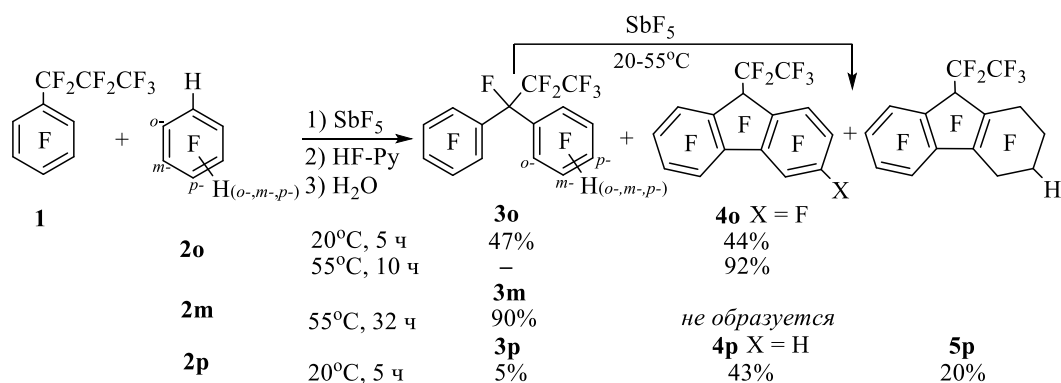
Образование полифтор-9-этилфлуоренов в реакции перфторпропилбензола с тетрафторбензолами в среде пятифтористой сурьмы

В.В. Комаров¹, Т.В. Меженкова¹, В.М. Карпов¹, и Я.В. Зонов¹

¹Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 9

E-mail: vkomarov@nioch.nsc.ru

Ранее нами было обнаружено, что при взаимодействии перфторалкилбензолов с C_6F_5H в среде SbF_5 образуются перфтор-1,1-дифенилалканы, которые при нагревании ($130^\circ C$) со SbF_5 циклизируются с образованием перфтор-9-алкилфлуоренов [1]. В реакции перфторэтилбензола с изомерными $C_6F_4H_2$ в присутствии SbF_5 получают полифтор-1,1-дифенилалканы, которые циклизируются с образованием флуоренов уже при $50^\circ C$ [2]. Для дальнейшего выяснения закономерностей реакции циклизации полифтордифенилалканов изучено взаимодействие перфторпропилбензола с изомерными $C_6F_4H_2$ в среде SbF_5 .



Установлено, что пропилбензол **1** реагирует с тетрафторбензолом **2o** в среде SbF_5 при $20^\circ C$ с образованием дифенилпропана **3o**, который уже в этих условиях претерпевает циклизацию во флуорен **4o**. Повышение температуры приводит к полному превращению дифенилпропана **3o** во флуорен **4o**. В аналогичной реакции пропилбензола **1** с тетрафторбензолом **2m** получается дифенилпропан **3m**, который не дает продуктов циклизации даже при нагревании. При взаимодействии пропилбензола **1** с тетрафторбензолом **2p** в среде SbF_5 при $20^\circ C$ образуется дифенилпропан **3p**, который в этих условиях практически полностью превращается во флуорен **4p** и тетрагидрофлуорены **5p**. Показано, что индивидуальные дифенилпропаны **3o** и **3p** циклизируются под действием SbF_5 во флуорены **4o** и **4p**+**5p** соответственно.

Литература

[1] T.V. Mezhenkova, V.M. Karpov, and Y.V. Zonov, *J. Fluorine Chem.* **2018**, 207, 59-66

[2] T.V. Mezhenkova, V.V. Komarov, V.M. Karpov, I.V. Beregovaya, and Y.V. Zonov, *J. Fluorine Chem.* **2020**, 237, 109615

Глобальный конформационный поиск циклических молекул с помощью инверсной кинематики

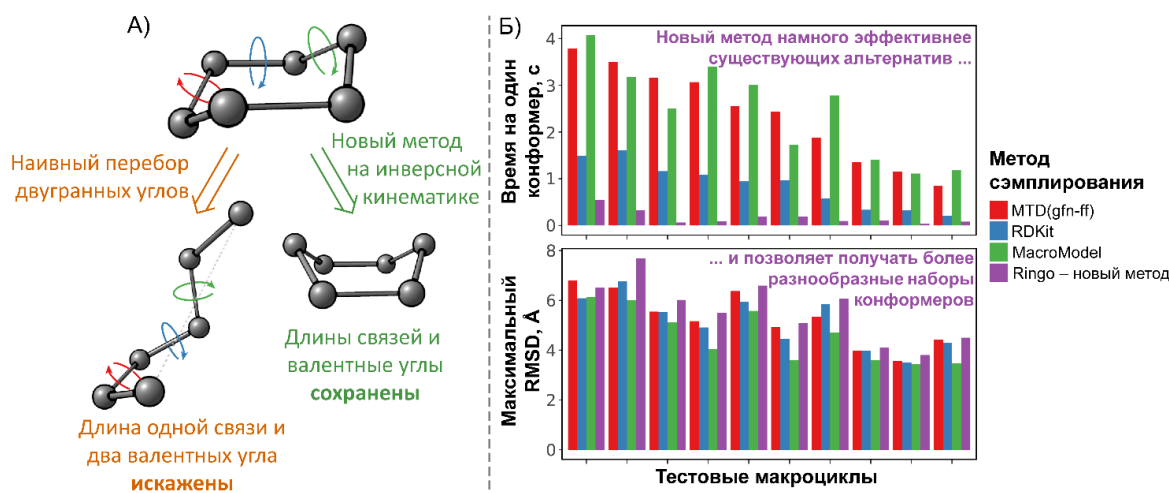
Н.В. Кривошапов,¹ М.Г. Медведев¹

¹Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской Академии Наук,
Ленинский проспект, 47, г. Москва, 119991, Россия

E-mail: nikolai.krivoshchapov@gmail.com

Конформационный поиск является неотъемлемым этапом моделирования практически любой химической реакции. Однако, для большинства практически важных молекул эта задача усложняется из-за наличия конденсированных и/или свободных циклов, так как на сегодняшний день для них не было разработано эффективных способов глобального исследования конформационного пространства.

В данной работе нами был разработан и имплементирован алгоритм Ringo [1], позволяющий выделять степени свободы полициклических молекул и выполнять конформационный поиск путем перебора величин этих степеней свободы. Проведенное тестирование показало, что разработанный алгоритм превосходит многие альтернативные методы конформационного поиска (MacroModel [2], метадинамика на уровне теории GFN-FF и дистанционная геометрия [4]) по скорости и эффективности сэмплирования конфигурационного пространства полициклических систем (см. Рисунок, часть Б). Разработанный подход к представлению молекулы через её независимые торсионные углы не ограничивается конформационным поиском путем перебора и может также использоваться для кодирования конформаций (поли)циклов для алгоритмов машинного обучения.



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

Литература

- [1] Ringo – A Python Library for Kinematics-Driven Conformer Generation. <https://gitlab.com/knvvv/ringo>.
- [2] K.S. Watts, P. Dalal, A.J. Tebben, D.L. Cheney, and J.C. Shelley, *J. Chem. Inf. Model.*, **2014**, 54, 10, 2680–2696
- [3] S. Riniker, G.A. Landrum, *J. Chem. Inf. Model.*, **2015**, 55, 12, 2562–2574

Биоактивные компоненты масла семян некоторых культурных растений семейства Grossulariaceae

Т.П. Кукина¹, И.А. Елшин^{1,2}

¹Новосибирский институт органической химии СО РАН им. Н.Н. Ворожцова,
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 9,

²Новосибирский государственный университет, 630090, Россия, г. Новосибирск, ул.
Пирогова, 1

E-mail: kukina@nioch.nsc.ru

Изучен состав липофильных компонентов культурных растений семейства Grossulariaceae: крыжовник *Ribes grossularia*, сорт Адмирал, смородина черная *Ribes nigrum*, сорт Шаровидная, смородина красная, сорт Минусинская белая.

Кислые и нейтральные компоненты идентифицировали при помощи газо-жидкостной хроматографии с масс-спектрометрической детекцией. В качестве экстрагента сырья использован метил-трет-бутиловый эфир, более удобный, чем диэтиловый. Он не образует перекисей и не создает повышенной загазованности за счет более высокой температуры кипения. Идентифицированы алифатические кислоты с длиной цепи от 12 до 30 атомов углерода, включая насыщенные, ненасыщенные и двухосновные кислоты. γ -Линоленовая кислота, характерная для этого семейства, обнаружена во всех исследованных образцах сырья, что согласуется с литературными данными [1,2]. Среди полиненасыщенных кислот выявлены также стеарионовая и октадекатетраеновая. Неомыляемые остатки липофильных экстрактов ранее практически не изучались. Нами выявлены алканолаы с длиной цепи от 16 до 28 атомов углерода, а также геранилгераниол и фитол, стерины, в том числе стигмаст-7-ен-3 β -ол, тритерпеновые спирты с преобладанием циклоартановых компонентов. Обнаружено небольшое количество бутироспермола. Присутствуют алканы и сквален.

Литература.

1. F.D. Goffman, S. Galetti Gamma-Linolenic Acid and Tocopherol Contents in the Seed Oil of 47 Accessions from Several *Ribes* Species *J. Agric. Food Chem.* 2001, 49, 349–354.
2. Растительные ресурсы России: Дикорастущие цветковые растения, их компонентный состав и биологическая активность. Т.2. Отв. Ред. А.Л. Буданцев. – СПб., М.: Товарищество научных изданий КМК, 2009. – 513с.

Фторированные 2,3-диаминофеназины, синтез, свойства

Ц. Ли^{1,2}, В. Краснов¹, Е. Карпова¹, Р. Андреев¹, А. Генаев¹, И. Шундрин¹,
Е. Румянцева^{1,2}, В. Романов¹ и Г. Селиванова¹

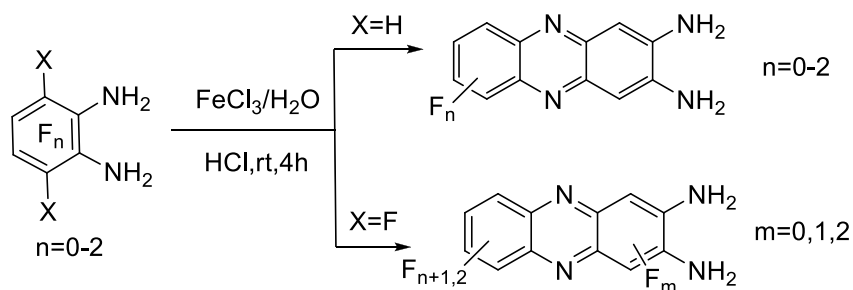
¹Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН, 630090,
Россия, Новосибирск, проспект Ак. Лаврентьева, 9

²Новосибирский государственный университет, 630090, Россия, Новосибирск, Пирогова, 1

E-mail: 1455474790ss@gmail.com

2,3-Диаминофеназин (ДАФ) давно и широко используется в различных областях человеческой деятельности. Наиболее значительные перспективы применения ДАФ и его производные показали в качестве флуоресцентных зондов [1].

В данной работе синтезирован ряд фторированных ДАФ-ов, содержащих в бензольных фрагментах от одного до шести атомов F. Показано, что окисление фторированных *орто*-фенилендиаминов с использованием FeCl₃ в воде в присутствии HCl является эффективным методом получения ДАФ-ов. Нефторированный аналог получен для сопоставления со свойствами фторированных ДАФ-ов. При окислении *орто*-фенилендиаминов, не имеющих атом F в *орто*-положении относительно аминогруппы, образуются ДАФ-ы, содержащие атомы F только в одном бензольном фрагменте. В остальных случаях образуются изомерные ДАФ-ы, содержащие атомы F в обоих бензольных фрагментах. Соотношение изомеров зависит от количества и положения атомов F в *орто*-фенилендиаминах и установлено методами ЯМР спектроскопии (двумерные ¹H-¹⁵N и ¹H-¹³C корреляции, расчетные/экспериментальные спектры ¹³C). Предложено объяснение образования преобладающего изомера на основе квантово-химических расчетов методом DFT.



Изучены термические и спектральные свойства полученных фторированных ДАФ.

Благодарим Химический исследовательский центр коллективного пользования СО РАН за проведение спектральных и аналитических измерений.

Литература

[1] Q. Ye, S. Ren, H. Huang, G. Duan, K. Liu, J.-B. Liu, *ACS Omega*, **2020**, *5*, 20698–20706.

Альтернативный подход к синтезу сопряженных полимеров на основе тиазоло[5,4-d]тиазола для гибридных перовскитных солнечных батарей

А.В. Лолаева¹, А.Н. Живчикова^{1,2}, А.В. Аккуратов¹, И.Е. Кузнецов¹

¹Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
РАН, 142432, Россия, Черноголовка, проспект акад. Семенова, д.1

²Сколковский институт науки и технологий, 143026, Россия, Москва, ул. Нобеля, д.3

E-mail: alina.lolaewa@yandex.ru

Сопряженные полимеры на основе тиазоло[5,4-d]тиазола являются перспективными полупроводниковыми материалами для различных электронных устройств. [1]

В данной работе был синтезирован новый тиазоло[5,4-d]тиазолсодержащий сопряженный полимер с помощью классических палладий-катализируемых реакций кросс-сочетания Сузуки (**P-Sz**) и Стилле (**P-St**), а также альтернативным способом - реакцией конденсации под воздействием микроволнового излучения (**P-C**) (Рисунок 1). Показано, что синтез альтернативным путем является простым и эффективным подходом к созданию новых полимеров с желаемыми оптоэлектронными и физико-химическими характеристиками. Полимер, полученный с помощью микроволнового излучения, в качестве зарядово-транспортного материала обеспечивает сопоставимые характеристики перовскитных солнечных батарей (Таблица 1).

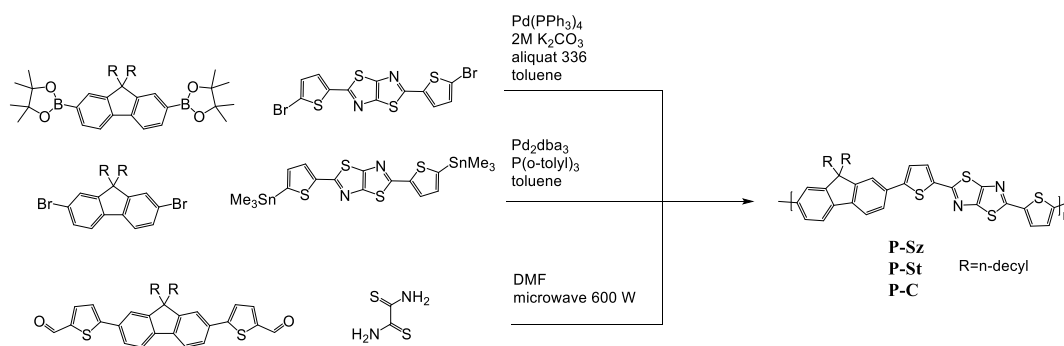


Рисунок 1. Синтез сопряженного полимера

Таблица 1. Фотоэлектрические характеристики перовскитных солнечных батарей

	V _{oc} , мВ	J _{sc} , мА см ⁻²	FF, %	PCE, %	μ _h , см ² В ⁻¹ с ⁻¹
PTAA	1020	22,6	74	16,6	3,28×10 ⁻⁵
P-Sz	1020	20,9	68	14,2	1,05×10 ⁻⁴
P-St	1060	20,5	65	13,8	6,33×10 ⁻⁵
P-C	1060	22,6	39	9,3	5,62×10 ⁻⁵

Работа выполнена при поддержке фондом РФФ (грант № 22-73-00029).

Литература

[1] S. L. Nikitenko, P. I. Proshin, I. E. Kuznetsov, S. V. Karpov, D.V. Anokhin, D. A. Ivanov, P. A. Troshin, A. V. Akkuratov, *Solar Energy*. **2022**, V. 232, 12-17.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ ХАЛЬКОГЕНСОДЕРЖАЩИХ АНАЛОГОВ ТИЕНОИЛТРИФТОРАЦЕТОНА

Максим А. Лутошкин^{*1,2}, **Илья В. Тайдаков**^{3,4}

1 Институт Химии и Химической Технологии СО РАН, г. Красноярск

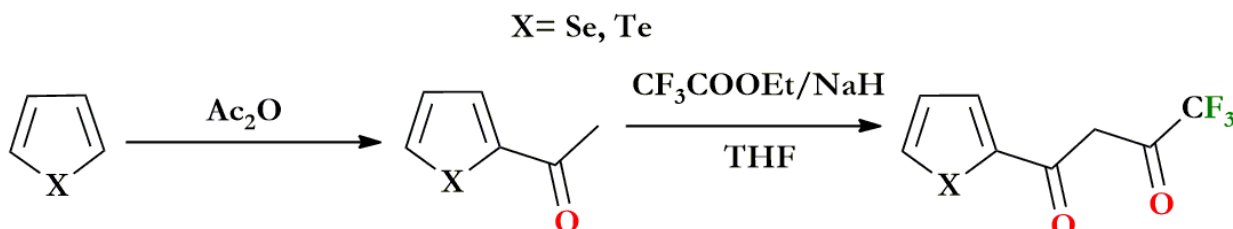
2 Красноярский государственный медицинский университет имени профессора

В. Ф. Войно-Ясенецкого; E-mail: maximsfu@yahoo.com

3 Физический институт имени П. Н. Лебедева РАН, г. Москва

4 Российский экономический университет имени Г. В. Плеханова, г. Москва

Селективное разделения и экстракция редкоземельных металлов (РЗМ) в водных растворах является одной из сложнейших задач прикладной химии. Один из лигандов способных селективно хелатировать трехвалентные ионы РЗМ является теноил-трифторацетон (ТТА), синтезированный в середине 40-ых годов прошлого века. Несмотря на доказанную эффективность, халькоген-замещенные аналоги этого лиганда до недавнего времени не были синтезированы. В данной работе мы описываем получение двух перфторированных дикетонов, аналогов ТТА в структуре которых вместо серы присутствуют селен и теллур (Схема 1).



Были изучены спектральные, кислотно-основные, кето-енольные и комплексообразующие свойства синтезированных лигандов. Получены константы устойчивости для монокомплексов РЗМ(III), и некоторых переходных металлов.

Литература:

- [1] Maxim A. Lutoshkin and Ilya V. Taydakov; A new Tellurium-bearing substituted β-diketone: Synthesis and properties; Polyhedron; Volume 237, 1 June 2023, 116395.
- [2] Maxim A. Lutoshkin and Ilya V. Taydakov; Selenoyl-trifluoroacetone: Synthesis, properties, and complexation ability towards trivalent rare-earth ions, Polyhedron, 2021, 207, 115383.

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

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

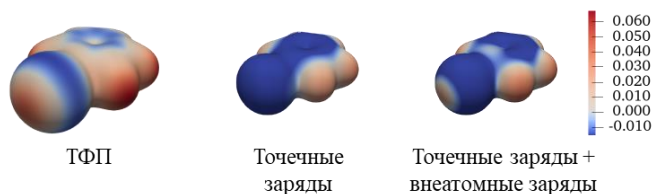
^а Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
Москва, Ленинский проспект, д. 47, 119991

^б Российский химико-технологический институт им. Д.И. Менделеева,
Москва, Мясницкая площадь, д. 9, 125047

^в Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, тер. Ленинские горы, д. 1, 119234

mezentsev.igor@gmail.com

Молекулярная механика применяется в биологии и науках о материалах для описания систем, состоящих из сотен и тысяч атомов [1,2]. Классическое рассмотрение электростатических взаимодействий на основе точечных зарядов, расположенных в центрах атомов, не всегда способно обеспечить адекватное описание электростатических взаимодействий [3]. Уточнить оценку позволяют внеатомные заряды, положение которых определяется на основании химической интуиции или исходя из квантовохимических данных.



В данной работе предлагается использовать для выбора положений внеатомных зарядов анализ топологии электронной плотности. Этот метод позволяет автоматизировать процесс выбора внеатомных зарядов, а также предоставляет физическое обоснование их положениям. Показано, что подобранные таким образом внеатомные заряды улучшают оценку энергий взаимодействий биологически релевантных взаимодействий и взаимодействий в галогенированных молекулах по сравнению с существующими силовыми полями.

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

Список литературы:

1. Chen Z.; Pei J.; Li R.; Xiao F. *Construction and Building Materials* **2018**, 189, 695.
2. Cisneros G.A.; Karttunen M.; Ren P.; Sagui C. *Chemical Reviews* **2014**, 114, 779.
3. Inakollu V.S.; Geerke D.P.; Rowley C.N.; Yu H. *COSB* **2020**, 61, 182.

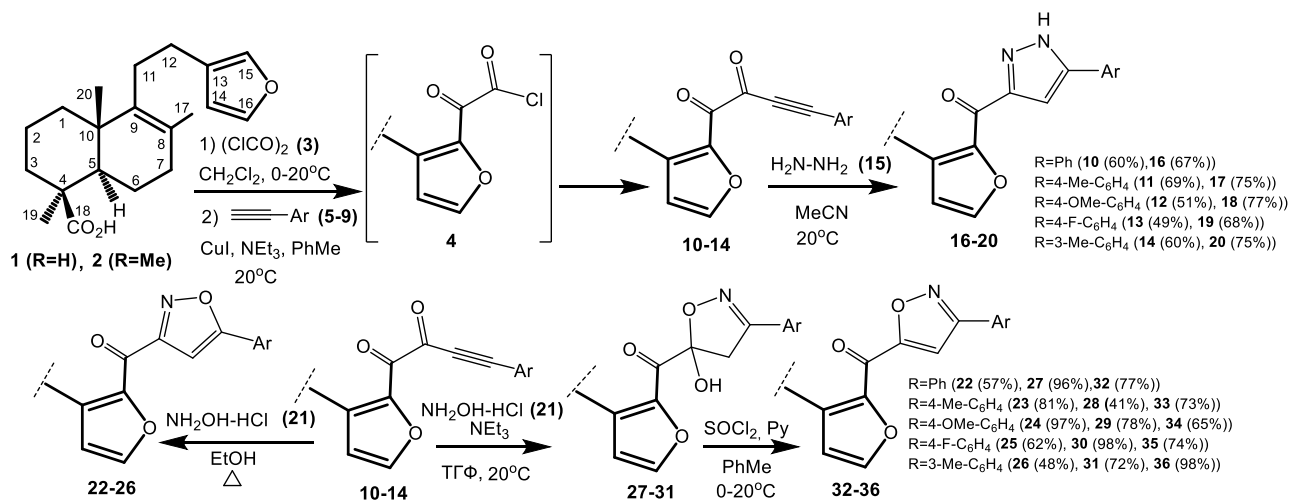
Модификация структуры метилового эфира фломизоиновой кислоты введением 16-(метанон)азольных фрагментов

М.Е. Миронов^{1,2}, Т.В. Рыбалова¹, Э.Э. Шульц¹

¹ НИОХ СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, д.9
² НГУ, 630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д.2

E-mail: mmironov@nioch.nsc.ru

Доступный растительный дитерпеноид фуранолабданового ряда фломизоиновая кислота **1** представляет интерес для изучения синтетических трансформаций с целью получения новых фармакологических агентов [1,2]. Предложен способ селективной модификации метилового эфира **2** по атому С(16) введением дополнительных метаноназольных фрагментов. Первоначальное ацилирование **2** оксалилхлоридом **3** селективно приводило к 16-2-хлор-2-оксоацетиллабдатрионату **4**, который далее использовался в кросс-сочетании Стефенса-Кастро с терминальными арилацетиленами **5-9** при катализе Cu(I) с образованием алкин-1,2-дионов **10-14**. Реакцией гетероциклизации **10-14** с гидразином **15** получены соответствующие 16-(5-арилпиразол-3-ил)метанонфуранодитерпеноиды **16-20**. Найдены условия региоселективного образования 16-(5-арилизоксазол-3-ил)- и 16-(5-гидрокси-3-арилизоксазолин-5-ил)метанонфуранолабданоидов **22-26** и **27-31**, соответственно, в результате реакции **10-14** с гидроксиламином **21**. Предложены условия дегидратации гидроксиизоксазолинов **27-31** с образованием изоксазолов **32-36**. Новые азол-дитерпеновые гибридные соединения проявили анальгетические и противоопухолевые свойства.



Литература

- [1] Mironov M.E. et al. // ChemistrySelect. 2016. V. 3. Pp. 1–9.
[2] Миронов М.Е. и др. // Изв. АН, Сер. хим. 2020. №. 3. С. 537-546.
Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 23-73-00077.

Производные адамантана, содержащие монотерпеновые фрагменты, как противовирусные агенты против SARS-CoV-2

**Е. Можайцев¹, Е. Мордвинова², В. Чиркова³, А. Зайковская², К. Пономарев¹, Е. Суслов¹,
О. Яровая¹, К. Волчо¹ и Н. Салахутдинов¹**

¹ Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, 630090,
Россия, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 9

² ФБУН ГНЦВБ «Вектор», 630559, Россия, р.п. Кольцово

³ Алтайский государственный университет, 656049, Россия, Барнаул, пр. Ленина, 61

E-mail: mozh@nioch.nsc.ru

Несмотря на то, что для COVID-19 отменен статус чрезвычайной ситуации в области общественного здравоохранения, уровень заболеваемости остается значительным. При этом, в настоящее время отсутствуют эффективные препараты для лечения COVID-19. Необходимо отметить, что среди соединений, активных по отношению к различным мишеням SARS-Cov-2, в литературе представлены примеры производных, содержащих терпеновый или адамантановый фрагменты [1,2].

Нами осуществлен синтез ряда мочевины, уретанов, а также семикарбазонов и их тиопроизводных, содержащих адамантановый и монотерпеновый фрагменты. Для этого первоначально были получены амины на основе монотерпеновых спиртов или карбонильных производных, которые далее вводили во взаимодействие с адамантансодержащими изоцианатами и изотиоцианатами. Также на основе монотерпеноидов были получены некоторые уретаны и тиоуретаны. Кроме того, на основе адамантансодержащих изоцианатов или изотиоцианатов были получены семи- и тиосемикарбазоны, содержащие монотерпеновые фрагменты.

Некоторые из полученных соединений проявили активность по отношению к SARS-Cov-2, а также псевдовирусным частицам, содержащим поверхностный белок коронавируса. Полученные соединения были протестированы на активность к системе S-белок – Ace2, а также к основной протеазе коронавируса 3CLpro, однако практически не проявили соответствующей активности.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 22-73-00340).

Литература

[1] Fischer, C. et al. Synlett, 2022, 33(5), 458–463.

[2] Yi, Y. et al. J. Adv. Res., 2022, 36, 201–210.

Синтез и фотофизические свойства тетракоординированных борных комплексов 1,3-дiazинил-2-нафтолов

А.И. Немытов¹, И.А. Утепова^{1,2}, Н.П. Бельская¹, А.К. Елтышев¹, О.Н. Чупахин^{1,2}

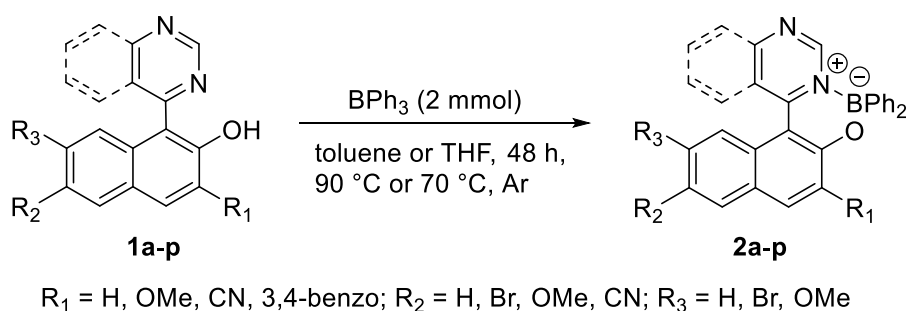
¹Уральский Федеральный Университет, 620002, Российская Федерация,
Екатеринбург, ул. Мира, 19

²Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения
Российской академии наук, 620108, Российская Федерация, Екатеринбург, ул. С.
Ковалевской, 22

e-mail: a.i.nemytov@urfu.ru

Люминесцентные борорганические соединения - класс люминофоров, интерес к которым связан с разнообразием областей их применения, а именно, в качестве лазерных красителей, биологических флуорозондов, флуоресцентных индикаторов, хемосенсоров, светоизлучающих и электрон-транспортных материалов. Одними из перспективных борных комплексов являются шестичленные 1,3,2-оксазаборинины, содержащие *N-B-O* фрагмент, благодаря их синтетической доступности, разнообразию структур лигандов, возможности последующей модификации заместителей.

В настоящем исследовании для образования тетракоординированных борорганических соединений были получены хелатирующие гетеробиарильные лиганды **1a-p**. Синтез комплексов **2a-p** был осуществлен в присутствии трифенилборана в инертной атмосфере в толуоле при 90 °С или в ТГФ при 70 °С.



Исследования фотофизических характеристик были проведены как в растворе (QY до 55% в хлороформе), так и в твердом состоянии (QY до 17%).

Работа была поддержана Российским научным фондом (грант № 22-13-00298)

Влияние глутатиона и муцина на процесс распада нитрозильного комплекса железа с 3,4-дихлортифенолилом *in vitro*

В.О. Новикова¹, О.В. Покидова¹ и Н.А. Санина^{1,2,3}

¹Федеральный исследовательский центр химической физики и медицинской химии Российской академии наук, 142432, Россия, Черноголовка, пр-т академика Семенова, д. 1
²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991, Россия, Москва, Ленинские горы, д. 1

³Научно-образовательный центр «Медицинская химия» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный областной педагогический университет», 141014, Россия, Мытищи, ул. Веры Волошиной, 24.

E-mail: veronika@icp.ac.ru

Нитрозильный комплекса железа (НКЖ) $[\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)_2(\text{NO})_4]$ с 3,4-дихлортифенолилом (комплекс 1) [1] является представителем класса экзогенных доноров NO, перспективных для лечения социально-значимых заболеваний (сердечно-сосудистых болезней, нейродегенеративных изменений и др.). Цель настоящей работы - исследование процесса распада комплекса 1 в модельных системах с глутатионом (GSH) и муцином (MUC), так как гем-/тиолсодержащие белки и низкомолекулярные тиолы являются депо NO *in vivo*.

Согласно данным УФ-спектроскопии при введении комплекса 1 в раствор GSH появляются полосы в районе 310 нм и на 360 нм, отсутствующие в исходном спектре и характерные для биядерных НКЖ с алифатическими лигандами. Исходный спектр системы MUC -комплекс 1 имеет полосу на 409 нм, отличную от максимума в буферном растворе, при этом не наблюдается смещения полос, как для спектра комплекса в буфере. Используя реакцию Грисса для определения концентрации нитритов, основных продуктов трансформации NO в водном аэробном растворе, было установлено, что при растворении комплекса 1 в присутствии GSH и без него уровень нитритов не отличается. В смеси с MUC нитритов накапливалось в 7 раз больше, но пролонгированной генерации NO не наблюдается.

Таким образом, показано, что GSH и MUC могут участвовать в трансформации комплекса 1, что приведет к изменению его свойств и NO-донорной активности.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-10049, <https://rscf.ru/project/22-73-10049/>

Литература

[1] O.V. Pokidova, V.O. Novikova, N.S. Emelyanova, et al. *Dalton Transactions*. **2023**, 52, 2641-2662

Синтез гидразидов и семикарбазонов на основе (+)-камфоры с фрагментами N-гетероциклов

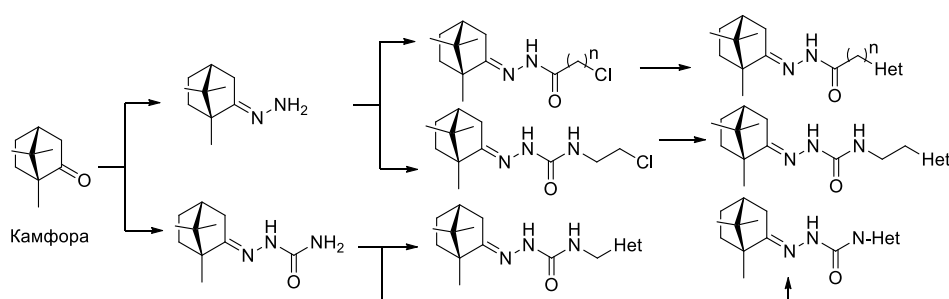
Орешко В.В.¹, Ковалёва К.С.¹, Яровая О.И.¹, Салахутдинов Н.Ф.¹

¹Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, 630090, Российская Федерация, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д.9.

E-mail: v.oreshko@g.nsu.ru

Разработка новых лекарственных агентов является актуальной задачей. Ранее в ЛФАВ НИОХ СО РАН были получены молекулы, включающие в свою структуру природный бициклический фрагмент, соединённый через сложноэфирную или амидную связь с линкером, и азотсодержащий гетероциклический блок [1]. Для них была обнаружена активность в отношении широкого круга вирусов.

В этой работе мы решили исследовать подобные соединения с гидразидным и семикарбазоновым фрагментами. Получение целевых гидразидов включало несколько этапов: из гидразона камфоры были получены хлорсодержащие гидразиды с различным числом метиленовых групп, которые вводились в реакции замещения с различными гетероциклами. Для получения целевых семикарбазонов из гидразона камфоры получили хлорэтилсемикарбазон, который вводился в реакции замещения. Для получения веществ с меньшим содержанием метиленовых групп в линкере использовали незамещённый семикарбазон камфоры, который вводился в реакции аминотормилирования и переаминирования.



Для части полученных веществ была исследована противовирусная активность в отношении вируса осповакцины на базе центра «Вектор». Было показано, что противовирусные свойства коррелируют с длиной линкера. Кроме этого, для ряда веществ была изучена активность в отношении вируса гриппа H1N1 на базе НИИ эпидемиологии и микробиологии им. Пастера.

Литература

[1] Sokolova A. S. et al. European Journal of Medicinal Chemistry. 2020, T. 207, C. 112726.

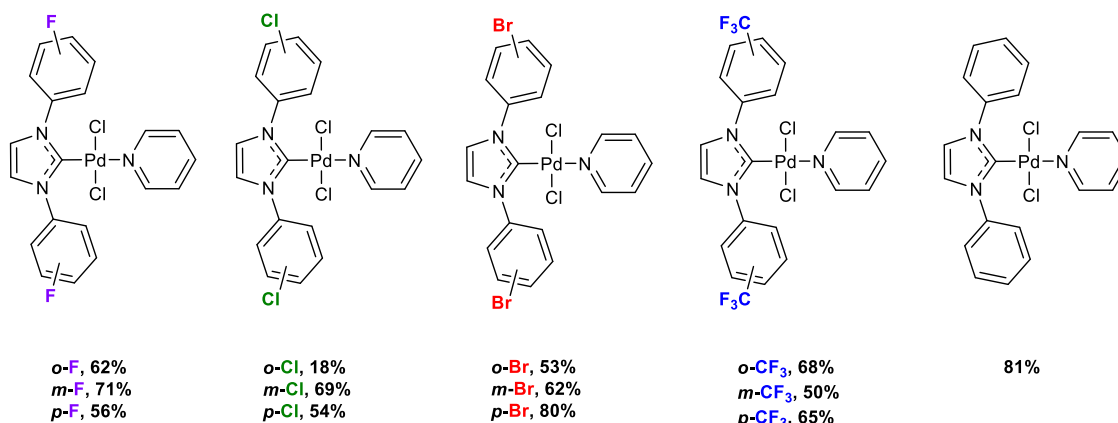
Синтез Pd/NHC комплексов с акцепторными заместителями и изучение их свойств

Р.О. Паньков,¹ Д.О. Прима¹, А.Ю. Костюкович¹, М.Е. Миняев¹ и В.П. Анаников¹

¹ Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, 119991, Россия, Москва, Ленинский проспект, 47

E-mail: rpankov@ioc.ac.ru

Исследования *N*-гетероциклических карбеновых (NHC) лигандов в катализе традиционно вели в области донорных и объёмных алкильных заместителей, оставляя практически без внимания комплексы с акцепторными заместителями. Ранее нами были исследованы Pd/NHC_F комплексы и показано, что введение фтора не оказывает сильного влияния на электронные и структурные свойства соединения. [1]



В данной работе изучали возможность получения и исследования Pd/NHC комплексов с такими заместителями, обладающими акцепторными свойствами, как F, Cl, Br, CF₃, введёнными отдельно в *-o*, *-m*, *-p* положения фенильного кольца лиганда. Проведено структурное и теоретическое исследование зависимости электронных и геометрических параметров Pd/NHC. Каталитическая активность всех соединения была оценена в реакции Мизороки-Хека. [2]

Литература

- [1]. D. Prima, R. Pankov, A. Kostyukovich, M. Minyaev, Y. Burykina and V. Ananikov, *Dalton Trans.* **2022**, 51, 9843-9856
[2]. R. Pankov, D. Prima, A. Kostyukovich, M. Minyaev and V. Ananikov, *Dalton Trans.* **2023**, 52, 4122-4135

Тиофен как перспективный заместитель в макроциклических комплексах для органической фотовольтаики

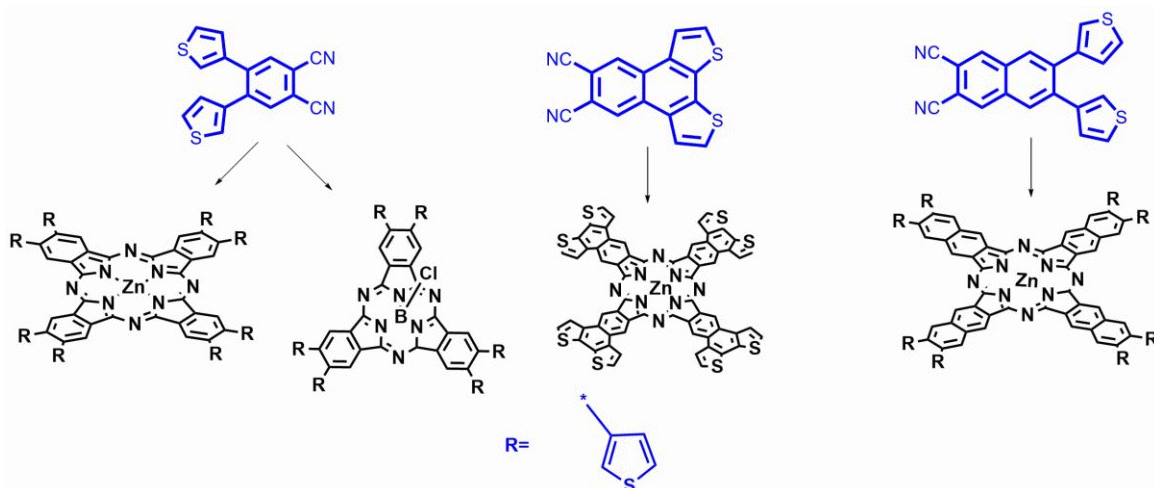
А. А. Петухова, Т. В. Дубинина

МГУ имени М.В. Ломоносова, 119234, Россия, Москва, Ленинские горы, 1ст.3
E-mail: arisha.petukhova@mail.ru

Введение тиофеновых фрагментов является актуальной задачей для органической фотовольтаики. Эти фрагменты являются электроноизбыточными, увеличивая донорные свойства общей π -системы. На основе тиофена разрабатываются различные материалы, которые активно используются в качестве фотоэлементов. Данные соединения обладают способностью к фотоотклику.

Цель работы заключалась в синтезе макрогетероциклических комплексов, содержащих тиофеновые фрагменты. Фталоцианины и их аналоги получают по реакции темплатной циклизации из соответствующих динитрилов. Для получения 4,5-ди(3-тиенил)фталоцианина 4,5-дибромфталоцианин ввели в реакцию крос-сочетания Сузуки с 3-тиенил борной кислотой. Полученный замещенный фталоцианин подвергся фотохимической сшивке в нафто[2,1-b:3,4-b']дитиофен-7,8-дикарбонитрил. На их основе были получены металлокомплексы, в качестве центрального иона были выбраны Zn, Mg, Co, Ni. Помимо металлокомплексов был осуществлен темплатный синтез с неметаллом - В. Продуктом реакции стал трипиррольный макроцикл - суфталоцианин, где в качестве аксиального лиганда выступал хлор.

Для исследования оптических свойств было решено получить комплекс с расширенной π -системой - нафталоцианин. Показано, что при переходе от менее к более протяженной ароматической системе наблюдается батохромный сдвиг максимума поглощения: субфталоцианин < фталоцианин < бензодитиофен аннелированный фталоцианин < нафталоцианин.



Синтез и изучение новых конъюгатов биспидина с монотерпенами и аминокислотами в качестве лигандов каталитического этилирования

**К. Пономарев¹, Е. Можайцев¹, Н. Ли-Жуланов¹, А. Охина^{1, 2}, А. Нефёдов¹, А. Рогачев¹,
Е. Суслов¹, А. Далингер³, С. Вацадзе³, К. Волчо¹, Н. Салахутдинов¹**

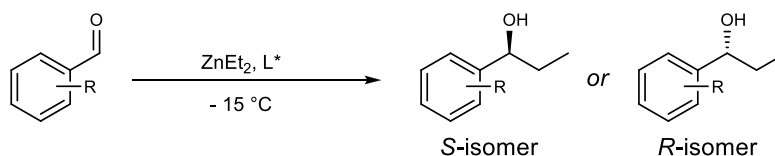
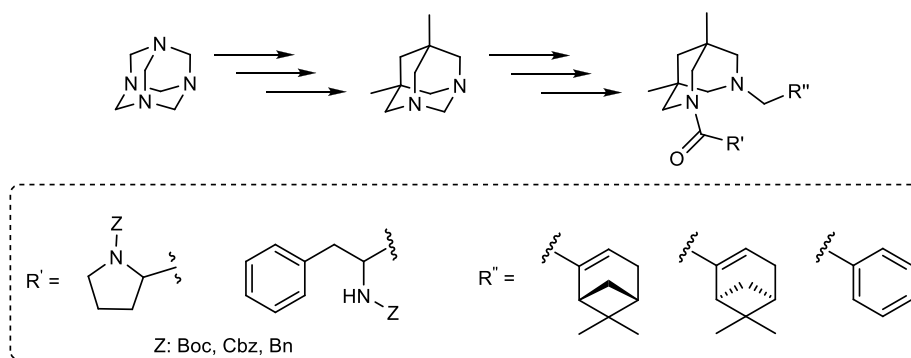
¹ Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, 630090,
Российская Федерация, г. Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, д.9

² Новосибирский государственный университет, 630090, Российская Федерация,
г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

³ Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, 119991, Российская
Федерация, г. Москва, Ленинские горы, МГУ, 1-3

E-mail: ponomarev@nioch.nsc.ru

Впервые получены и изучены в роли лигандов металлокомплексных катализаторов в реакциях этилирования бензальдегидов производные биспидинов, содержащие в качестве источников хиральности аминокислотный и терпеновый заместители.



Использование полученных биспидинов в модельной реакции взаимодействия диэтилцинка с бензальдегидами привело к образованию соответствующих 1-арилпропан-1-олов. Варьированием структуры лигандов и субстрата удалось получить продукты реакции с энантиомерным избытком до 24%.

Синтез, оценка цитотоксичности и противовирусной активности в отношении вируса осповакцины 3-(имидазол-2-ил)хинолин-2-онов.

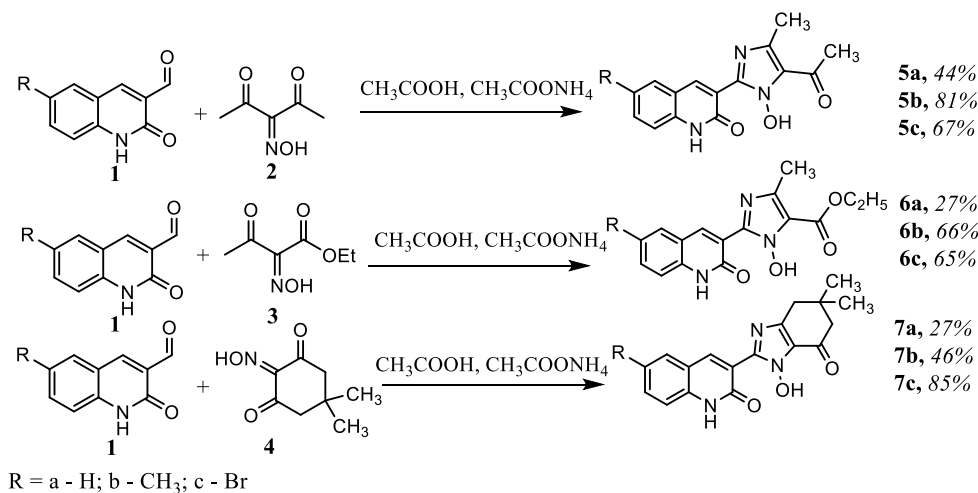
**А.С. Пронкина¹, О.А. Серова², Н.И. Бормотов², Л.Н. Шишкина², В.С. Мирошников¹,
В.П. Перевалов¹ и П.А.Никитина¹.**

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047 Россия,
Москва, Миусская пл., 9

²Государственный научный центр вирусологии и биотехнологии «Вектор», 630559, Россия,
Новосибирская обл., р.п. Кольцово

E-mail: ann.pronkina@mail.ru

В современном мире через 40 лет после искоренения натуральной оспы родственные ей зоонозные ортопоксвирусные инфекции продолжают представлять угрозу для здоровья человека [1,2], по данной причине необходимость разработки противооспенных химических препаратов остается актуальной. На основании ранее полученных данных в работах [3,4] были синтезированы производные 3-(имидазол-2-ил)хинолин-2-она **5-7**.



Полученные 3-(имидазол-2-ил)хинолин-2-оны **5-7** были полностью охарактеризованы комплексом современных физико-химических методов анализа и исследованы на наличие активности в отношении вируса осповакцины в культуре клеток Vero. Было выяснено, что все соединения не цитотоксичны, проявляют умеренную вирусингибирующую активность, наиболее перспективными оказались соединения **7 а-с**.

Литература

- [1] Meyer H, Ehmann, R., Smith, G.L. Smallpox in the Post-Eradication Era // *Viruses*. 2020. Vol.12. 138.
- [2] Silva N.I.O., de Oliveira J.S., Kroon E.G., Trindade G.d.S, Drumond B.P. Here, There, and Everywhere: The Wide Host Range and Geographic Distribution of Zoonotic Orthopoxviruses // *Viruses*. 2021. Vol. 13. 43.
- [3] Никитина П.А., Бормотов Н.И., Шишкина Л.Н., Тихонов А.Я., Перевалов В.П. Синтез и противовирусная активность в отношении вируса осповакцины 1-гидрокси-2-(2-гидроксифенил)имидазолов // *Изв. АН. Сер. хим.* 2019. №3. С. 634-637.
- [4] P.A. Nikitina, E.I. Basanova, E.B. Nikolaenkova, I.A. Os'kina, O.A. Serova, N.I. Bormotov, L.N. Shishkina, V.P. Perevalov, A.Ya. Tikhonov. Synthesis of esters and amides of 2-aryl-1-hydroxy-4-methyl-1H-imidazole-5-carboxylic acids and study of their antiviral activity against orthopoxviruses// *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. Vol. 79. 2023. 129080.

Синтез ацетиленовых производных гармина и триазолов на их основе

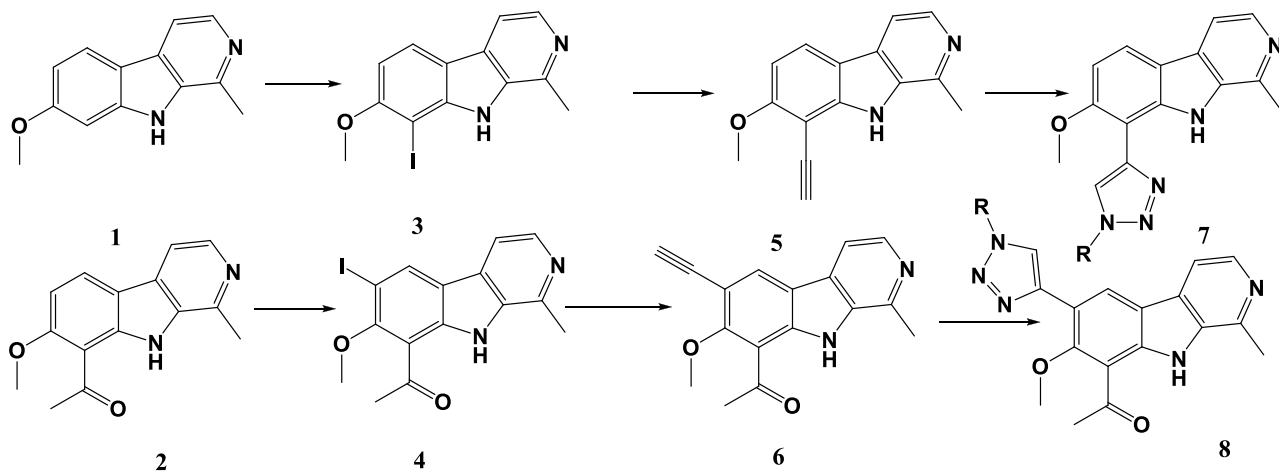
В.А.Савельев¹, А.Аманжан², С.М.Адекенов², Э.Э. Шульц¹

¹Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, 630090,
Российская Федерация, г. Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 9

²АО «Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия»,
100009, Республика Казахстан, г. Караганда, ул. М. Газалиева, 4

E-mail: vicsav@nioch.nsc.ru

Бета-карболиновый алкалоид гармин впервые выделен из растения гармалы (*Reganium harmala*), произрастающего в Казахстане. Он проявляет свойства ингибитора МАО и стимулятора центральной нервной системы [1], но обладает нежелательными побочными эффектами. С целью поиска новых производных гармина, сохраняющих его полезные свойства с одновременным уменьшением побочного действия мы провели химическую модификацию гармина **1** и его 8-ацетилпроизводного [2] **2**. Были разработаны условия селективного моноиодирования с получением соединений **3** и **4** с высоким выходом (~90%). Реакцией кросс-сочетания иодпроизводных **3** и **4** с триметилсилилацетиленом с последующим десилилированием впервые в ряду гармина были получены терминальные этинилпроизводные **5** и **6**. Медь-катализируемой реакцией 1,3-диполярного циклоприсоединения алкинов **5** и **6** с замещенными азидами синтезированы 1,4-дизамещенные триазолы **7**, **8**, содержащие фрагмент бета-карболинового алкалоида гармина.



Литература

1. С.М.Адекенов, Р.М.Салимов ...Г.И. Ковалев. Эксп. и клин. фармакология. 2020. №3. С. 21.
- 2.С.М.Адекенов... Э.Э. Шульц. ХГС. 2019. Т. 55. С. 135

Синтез и фотореакции диарилэтенов со сложноэфирной группой при реакционном атоме углерода

Е.С. Сергеева,^{1,2} И.А. Ушаков,² и А.Г. Львов^{1,2}

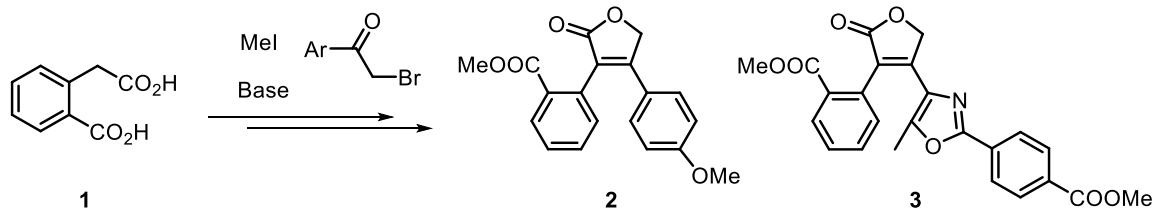
¹Иркутский национальный технический исследовательский университет, 664074, Россия, Иркутск, Лермонтова, 83

²Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, 664033, Россия, Иркутск, Фаворского, 1

E-mail: avrllvgn2003@gmail.com

Диарилэтены (ДАЭ) вступают в разнообразные необратимые превращения под действием света, образуя, в частности, производные фенантрена¹ и нафталина². На направление и эффективность фотохимических реакций ДАЭ влияет множество факторов, в том числе природа заместителей при реакционных атомах углерода^{3,4}. В нашей работе поставлена задача впервые исследовать свойства ДАЭ, содержащих сложноэфирную группу в одном из этих положений.

В качестве исходного соединения для получения целевых ДАЭ была использована гомофталевая кислота **1**, из которой были получены целевые соединения **2** и **3**. Оптимизация условий алкилирования **1** позволила получить **2** и **3** с приемлемыми выходами (30-40%).



В докладе будет обсуждаться влияние сложноэфирной группы (CO₂Me) на строение и фотохимические превращения соответствующих ДАЭ.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 21-13-00391).

Литература

- [1] K. B. Jørgensen, *Molecules*. **2010**, *15*, 4334-4358
- [2] A.G. Lvov, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 8749-8759
- [3] K. Morimitsu, S. Kobatake, Sh. Nakamura, and M. Irie, *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 858-859
- [4] V. Valderrey, A. Bonasera, S. Fredrich, and S. Hecht, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1914-1918

Синтез (22*R*,25*R*)-3β,5α-дигидрокси-6-иминоксиметил-(1,2,3-триазол-1*H*-4-ил)спиростанов

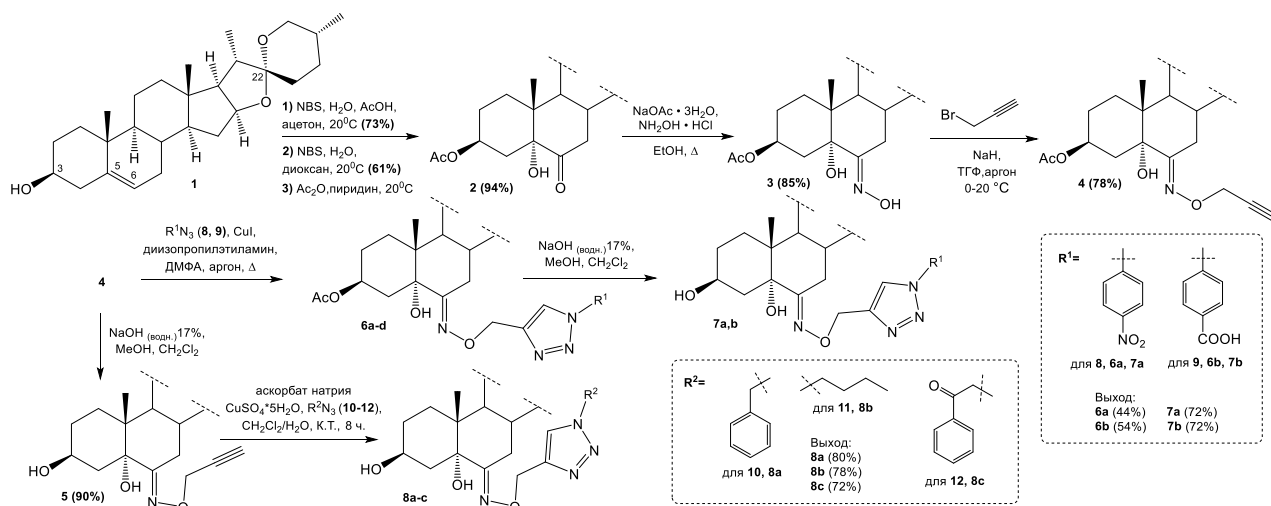
Е.М. Шинкаренко^{1,2}, М.Е. Миронов^{1,2}, Э.Э. Шульц²

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

²ФГБУ НИОХ СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр-т ак. Ларентьева, 9

E-mail: eshink@nioch.nsc.ru

Ранее было показано, что введение дополнительных кислород- и азотсодержащих заместителей по атомам С(5) и С(6) структуры доступного растительного стероида спиростанового ряда диосгенина **1** приводит к значительному увеличению противоопухолевых свойств [1]. В настоящей работе осуществлены окислительные трансформации **1** с получением кетона **2** и последующим получением стероидного оксима **3**. Алкилирования оксима **3** бромистым пропаргилом в присутствии NaH протекало регио- и стереоселективно с образованием терминального ацетилена **4**, реакция 1,3-диполярного азид-алкинного циклоприсоединения которого с ароматическими азидами **8**, **9** приводила к образованию 1,2,3-триазолов **6a,b**, гидролиз которых привёл к соединениям **7a,b**. Для получения (22*R*,25*R*)-3β,5α-дигидрокси-6-иминоксиметил-(1,2,3-триазол-1*H*-4-ил)спиростанов **8a-c** с алкил-азидами **10-12** соединение **4** подвергали гидролизу до О-пропаргилоксима **5**, который вводили в реакцию 1,3-диполярного азид-алкинного циклоприсоединения.



Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 23-73-00077

[1] М.Е. Mironov.[и др.]// Steroids, V. 190, 109133, 2023.

π -Расширенные порфирины – катализаторы фотоокисления сульфидов

Е.С. Шремзер^{1,2}, Д.А. Поливановская¹, и К.П. Бирин¹

¹ИФХЭ РАН, 119071, Россия, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4

²НИУ ВШЭ, 101000, Россия, Москва, ул. Мясницкая, д. 20

E-mail: esshremzer@edu.hse.ru

Порфирины интенсивно изучаются в качестве фотокатализаторов различных органических реакций из-за их способности к переносу энергии и электронов при фотовозбуждении [1]. Недавно в нашей лаборатории была обнаружена высокая каталитическая активность пиразинопорфиринов в фотоокислении органических сульфидов [2]. В связи с этим предполагалось, что дальнейшее расширение ароматической системы позволит повысить каталитическую активность данных фотосенсибилизаторов.

Для этого была получена серия π -расширенных пиразинопорфиринов **Ni-3 – Ni-7** с использованием подхода, заключающегося в конденсации 2,3-диаминопорфирина **Ni-2** с ароматическими карбонильными соединениями (Схема 1) [2]. Для изучения каталитических свойств **Ni-3 – Ni-7** были превращены в соответствующие свободные основания **2H-3 – 2H-7**.

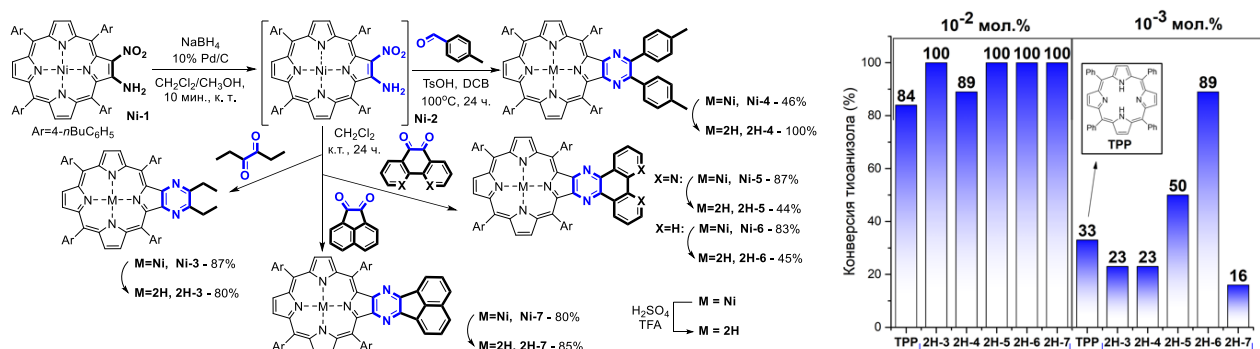


Схема 1. Синтез пиразинопорфиринов (слева) и результаты фотоокисления (справа).

В реакции окисления тиоанизола полученные π -расширенные порфирины **2H-3 – 2H-7** при загрузке 10⁻² мол.% практически во всех случаях способны обеспечить полную конверсию субстрата и высокую селективность (до 99%) за 16 часов (TON до 10000) (Схема 1). Введение фосфорильных групп (-P(O)(OEt)₂) на периферию пиразинопорфирина **2H-6** позволило повысить его фотостабильность и добиться полной конверсии тиоанизола уже при загрузке 10⁻³ мол.%. Это также открывает перспективы для дальнейшего получения новых гибридных материалов для фотокатализа на основе π -расширенных порфиринов.

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

Литература

- [1] R. Costa e Silva, L. Oliveira da Silva, A. de Andrade Bartolomeu, T. J. Brocksom and K. T. de Oliveira, Beilstein J. Org. Chem., **2020**, 16, 917–955.
- [2] D. Polivanovskaia, I. Abdulaeva, K. Birin, Y. Gorbunova and A. Tsivadze, J. Catal. **2022**, 413, 342-352

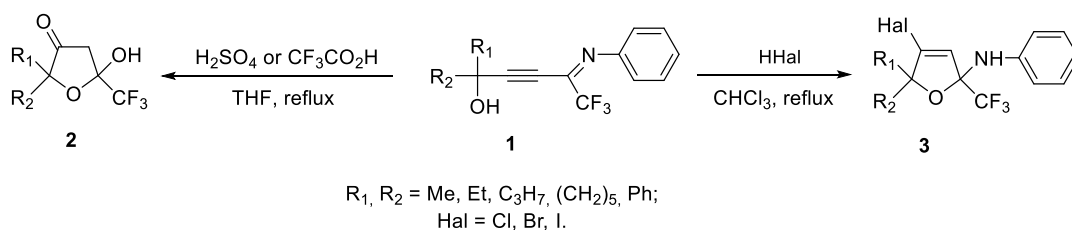
Изучение особенностей взаимодействия CF₃-аминопропаргиловых спиртов с кислотами

Р.С. Шульгин¹, А.А. Мордвинцев², О.А. Шемякина¹

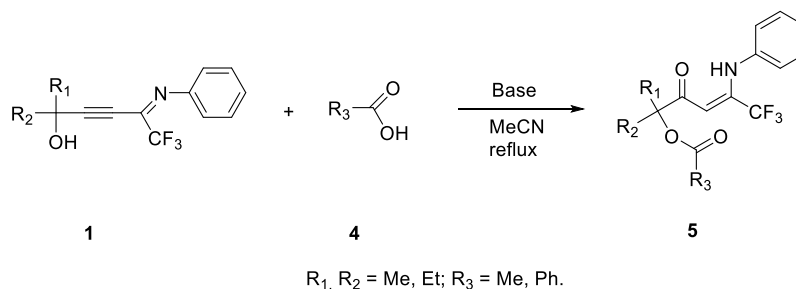
¹Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского, 664033, Россия, Иркутск, Фаворского, 1;

²Иркутский национальный исследовательский технический университет, 664074, Иркутск, Лермонтова, 83;
e-mail: shulgin@iriioch.irk.ru

Большой интерес к трифторметилированным молекулам связан с их физическими, химическими и биологическими свойствами. Это стимулирует интенсивные исследования в разработке методов введения CF₃-группы в структуры различных молекул. В частности, CF₃-алкинилимины демонстрируют высокий потенциал для синтеза различных трифторметилированных соединений, в том числе карбо- и гетероциклов [1-4]. В настоящей работе было изучено взаимодействие CF₃-аминопропаргиловых спиртов с кислотами. Нами установлено, что под действием H₂SO₄ и CF₃CO₂H CF₃-аминопропаргиловые спирты **1** превращаются в 3(2*H*)-CF₃-дигидрофураноны **2**. Взаимодействие с галогеноводородными кислотами (HCl, HBr и HI) приводит к гидрогалогенированию CF₃-аминопропаргиловых спиртов **1** с образованием соответствующих 4-галоген-2,5-дигидрофуранов **3**:



Также обнаружено, что при взаимодействии CF₃-аминопропаргиловых спиртов **1** с органическими кислотами **4** в присутствии основания образуются кетоэфир **5**:



Литература

- [1] C. Sheng, Z. Ling, T. Ahmad, F. Xie, W. Zhang, *Chem. Eur. J.*, **2022**, 28, e202200128.
- [2] Y. Li, J. Zhu, L. Zhang, Y. Wu, Y. Gong, *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19, 8294.
- [3] Y. Li, L. Zhang, L. Zhang, Y. Wu, Y. Gong, *Org. Biomol. Chem.*, **2013**, 11, 7267.
- [4] D. Zheng, T. Liu, X. Liu, X. Fan, J. Wu, *J. Org. Chem.*, **2016**, 81, 9428.

Функционализация С-Н связи с введением пероксидного фрагмента в условиях неразделенной электрохимической ячейки

К.В. Скокова^{1,2}, О.В. Битюков¹, В.А. Виль^{1,2}, А.О. Терентьев¹

¹Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, д. 47

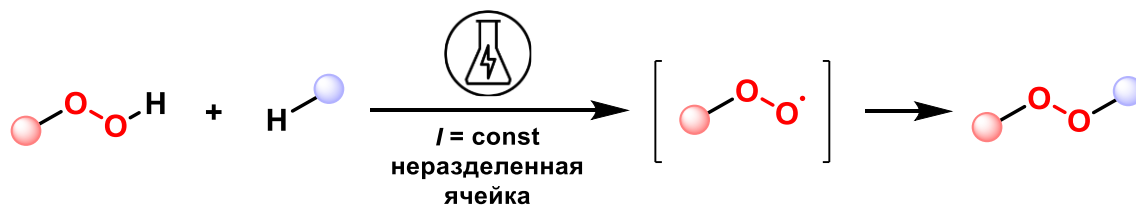
²Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии,
143050, Московская область, Одинцовский район, р.п. Большие Вяземы, ул. Институт, вл. 5

E-mail: kskokova@ioc.ac.ru

Несмотря на низкую стабильность соединений с О-О связью, они нашли широкое применение в органическом синтезе и промышленной химии. За последние десятилетия было открыто множество классов стабильных органических пероксидов, что расширило область их применения в качестве действующих веществ в лекарственных препаратах.

Один из классических подходов к синтезу органических пероксидов основан на введении пероксидного фрагмента в исходные субстраты. Это достигается за счет генерации ROO· радикалов из гидропероксидов под действием внешних химических окислителей, таких как соли металлов переменной валентности или иод и его соединения. Фундаментальная научная задача в данном направлении – осуществление процесса пероксидирования без использования вышеописанных окислительных систем, например, под действием электрического тока или видимого света. Главной идеей настоящего исследования является использование электрического тока в качестве окислителя для проведения процессов пероксидирования.

В данной работе продемонстрирован необычный пример электрохимического пероксидирования в неразделенной электрохимической ячейке. Образующиеся в результате реакции органические пероксиды стабильны в присутствии катода в условиях неразделенной электрохимической ячейки.



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

Фотофизика люминесцентных гелиценов

В. Таможникова^{1,2} Е. Глебов^{2,1} и В. Ширинян³

¹Новосибирский государственный университет, 630090, Россия, Новосибирск, ул. Пирогова,
2

²Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, 630090, Россия,
Новосибирск, ул. Институтская, -3

³Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119991, Россия, Москва,
Ленинский пр. 47

E-mail: v.tamozhnikova@g.nsu.ru

В институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН синтезированы люминесцентные гелицены (рис.1), обладающие высокими квантовыми выходами люминесценции, очень высокой фотохимической стабильностью и резкой зависимостью поглощения и люминесцентных характеристик от кислотности среды (рис. 2). Соединения представляются перспективными в качестве лазерных сред и сенсоров на кислоты.

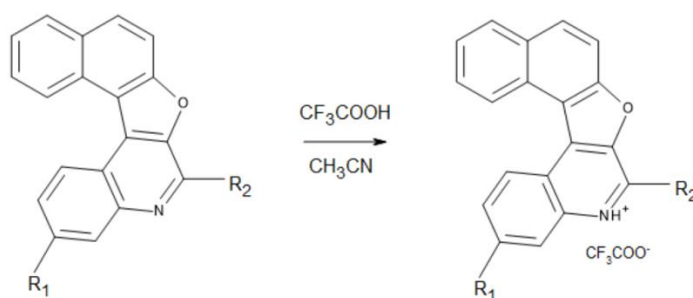


Рисунок 1. Люминесцентные гелицены. R₁ = Br, OMe. R₂ = MeOPh, Me, Ph, CF₃Ph.

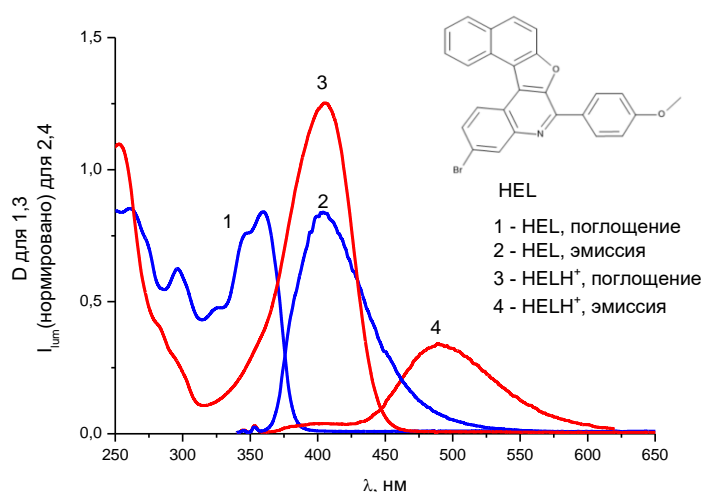


Рисунок 2. Поглощение и люминесценция нейтральной и кислотной форм гелицена HEL

Синтез и антирадикальные свойства новых пространственно-экранированных полифенолов

А. Тараканова¹, Н. Хамалетдинова¹, М. Арсеньев¹, С. Чесноков¹

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт Металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Российская Федерация, г. Нижний Новгород, 603137, ул. Тропинина, 49.

E-mail: anasta5ia.tar@yandex.ru

Среди существующих веществ, способных блокировать реакции свободно-радикального окисления и ингибировать радикальную полимеризацию, полифенолы играют ведущую роль за счет нескольких гидроксильных групп в их структуре. Поиск новых соединений, обладающих антирадикальной активностью, наряду с разработкой доступных и экспрессных методов определения их эффективности, в настоящее время является одной из актуальных задач современной медицины, косметологии, пищевой промышленности.

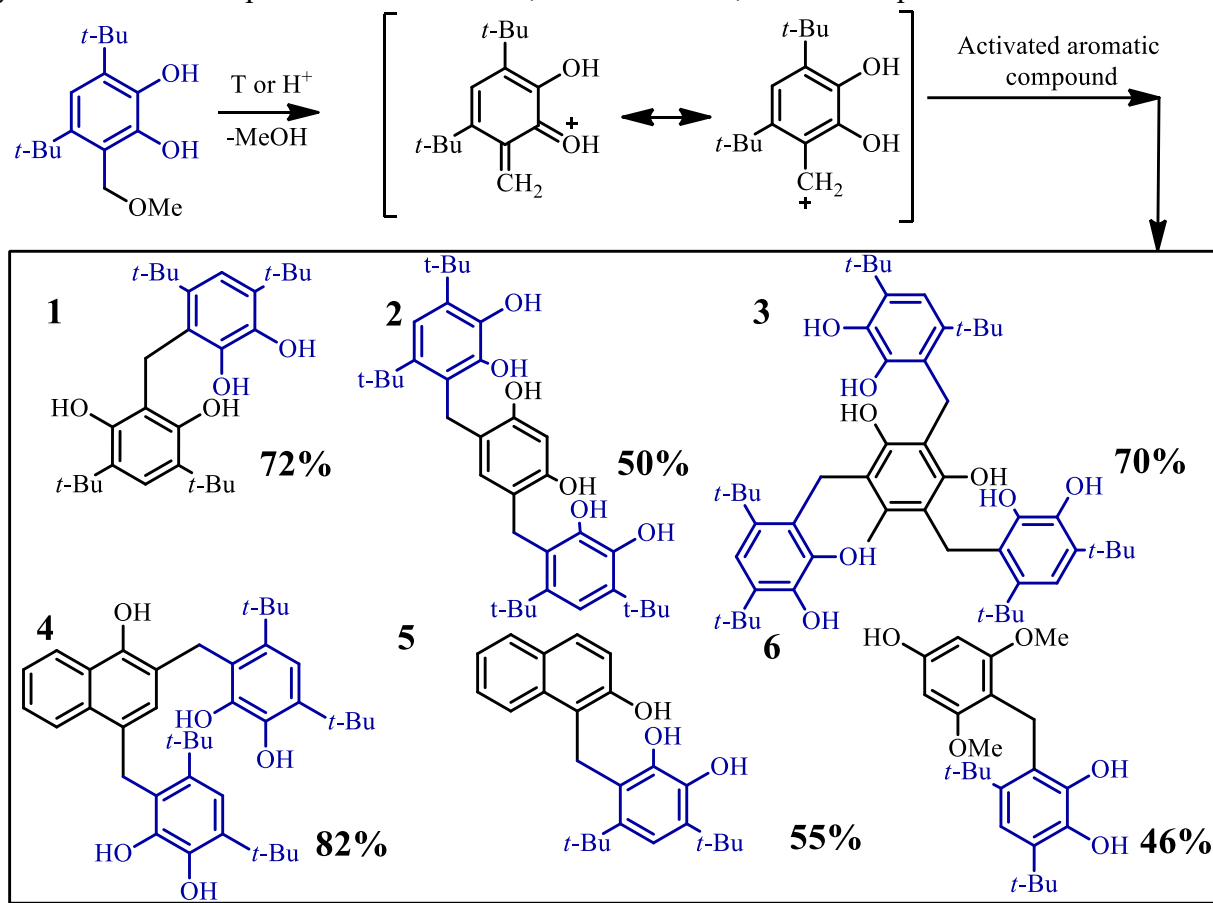


Схема 1

В ходе работы были получены сверхзатрудненные полифенолы, введением в ароматические активированные соединения (резорцин, орцин, 4,6-ди-трет-бутилбензол-1,3-диол и др.) от одного до трех структурных фрагментов 3,5-ди-трет-бутил-6-метилметоксипирокатехина за счет генерируемых из катехолэфира реакционноспособных электрофильных охинонметидных частиц, встраивающихся в бензольное кольцо (схема 1). Для полученных соединений была исследована антирадикальная активность по отношению к свободному радикалу 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилу (DPPH•).

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект 19-73-10173-П).

Ингибирующее действие монотерпен-кумариновых конъюгатов, соединенных гетероциклическим линкером, в отношении фермента репарации ДНК тирозил-ДНК фосфодиэстеразы 1 (TDP1)

Д.О. Цыпышев¹, Т.Е. Корниенко², Т.М. Хоменко¹, А.Л. Захаренко², К.П. Волчо¹, Н.Ф. Салахутдинов¹, О.И. Лаврик²

¹ Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской Академии Наук, 630090, Российская Федерация, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, д. 9, benzol@nioch.nsc.ru

² Институт химической биологии и фундаментальной медицины Сибирского отделения Российской Академии Наук, 630090, Российская Федерация, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, д. 8, niboch@niboch.nsc.ru

E-mail: tsyпыshev@nioch.nsc.ru

Ингибирование ферментов репарации ДНК представляет собой современный подход к повышению эффективности терапии рака [1]. Тирозил-ДНК фосфодиэстераза 1 (TDP1) – один из ключевых ферментов репарации ДНК у человека и потенциальная мишень для ингибирования, благодаря способности устранять повреждения ДНК, вызванные ингибиторами TOP1, клинически важными противоопухолевыми лекарствами [2]. Разработка ингибиторов TDP1 часто основывается на природных соединениях [3].

Кумарины, как природные, так и синтетические, обладают широким спектром биологической активности [4,5]. В последнее время было обнаружено множество производных кумарина с высокой противораковой активностью [6,7], включая 7-гидроксикумарины с терпеновыми фрагментами [8].

Мы провели синтез библиотеки конъюгатов монотерпен-кумарин, связанных через различные гетероциклические линкеры, и исследовали их эффективность как средства синергии в терапии рака. Установлено, что синтезированные конъюгаты способны ингибировать TDP1 при низких микромолярных концентрациях и проявляют синергетический эффект, усиливая токсичность противоракового препарата топотекана. Полученные данные подтверждают потенциал поиска новых ингибиторов TDP1 среди таких конъюгатов.

Литература

- [1] Jain, P.G.; Patel, B.D. Eur. J. Med. Chem. 2019, 165, 198–215.
 - [2] Kawale, A.S.; Povirk, L.F. Nucleic Acids Res. 2018, 46, 520–537.
 - [3] Khomenko, T.M.; Zakharenko, A.L.; Chepanova, A.A.; Ilna, E.S. et al. Int. J. Mol. Sci. 2020, 21, 126.
 - [4] Stefanachi, A.; Leonetti, F.; Pisani, L.; Catto, M.; Carotti, A. Molecules. 2018, 23, 250.
 - [5] Schneider, P.; Schneider, G. Angew. Chem. Int. Ed. 2017, 56, 7971–7974.
 - [6] Zhang, L.; Xu, Z. Eur. J. Med. Chem. 2019, 181, 111587.
 - [7] Goud, N.S.; Pooladanda, V.; Mahammad, G.S.; Jakkula, P. et al. Biol. Drug Des. 2019, 94, 1919–1929.
 - [8] Fiorito, S.; Ianni, F.; Preziuso, F.; Epifano, F.; Scotti, L.; Bucciarelli, T.; Genovese, S. Molecules. 2019, 24, 1963.
- Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 19-13-00040.

Механизм фотодегradации фторхинолонового антибиотика ципрофлоксацина в водных растворах под воздействием УФ излучения

Ю. Тютерева^{1,2} О. Снытникова^{1,3} Р. Федунов^{1,2} И. Поздняков^{1,2}

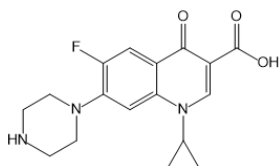
¹ Новосибирский государственный университет, 630090, Российская Федерация,
Новосибирск, Пирогова, 2

² Институт химической кинетики и горения им. Воеводского СО РАН, 630090, Российская
Федерация, Новосибирск, Институтская, 3

³ Международный томографический центр СО РАН, 630090, Российская Федерация,
Новосибирск, Институтская, 3а

E-mail: Y57z@mail.ru

Ципрофлоксацин (CIP) – типичный фторхинолоновый антибиотик, широко применяемый не только в сельском хозяйстве, но и в медицине и ветеринарии. Попадание антибиотиков в окружающую среду может привести к эволюции новых генов и бактерий, устойчивых к антибиотикам, создавая огромную проблему для общественного здравоохранения и природных экосистем. Сообщалось, что CIP обнаруживается в водных экосистемах, включая сточные воды, реки, подземные воды, а также питьевую воду. Благодаря стабильной химической структуре, CIP плохо поддается биологическому разложению.



В работе определен механизм фотохимического разложения CIP методами стационарного (эксимерная лампа XeCl, 308 нм) и импульсного (Nd:YAG лазер, 355 нм) фотолиза в сочетании с масс-спектрометрией и ВЭЖХ. Полученные экспериментальные результаты подтверждены квантовохимическими вычислениями.

В ходе работы были получены данные о квантовых выходах для цвиттерионной и анионной форм CIP, показано, что квантовый выход фотолиза зависит от формы вещества и наличия кислорода в растворе, но не зависит от длины волны возбуждения. Это, а также данные импульсных экспериментов в сочетании с квантовохимическими расчетами, указывает на то, что основной активный интермедиат – триплетное состояние соединения. Получены данные об основных продуктах фотолиза, показано, что при удалении кислорода меняется не только соотношение и скорость гибели/накопления продуктов, но и их состав. На основании совокупности полученных данных представлен детальный механизм фотодегradации CIP. Полученная информация важна для понимания механизма и эффективности фотодегradации фторхинолоновых антибиотиков под действием УФ облучения в процессах водоочистки и под действием солнечного света в природных водах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 21 -43-00004).

Синтез производных 2,2,5,5-тетраэтил-3,4-бис-(гидроксиметил)- пирролидин-1-оксида

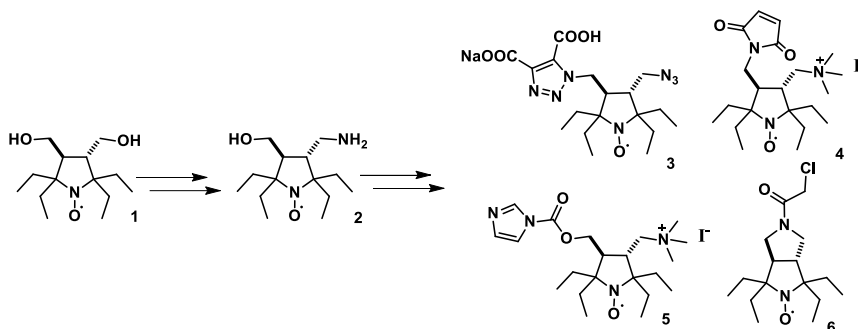
Усатов М.С.^{1,2}, Добрынин С.А.², Кирилук И.А.²

¹Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, 630090,
Россия, г.Новосибирск, ул. Пирогова 1

²Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова 630090, Россия,
г.Новосибирск, пр-кт Академика Лаврентьева 9

E-mail: musatov@nioch.nsc.ru

Нитроксильные радикалы (НР) – класс стабильных органических радикалов, которые получили свою известность благодаря активному использованию в качестве спиновых меток или зондов для решения задач в области структурной биологии и биомедицины с использованием методов радиоспектроскопии [1]. Остается интересной и актуальной задача по проведению экспериментов внутри живых систем, однако классические объекты, созданные на основе ТЕМПО и ПРОКСИЛ не подходят для исследований внутри живых клеток из-за низкой устойчивости к действию антиоксидантов [2]. Поэтому был создан тетраэтилзамещенный радикал **1**, являющийся одним из самых устойчивых к восстановлению антиоксидантами, на текущий момент, однако, в силу его новизны, на его основе не было создано практически полезных соединений для использования в исследовательских работах [3]. В представленной работе тетраэтилзамещенный радикал **1** был промодифицирован по гидроксиметильным фрагментам, в результате чего были получены практически полезные производные с азидной, малеимидной, карбоимидазольной хлорацетамидной группами **3, 4, 5, 6** соответственно.



Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-13-00178

Литература

- [1] Babaylova E. S. et al. //Organic & biomolecular chemistry. – 2014. – V. 12. – N. 19. – P. 3129-3136.
[2] Jagtap A. P. et al. //Free Radical Res. – 2015. – V. 49. – N. 1. – P. 78-85
[3] Dobrynin S. A. et al. //The Journal of organic chemistry. – 2018. – T. 83. – №. 10. – С. 5392-5397.

Катализируемый g-C₃N₄ фотохимический синтез фторалкилированных гем-дифторалкенов

А.О. Устюжанин¹, А.А. Шарыгин², С.А. Павельев¹, Г.И. Никишин¹, А.О. Терентьев¹

¹ Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119991, Россия, Москва, Ленинский проспект, 47

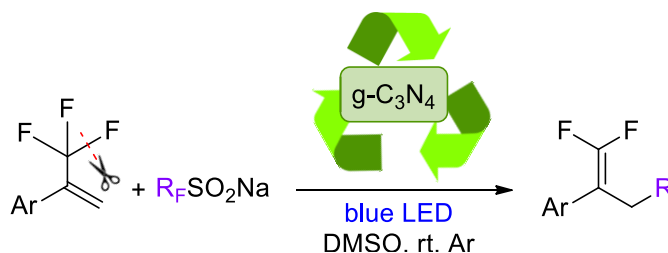
² Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, 119991, Россия, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

E-mail: al.ust7@yandex.ru

Одной из привлекательных и быстроразвивающихся направлений органической химии является фоторедокс катализ. Разработка эффективных фотокаталитических систем крайне важно с точки зрения доступности и экономичности реагентов, а также мягкости условий проведения реакций. Помимо хорошо развитого гомогенного фоторедокс катализа на основе комплексов переходных металлов и органокатализаторов, перспективным направлением является гетерогенный фотокатализ с использованием полупроводников. К преимуществам данного катализа относятся доступность полупроводников, возможность легкой настройки окислительно-восстановительных потенциалов в широком диапазоне их значений, а также возможность рециклизации катализатора. Одним из привлекательных катализаторов является графитоподобный нитрид углерода (g-C₃N₄).

В данной работе были синтезированы фторалкилзамещенные гем-дифторалкены путем реакции α-трифторметилстиролов с фторалкильными радикалами, полученными из фторалкилсульфинатов натрия, при гетерогенном фотокатализе, индуцированном g-C₃N₄, опосредованном видимым светом.

Полученные в результате функционализированные гемдифторалкены 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] I. Ghosh, J. Khamrai, A. Savateev, N. Shlapakov, M. Antonietti, B. König *Science*. **2019**, 365, 360-366

Влияние лигандного окружения в комплексах типа ховойды-граббса на их каталитическую активность

К. А. Васильев¹, А. С. Антонова¹, Н. А. Логвиненко¹, Н. С. Волчков¹, Ф. И. Зубков¹

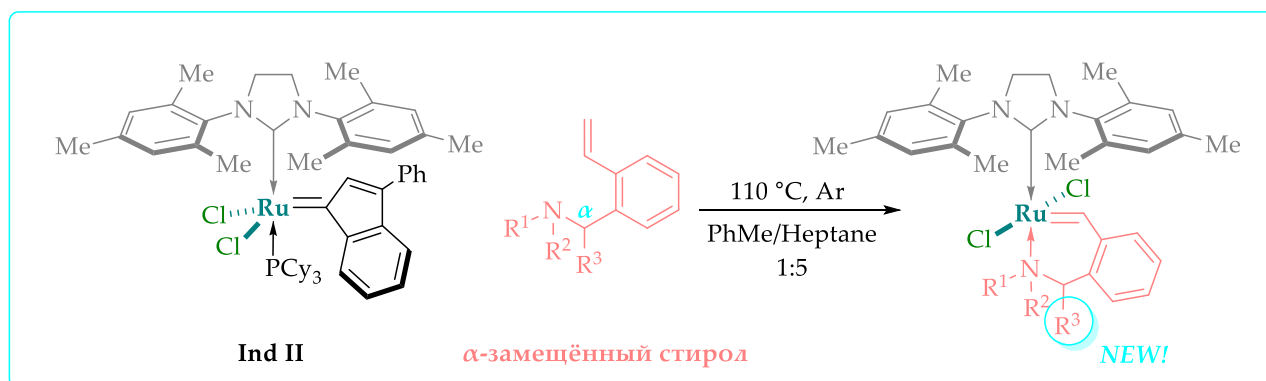
¹ Российский университет дружбы народов 117198 Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6.

E-mail: kivi404@ya.ru

Данная работа посвящена разработке эффективных методов синтеза новых металлокомплексов типа Ховойда-Граббса с неизученным лигандным окружением для исследования их каталитической активности в реакции метатезиса олефинов.

Для получения 2-винилбензиламинов в качестве предшественника использовались 1-алкил-3,4-дигидроизохинолины, которые последовательно алкилировали диалкилсульфатами и восстанавливали с получением соответствующих 1-алкил-N-алкил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов. После чего проводили повторное алкилирование атома азота с последующим расщеплением по Гофману [1].

Для «сборки» металлокомплексов стиролы, полученные в первой части работы, вводили в реакции с инденилиденовым комплексом (Ind II) в инертной атмосфере аргона при нагревании в абсолютном толуоле.



В заключительной части работы были изучены каталитические свойства полученных комплексов рутения в модельных реакциях метатезиса с образованием цикла (RCM) для оценки их эффективности.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 22-23-00490

Литература

[1] Vasilyev, K. A., Antonova, A. S., Volchkov, N. S., Logvinenko, N. A., Nikitina, E. V., Grigoriev, M. S., Novikov, A. P., Kouznetsov, V. V., Polyanskii, K. B., Zubkov, F. I. *Molecules*. **2023**, 28, 1188.

Синтез новых фторсодержащих 2-арилхромен-4-онов

Н.М. Трошкова¹, J. Wang^{1,2}, Л.В. Политанская¹

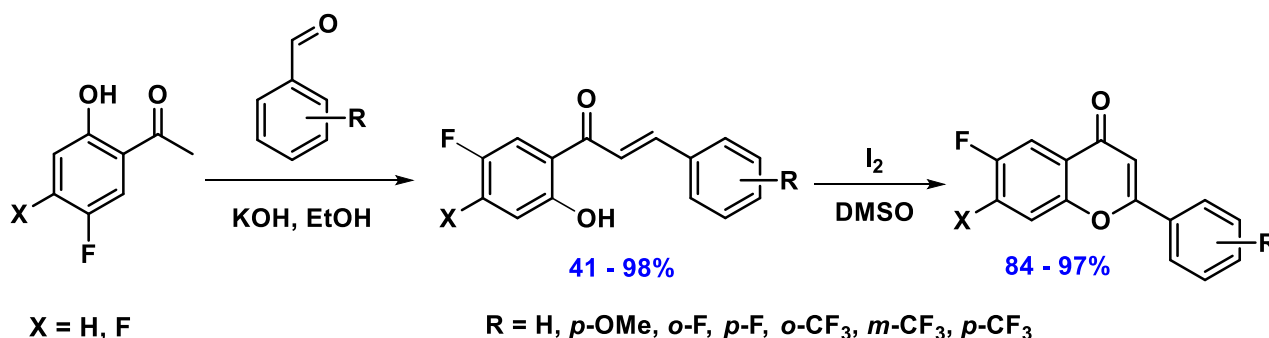
¹Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева, 9

²Новосибирский государственный университет, 630090, Россия, ул. Пирогова, 2

E-mail: tvan@nioch.nsc.ru

Соединения, включающие хроменевый каркас, в значительной степени присутствуют в натуральных продуктах и проявляют широкий спектр биологической активности. Их низкая токсичность в сочетании с разнообразными фармакологическими свойствами делает этот класс кислородсодержащих гетероциклов привлекательным с точки зрения поиска среди новых представителей хроменов еще более активных субстратов, перспективных для создания лекарственных препаратов. Замена атома водорода на атом фтора в структуре потенциально биоактивных веществ зачастую применяется для улучшения фармакокинетических и липофильных свойств молекул. Таким образом, поиск подходов к фторсодержащим представителям хроменовых структур является актуальной задачей медицинской химии.

В данной работе исследована возможность использования двухстадийного метода Кляйзена-Шмидта для синтеза фторированных 2-арилхромен-4-онов. Установлено, что конденсация фторсодержащих 2-гидроксиацетофенонов с бензальдегидами различного строения в щелочной среде приводит к соответствующим 2-гидрокси-халконам. Их последующая окислительная внутримолекулярная циклизация в присутствии каталитической добавки I₂ в ДМСО позволяет получать фторированные 2-арилхромен-4-оны с высоким выходом.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-23-00008)

Синтез и некоторые свойства 2-(2-арилэтенил)имидазолов

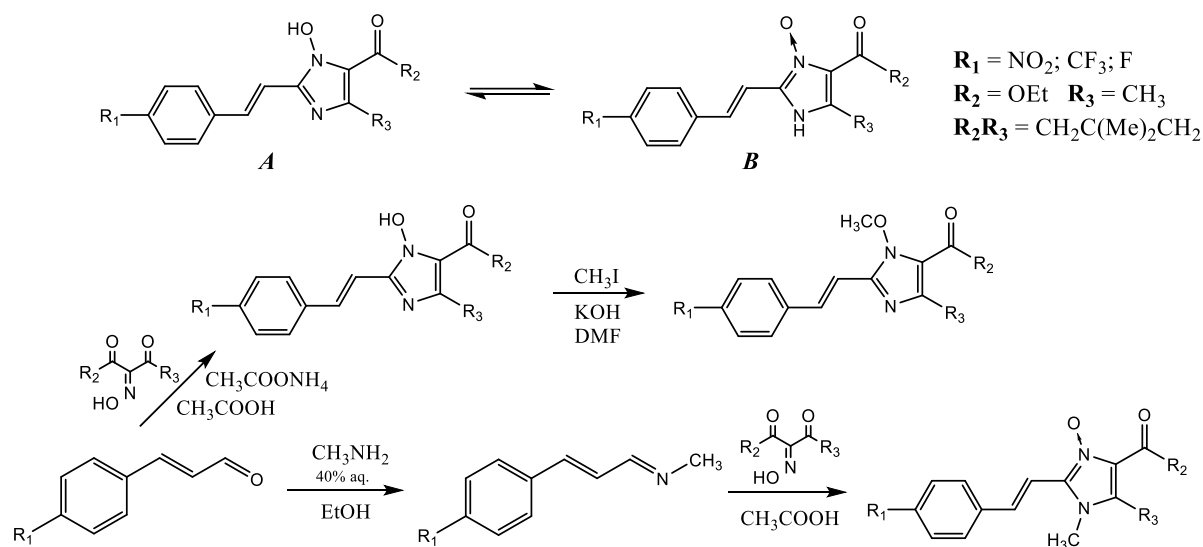
**В.О. Гольфарб-Абрамов¹, О.А. Серова², Н.И. Бормотов², Л.Н. Шишкина²,
П.А. Никитина¹**

¹Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, Миусская площадь, д. 9

²Государственный научный центр вирусологии и биотехнологии «Вектор»
630559, Россия, Новосибирская обл., р.п. Кольцово

E-mail: vlad_vladislav_abramov@mail.ru

В продолжение исследования противовирусной активности производных 1-гидроксиимидазолов [1,2] разработаны подходы к синтезу замещённых 2-(2-арилэтенил)-1-гидроксиимидазолов. Посредством анализа спектральных данных целевых соединений и соответствующих модельных N-оксида и 1-метоксиимидазола показано, что в растворе в ДМСО 1-гидрокси-2-(2-арилэтенил)имидазолы существуют преимущественно в N-гидрокси таутомерной форме *A*.



Скрининг активности в отношении вируса осповакцины в культуре клеток Vero показал перспективность данного ряда соединений для изучения их действия против ортопоксвирусов.

Литература

- [1] П.А. Никитина, Н.И. Бормотов, Л.Н. Шишкина, А.Я. Тихонов, В.П. Первалов, *Изв. АН, Серия химическая*. **2019**, № 3, 634-637.
- [2] P.A. Nikitina, E.I. Basanova, E.B. Nikolaenkova, I.A. Os'kina, O.A. Serova, N.I. Bormotov, L.N. Shishkina, V.P. Perevalov, A.Y. Tikhonov, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*. **2023**, 79, 129080.

Синтез новых производных дигидробетулоновой кислоты для терапии метаболического синдрома

М.Е. Блохин, О.А. Лузина, В.В. Фоменко и Н.Ф. Салахутдинов

*Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, 630090,
Россия, Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, д.9*

E-mail: mblokhin@nioch.nsc.ru

Метаболический синдром – это совокупность отклонений, таких как ожирение, гипертония, повышенный уровень сахара и холестерина в крови, которая в значительной степени повышает риск развития сердечнососудистой патологии, сахарного диабета 2-го типа и ряда других заболеваний.

В последние два десятилетия появился новый класс перспективных фармакологических мишеней, состоящий из подсемейства ядерных рецепторов, активируемых пероксисомными пролифераторами (PPAR). Двойные агонисты PPAR- α , γ представляют особый интерес для лечения метаболического синдрома, поскольку они сочетают в своей структуре гиполипидемические и гипогликемические свойства α - и γ -агонистов [1].

Природные соединения являются хорошо известной отправной точкой для синтеза многих лекарств, а введение природных фармакофоров может значительно улучшить присущие им свойства. Ранее нами были синтезированы потенциальные глитазары, производные дитерпеновых и тритерпеновых кислот, содержащие в своей структуре фрагмент (S)-2-этокси-3-фенилпропановой кислоты. По результатам фармакологических исследований наиболее перспективными оказались производные дигидробетулоновой и изопимаровой кислот [2,3].

В данной работе для выявления взаимосвязи «структура-активность» были синтезированы новые соединения, сочетающие в своей структуре фармакофорные фрагменты тритерпеноидов и (S)-2-этокси-3-фенилпропановой кислоты, с варьированием структуры линкера между ними.

Литература

- [1] Massaro, M. et al. Pharmacol. Res. 2016, 107, 125–136.
- [2] Fomenko, V. et al. Sci. Pharm. 2021, 89, 4.
- [3] Blokhin, M.E. et al. Curr. Issues Mol. Biol. 2023, 45, 2230-2247.

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

СИНТЕЗ АМИДОВ И N-АЦИЛГИДРАЗОНОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИИЗОИНДОЛОВЫХ КИСЛОТ

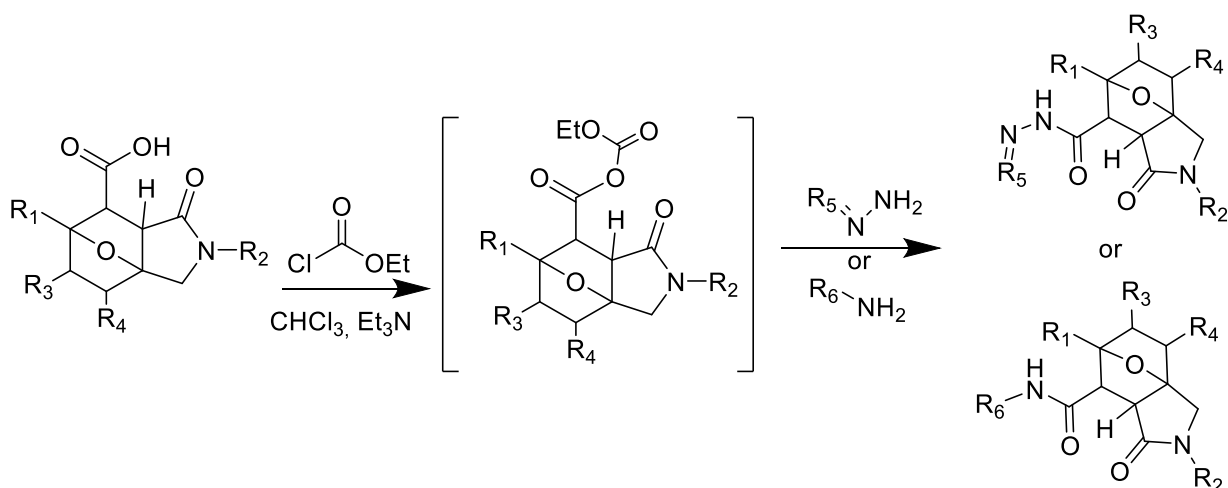
Д. Аникьев,^{1,2} К. Ковалева¹, Н. Салахутдинов¹

¹Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, 630090,
Россия, Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 9

²Новосибирский государственный университет,
630090, Россия, Новосибирск, Пирогова, 1

E-mail: d.anikev@g.nsu.ru

Поиск новых противовирусных препаратов и разработка крайне актуальна. Целью представленной работы является синтез и идентификация новых агентов на основе эпоксиизоиндоловых кислот, потенциально обладающих специфической противовирусной активностью.



Целевые соединения для этого исследования были получены в соответствии с отработанным способом синтеза [1], [2]. Первоначально проводилась реакция карбоновых кислот с этилхлороформиатом и Et₃N с последующим введением *in situ* в реакцию гидразонов и первичных аминов. В качестве аминов были выбраны производные адамантана и фенхона. Предложенный подход позволял выделять целевые соединения с высокими выходами.

Литература

[1] K. Kovaleva, F. Zubkov, N. Bormotov, R. Novikov, P. Dorovatovskii, V. Khrustalev, Y. Gatilov, V. Zarubaev, O. Yarovaya, L. Shishkinad and N. Salakhutdinov. *Med. Chem. Commun.*, 2018, 9, 2072

[2] O. Yarovaya, K. Kovaleva, A. Zaykovskaya, L. Yashina, N. Scherbakova, D. Scherbakov, S. Borisevich, F. Zubkov, A. Antonova, R. Peshkov, I. Eltsov, O. Pyankov, R. Maksyutov, N. Salakhutdinov. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* Volume 40, 2021, 127926

Влияние гидростатического сжатия на структурные превращения δ -хлорпроамида

Н.Е. Богданов^{1,2}, Б.А. Захаров^{1,2}, и Е.В. Болдырева^{1,2}

¹ФИЦ Институт Катализа им. Борескова СО РАН, 630090, Россия, Новосибирск, пр-т Лаврентьева 5.

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, 630090, Россия, Новосибирск, ул. Пирогова 1.

E-mail: bogdanovne@catalysis.ru

Исследование полиморфизма лекарственных веществ в широком диапазоне условий важно для контроля их свойств на разных этапах приготовления лекарственных форм. Одним из рекорсменов по числу описанных полиморфных модификаций является хлорпроамид (противодиабетический препарат), превосходный модельный объект для исследования отклика структуры на внешние воздействия. Данная работа посвящена исследованию влияния высоких давлений на структурные изменения в кристаллах его δ -полиморфной модификации.

Для детального исследования структурных превращений, были проведены 3 серии экспериментов на различных источниках рентгеновского излучения: лабораторном (Rigaku Synergy S) и синхротронных (BM-01 и ID27, ESRF, Франция). Использование высокоинтенсивных пучков СИ позволило впервые выявить и подтвердить наличие фазового перехода с образованием несоразмерно модулированной фазы с вектором модуляции $\mathbf{q}=0,27\mathbf{b}$ при повышении давления выше 2,3 ГПа. При значениях давления выше 4 ГПа, в различных экспериментах наблюдалось образование сверхструктуры – фазы высокого давления с утроенным, относительно первоначального, параметром \mathbf{b} . Серия экспериментов на лабораторном источнике излучения подтвердила образование сверхструктуры, однако показала возможность её возникновения при значительно меньших давлениях и больших временах выдержки, что свидетельствует о влиянии кинетических факторов на структурную перестройку при последовательном повышении давления.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ совместно Институтом катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390011-4) и НГУ (Программа «Приоритет-2030»). Лабораторные эксперименты были выполнены на оборудовании кафедры ХТТ ФЕН, лаборатории «МДЭБТ» НОЦ «ИНХИТ НГУ-ИК СО РАН» и в демонстрационном центре Rigaku RESE (Франкфурт, Германия), эксперименты на источниках синхротронного излучения выполнены в Европейском центре синхротронных излучений ESRF, Гренобль, Франция, на станциях BM-01 и ID27.

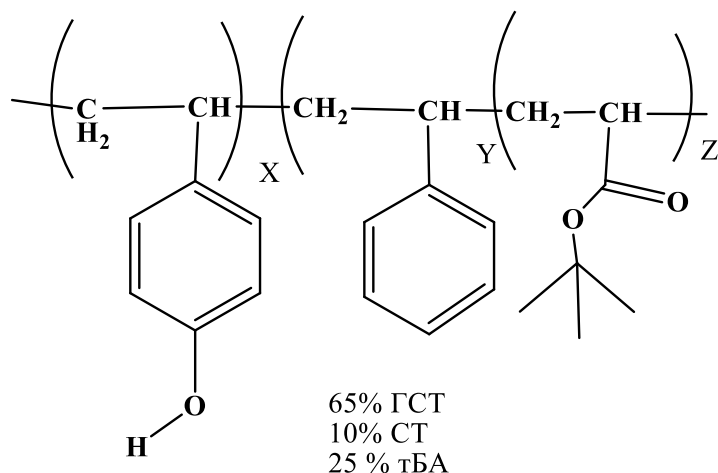
Синтез сополимеров 4-гидроксистирол-стирол-*трет*-бутилакрилат

А.Д. Бухтоярова,¹ Л.Ю.Гурская, В.В.Шелковников

^{a)}Новосибирский институт органической химии им. Н.Н.Ворожцова Сибирского Отделения
Российской Академии Наук, 630090, Россия, г.Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 9.

e-mail: bad@nioch.nsc.ru

Для фоторезистов с химическим усилением [1] в области 248-405нм в качестве базового устойчивого к окружающей среде полимера (ESCAP - Экологически стабильные химически усиленные фоторезисты) применяют тройной сополимер с защищённой карбоксильной группой 4-гидроксистирол-стирол-*трет*-бутилакрилат (ГСТ-СТ-ТБА). Сополимер в ходе катализируемого кислотами гидролиза звеньев *трет*-бутоксикарбоксилата превращается из гидрофобного в гидрофильный. Для синтеза сополимера был проведён сравнительный синтез исходного 4-ацетокси стирола по четырём известным методикам. Далее проведена реакция свободнорадикальной полимеризации трёх мономеров 4-ацетоксистирола, стирола и *трет*-бутилакрилата и селективное снятие ацильной защиты у 4-ацетокси стирольных звеньев сополимера. Структура целевого сополимера приведена ниже.



Литература

[1] Hiroshi ITO, Greg BREYTA, Don HOFER, R. SOORiyAKUMARAN, Karen PETRILLO, David SEEGER //Journal of Photopolymer Science and Technology ,Volume 7, Number 3(1994) 433-448

Фотоиницированное фторирование бензильных и альдегидных С-Н связей без добавления фотокатализатора

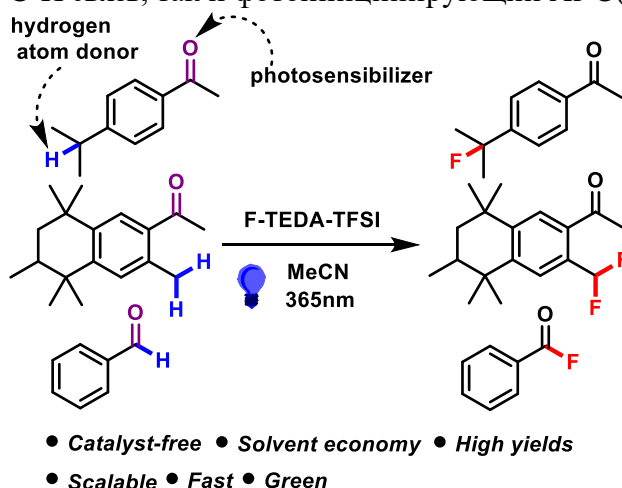
Н.Д.Черновский^{1,2}, П.А. Заикин¹

¹ НИОХ СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск проспект Академика Лаврентьева, 9
² НГУ, 630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

E-mail: n.chernovskii@g.nsu.ru

Фторорганические соединения на данный момент занимают около ~20% и 25% фармацевтического и агрохимических рынков, соответственно [1],[2]. Этот факт обуславливает интерес к разработке новых методов введения фтора в молекулу. Перспективным методом создания связи С-Ф является прямое С-Н фторирование, позволяющее ввести фтор в молекулу в наименьшее число стадий. Несмотря на активные исследования в данной области, задача разработки методов селективного прямого фторирования С-Н связей не теряет актуальности [3].

Мы разработали метод фотохимического фторирования С-Н связей без добавления катализаторов, характеризующийся высоким выходом продукта в единицу объема в единицу времени. Субстратами реакции являются алкилароматические кетоны и ароматические альдегиды – соединения, содержащие в своей структуре как гомолитически функционализируемую С-Н связь, так и фотоиницирующий Ar-C(O)- фрагмент.



Примечательно, что, варьируя количество эквивалентов F-TEDA-TFSI, оказалось возможным провести как селективное монофторирование, так и дифторирование бензильных фрагментов. В докладе обсуждаются особенности протекания реакции и влияние условий эксперимента на скорость и селективность фторирования.

Литература

- [1] Inoue M., Sumii Y., Shibata N. Contribution of organofluorine compounds to pharmaceuticals //ACS omega. – 2020. – Т. 5. – №. 19. – С. 10633-10640.
- [2] Fujiwara T., O'Hagan D. Successful fluorine-containing herbicide agrochemicals //J. Fluorine Chem. – 2014. – Т. 167. – С. 16-29.
- [3] Szpera R. et al. The fluorination of C–H bonds: developments and perspectives //Angew. Chem. Int. Ed. – 2019. – Т. 58. – №. 42. – С. 14824-14848.

Исследование качественного и количественного составов дитерпеноидов хвои лиственницы сибирской – кормового растения вредителей лесов Сибири и Урала

**Черняк Е.И.¹, Лопатков А.Ю.¹, Субботина А.О.^{2,3},
Мартемьянов В.В.², Морозов С.В.^{1,3}**

¹Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 9;

²Институт систематики и экологии животных СО РАН
630091, Россия, г. Новосибирск, ул. Фрунзе, 11;

³Новосибирский государственный университет,
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д.2

email: chernyak@nioch.nsc.ru

Лиственница сибирская (*Larix sibirica*) наряду с березой повислой (*Betula Pendula*) является кормовым растением непарного шелкопряда (*Lymantria dispar*) - вредителей лесов, который внесен в список 100 наиболее опасных инвазивных видов нашей планеты. В связи с глобальным изменением климата и экспансией непарного шелкопряда на север актуальным становится оценка адаптивных возможностей непарного шелкопряда к хвойным деревьям.

С целью выявления возможных детерминантов токсичности для непарного шелкопряда и оценки возможности формирования очагов поражения хвойных лесов проведено исследование качественного и количественного составов дитерпеноидов хвои лиственницы. Образцы зеленых игл *Larix sibirica* отобраны на территории Западной Сибири в широтном географическом градиенте в северном направлении. Индивидуально-групповая идентификация дитерпеноидов неполярного экстракта воздушно-сухих игл лиственницы проведена методом хромато-масс-спектрометрического многовекторного метаболомного профилирования по характеристичным ионам («отпечатки пальцев»). В группе ациклических дитерпенов, являющихся продуктами биодеградации хлорофилла идентифицированы изомеры фитадиена и фитола, содержание которых несколько увеличивается при движении в северном направлении. В группе трициклических дитерпеновых кислот идентифицированы дегидроабиетиновая, абиетиновая, дегидродегидроабиетиновая, 7-оксодигидроабиетиновая и изопимаровая кислоты. Выявлено, что при движении с юга на север содержание этих кислот уменьшается в 2,5 раза.

Полученные данные могут быть использованы для оценки возможностей дальнейшего продвижения вида и формирования очагов поражения хвойных лесов в результате распространения непарного шелкопряда в северном направлении.

При поддержке Минобрнауки (ГЗ 122040400029-2) и РНФ № 20-64-46011

Бисфотохромная система, селективность фотоизомеризации которой зависит от полярности растворителя

А. Файзрахманова,^{1,2} А. Шатрова,^{1,2} В. Семионова,³ И. Ушаков,¹ К. Лысенко,⁴ Е. Глебов,^{3,5} и А. Львов^{1,2}

¹Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, 664033, Россия, Иркутск, ул. Фаворского, 1

²Иркутский национальный исследовательский технический университет, 664074, Россия, Иркутск, ул. Лермонтова, 83

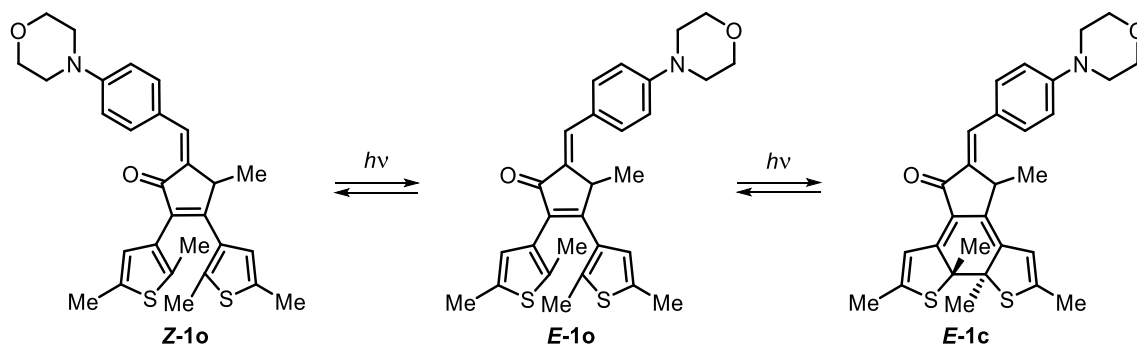
³Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН, 630090, Россия, Новосибирск, ул. Институтская, 3

⁴Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, 119991, Россия, Москва, Ленинские горы, 1

⁵Новосибирский государственный университет, 630090, Россия, Новосибирск, Пирогова, 1

E-mail: ann-alexeevna@mail.ru

Бисфотохромными называются системы, содержащие два переключаемых светом фрагмента. Селективность фотореакций таких молекул обычно достигается использованием определенной длины волны облучения. Альтернативным способом контроля таких систем является природа среды (полярность растворителя). На сегодняшний день, известно ограниченное количество таких систем.^{1,2} В данной работе нами был синтезирован и изучен ранее неизвестный диарилэтен **E-1o**. Диарилэтены данного типа были предложены ранее как эффективные флуоресцентные переключатели,³ однако, природа переключения не была изучена. С помощью ЯМР спектроскопии мы показали, что **E-1o** может вступать в два конкурирующих фотохимических процесса, *E*-/*Z*-изомеризацию арилиденовой группы и бл-электронную циклизацию гексатриеновой системы, при этом полярность растворителя оказывает значительное влияние на селективность этих процессов. Таким образом, нами впервые продемонстрирована бисфотохромная система, селективностью фотореакций которой можно управлять при помощи подбора растворителя.



Работы выполнены при поддержке Российского научного фонда (грант 21-13-00391).

Литература

- [1] H. Dube, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 12219–12227.
- [2] S. Easwaramoorthi, et al. *Chem. – An Asian J.* **2023**, *18*, e202201112.
- [3] V. Z. Shirinian, et al. *J. Photochem. Photobiol. A* **2012**, *233*, 1–14.

Формильные производные полифторзамещенных триарилпиразолинов в синтезе поликатионных тиакарбоцианинов

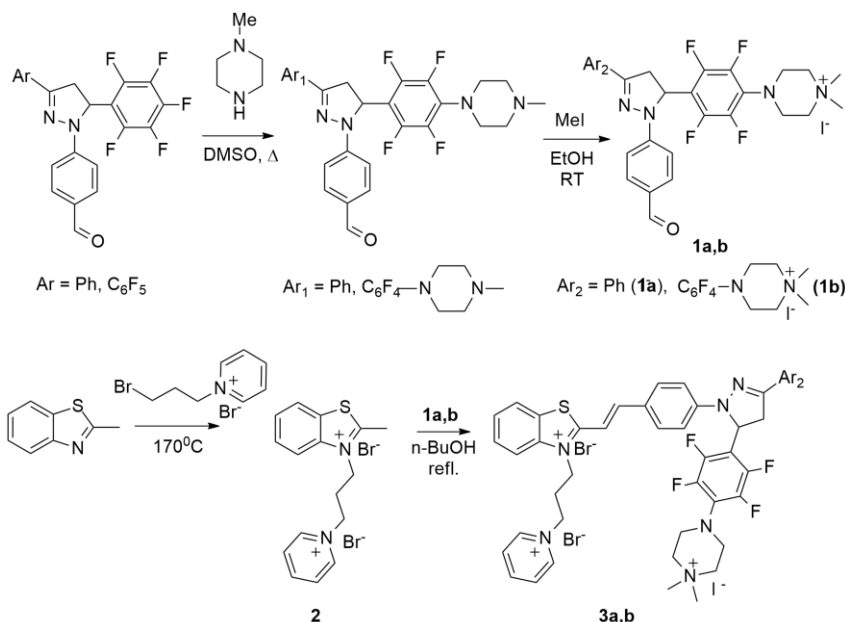
И. Гаврилов^{1,2}, И. Малахов², Н. Орлова¹, и В. Шелковников¹

¹Новосибирский институт органической химии имени им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,
630090, Россия, г. Новосибирск, проспект академика Лаврентьева, 9

²Новосибирский государственный университет, 630090, Россия, г. Новосибирск,
ул. Пирогова, 1

E-mail: ona@nioch.nsc.ru

Тиакарбоцианины – полиметиновые красители на основе солей бензотиазолия – успешно используются в качестве сенсibilизаторов в фоточувствительных композициях различного назначения. Красители, содержащие несколько катионных центров, обладают повышенной растворимостью в водных средах и благодаря этому применяются в биологических исследованиях. В развитие работ в области тиакарбоцианинов нами осуществлен синтез поликатионных красителей. С этой целью по приведенной ниже схеме получены формильные производные полифтортрифенилпиразолинов **1a** и **1b**, содержащих катионные фрагменты, и введены в реакцию конденсации с дикатионной солью бензотиазолия **2**. В результате нами синтезированы красители **3a** и **3b**, содержащие соответственно три и четыре катионных центра.



Оксиранильные производные бензилиденбарбитуровых красителей

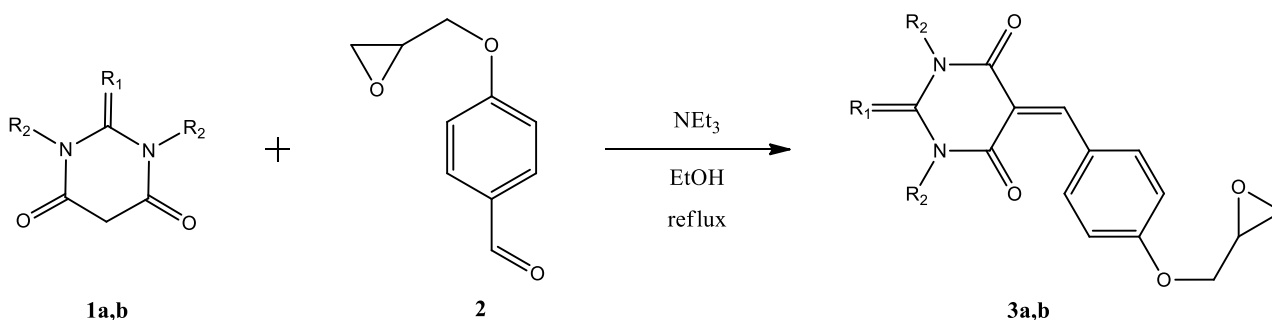
А. Ищенко,¹ И. Каргаполова¹, и В. Шелковников^{1,2}

¹Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, 630090,
Россия, г. Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, д 9

²Новосибирский государственный технический университет, 630073, Россия, г.
Новосибирск, пр-т К.Маркса, д 20

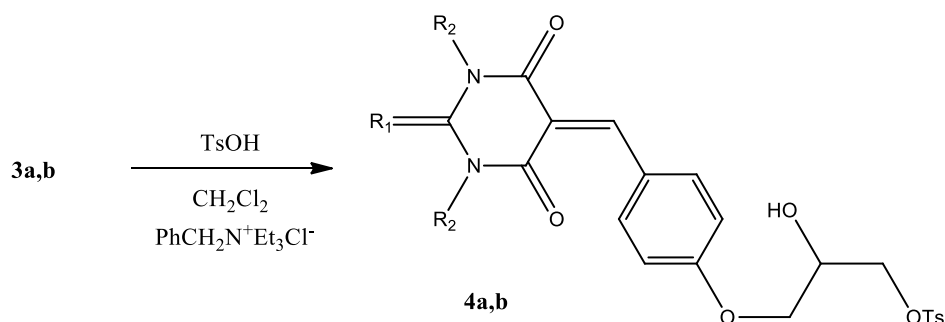
E-mail: ishchenkoa@nioch.nsc.ru

Поиск эффективных сенсбилизаторов для фотоматериалов является актуальной задачей. Нами синтезированы фотоактивные красители взаимодействием диметилбарбитуровой / диэтилтиобарбитуровой кислот **1a,b** с 4-(оксиран-2-илметокси)бензальдегидом **2**.



- a) R₁=O, R₂=Me
b) R₁=S, R₂=Et

Наличие в структуре оксиранового кольца делает возможным дальнейшую модификацию красителей. Так, для повышения растворимости, реакцией красителей **3a,b** с *m*-толуолсульфо кислотой были получены производные **4a,b**.



Длинноволновые максимумы в спектрах электронного поглощения красителей находятся в области 380 нм.

Тиазолидин-4-оны с монотерпеноидными заместителями как ингибиторы тирозил-ДНК-фосфодиэстеразы 1

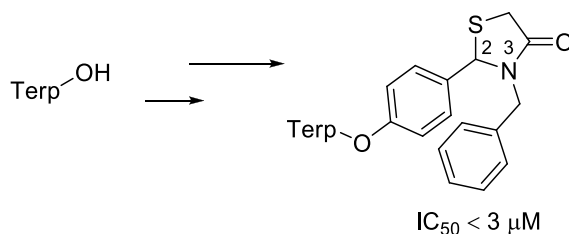
Д.И. Иванкин¹, А.Л. Захаренко², О.А. Лузина¹, К.П. Волчо¹, О.И. Лаврик², Н.Ф. Салахутдинов¹

¹Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, 630090, Россия, Новосибирск, Проспект академика Лаврентьева, 9

²Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН, 630090, Россия, Новосибирск, Проспект академика Лаврентьева, 8

Тирозил-ДНК-фосфодиэстераза 1 (TDP1) - это фермент репарации ДНК, одной из функций которого является расщепление комплекса ДНК-топоизомеразы 1 с производным камптотецина (группа противоопухолевых препаратов). Это, в свою очередь, приводит к восстановлению целостности ДНК. Также считается, что активность TDP1 связана с возникновением лекарственной устойчивости некоторых линий раковых клеток [1]. Таким образом, TDP1 является перспективной мишенью для создания лекарств для борьбы с лекарственно устойчивыми видами опухолей.

Ранее было обнаружено, что наличие фрагментов монотерпеноидов в структуре ингибитора является важным для проявления ингибирующей активности по отношению к TDP1 [2].



В нашей работе мы синтезировали некоторые производные тиазолидин-4-она, содержащие различные монотерпеноидные (ациклические, моноциклические, бициклические) заместители во втором положении и бензильный заместитель в третьем положении. Некоторые из них показали ингибирующую активность по отношению к TDP1 в нижнем микромолярном диапазоне концентраций и в экспериментах на клеточных культурах сенсibilизировали цитотоксическое действие противоопухолевого препарата – топотекана (ингибитор топоизомеразы 1).

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

[1] Н.И. Речкунова и др. Биоорганическая химия, **2015**, том 41, №5.

[2] A.A. Munkuev et al. *Molecules*, **2022**, 27, 3374; A.A. Chepanova et al. *Appl. Sci.*, 2019, 9(13), 2767.

Изучение влияния экдистена и урсоловой кислоты на метаболические показатели

Д.А. Халикова¹, С.В. Аньков², и Т.Г. Толстикова¹

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, 630090,
Россия, Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, д.9

E-mail: dasha.halikova@mail.ru

Ранее авторами на базе лаборатории фармакологических исследований Института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН была разработана композиция экстрактов левзеи сафлоровидной (*Rhaponticum carthamoides*) и шрота клюквы (*Vaccinium oxycoccus*).

В последующих работах показано положительное влияние композиции на метаболические процессы в норме и патологии *in vivo*, в том числе на работоспособность [1], концентрацию тестостерона [2], установлено наличие анаболического эффекта [3], а также доказана безопасность длительного введения композиции. Однако, растительные экстракты кроме действующих веществ, содержат и другие биологически активные компоненты, которые могут оказывать влияние на свойства композиции в целом. Для исключения влияния сопутствующих компонентов в экстрактах на основные фармакологические эффекты, необходимо было провести аналогичные исследования в сравнении с индивидуальными действующими веществами (экдистен и урсоловая кислота).

Целью настоящего исследования является изучение влияния экдистена, урсоловой кислоты и их смеси, взятых в эквивалентных дозах по отношению к отдельным экстрактам, а также композиции экстрактов левзеи и шрота клюквы на метаболические показатели (динамику массы тела, биохимические показатели крови-маркеры метаболических процессов, степень утилизации глюкозы тканями).

Полученные результаты согласуются с данными предыдущих экспериментов и доказывают, что определяющую роль в проявлении композицией положительных эффектов на метаболические показатели обуславливают входящие в её состав действующие вещества.

Литература

- [1] Д.А.Халикова, С.В.Аньков, Ю.В.Мешкова, и Т.Г.Толстикова, *Химия в интересах устойчивого развития*. **2022**, 30, 674-679
- [2] Д.А.Халикова, С.В.Аньков, Ю.В.Мешкова, и Т.Г.Толстикова, *Медицинский академический журнал*. **2021**, 4, 67-72
- [3] Д.А.Халикова, С.В.Аньков, Ю.В.Мешкова, и Т.Г.Толстикова, *Сибирский научный медицинский журнал*. **2021**, 6, 45-50

Диоксазолилэтены – синтез, фотопереключение и реакции с синглетным кислородом

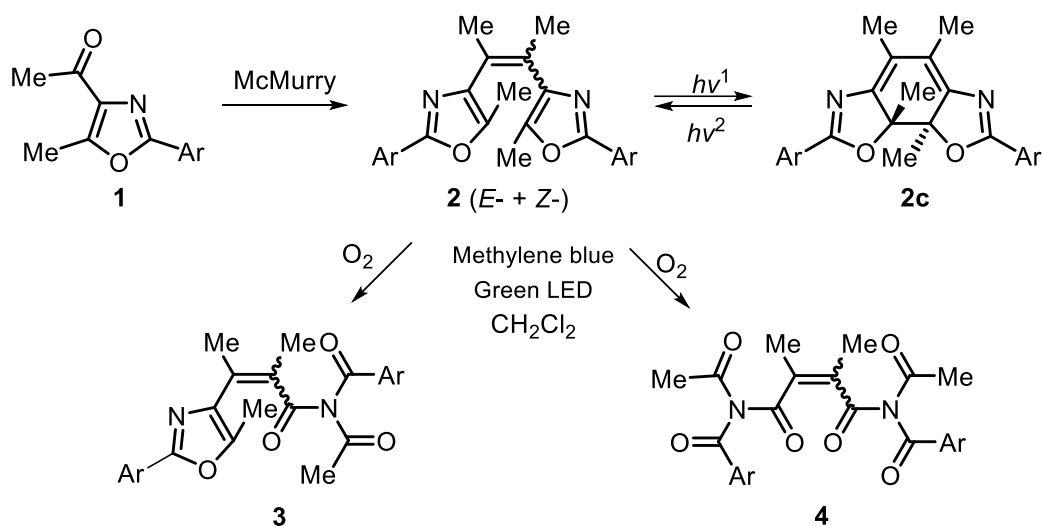
К. Э. Куаме,^{1,2} К. А. Лысенко,³ А.Г. Львов^{1,2}

¹ Институт органической химии СО РАН имени А.Е. Фаворского, 664033, Россия, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1

² Иркутский национальный исследовательский технический университет, 664074, Россия, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83

³ Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, 119992, Россия, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3
E-mail: erickofkouame@gmail

В последние годы растет потребность в разработке простых по структуре, но эффективных переключаемых светом соединений (фотохромов). В нашей работе предложена новая группа доступных фотохромных диарилэтенов на основе оксазола **2**. Метод их синтеза основан на реакции димеризации ацетилоксазолов **1** в присутствии нульвалентного титана (реакция Мак-Мурри).



Полученные диарилэтены **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 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*¹,*N*⁴-диацетил-*N*¹,*N*⁴-бис(арилокарбонил)-2,3-диметилбут-2-ендиамид **4**.

Благодарность

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

Полифторированные оксакаликсарены на базе октафтортолуола.

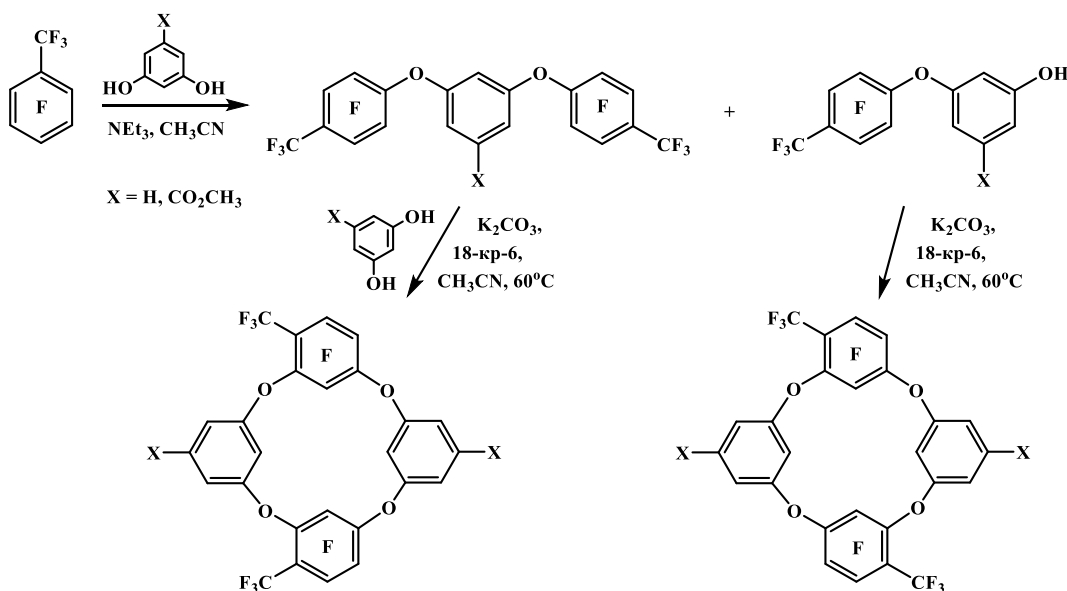
В.Н.Ковтонюк, Ц.Цун, Ю.В.Гатилов

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

630090, Россия, Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 9;

E-mail: kovtonuk@nioch.nsc.ru

Оксакаликсарены широко используются в супрамолекулярной химии для разработки различных молекулярных сенсоров. Использование высокоакцепторных полифторароматических соединений (перфтор-*m*-ксилол, пентафторнитробензол, пентафторбензонитрил) в качестве базовых «электрофильных» компонентов позволяет синтезировать достаточно широкий круг как оксакаликсаренов, так и бициклооксакаликсаренов. В настоящей работе в качестве электрофильной компоненты нами был использован октафтортолуол. Ключевыми полупродуктами в этом синтезе являются полифторированные трифениловый эфир и 3-арилоксифенол. Оба соединения могут быть использованы в синтезе изомерных полифторированных тетраоксакаликсаренов.



Следует отметить, что достаточно хорошего выхода изомерных тетраоксакаликсаренов на стадии макроциклизации удалось достичь при использовании катализаторов межфазного переноса.

Синтез замещенных фенилпропановых кислот, содержащих борнильный и тиенильный фрагменты, как потенциальных агонистов рецептора FFAR1

С.О. Куранов, О.А. Лузина, и Н.Ф. Салахутдинов

НИОХ СО РАН, 630090, Россия, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 9

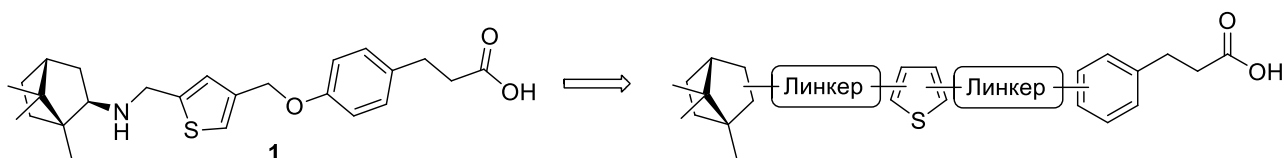
E-mail: skuranov@nioch.nsc.ru

Сахарный диабет 2-го типа (СД2) – хроническое заболевание, связанное с неспособностью адекватной реакции организма на нормальные уровни инсулина. Осложнения, вызываемые СД2, со стороны зрения, почек и сердечно-сосудистой системы приводят к увеличению смертности и повышенному риску инвалидизации среди людей, страдающих СД2.

Основным вариантом терапии СД2 является нормализация уровня глюкозы в крови. Используемые в настоящее время различные классы гипогликемических агентов не позволяют достичь полной компенсации симптомов у подавляющего большинства пациентов, что, вкупе с необходимостью подбора индивидуального лечения в каждом случае, делает поиск новых мишеней для терапии СД2 актуальной задачей. Одной из таких мишеней является рецептор Free Fatty Acid-1 (FFAR1), агонисты которого являются перспективными гипогликемическими агентами для терапии СД2 [1].

Ранее нами было синтезировано соединение **1**, которое проявило высокую аффинность по отношению к рецептору в тестах *in vitro*[2].

В данной работе мы синтезировали структурные аналоги соединения **1** в структуре которых был сохранен борнильный остов, фрагмент фенилпропановой кислоты и тиофен, но отличался способ сочленения данных фрагментов друг с другом.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (21-73-00246).

Литература

[1] C. Briscoe, et al, *J. Biol. Chem.* **2003**, 278, 11303-11311

[2] S.O. Kuranov, M.K. Marenina, M.V. Khvostov, O.A. Luzina, T.G. Tolstikova, and N.F. Salakhutdinov, *Molbank* **2023**, 2023, 1617.

Изучение состояния ионизируемых групп в активном центре комплекса Frg-ДНК методом ЭПР

И. А. Литвинов^{1,3}, С.С. Овчеренко^{1,3}, Н.А. Булгаков^{2,3}, И.А. Кирилюк¹, Д.О Жарков^{2,3} и
Е.Г. Багрянская¹

¹ Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, 630090,
Российская Федерация, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д.9

² Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН, 630090,
Российская Федерация, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д.8

³ Новосибирский государственный университет, 630090, Российская Федерация, г.
Новосибирск, ул. Пирогова, д. 1

E-mail: i.litvinov1@g.nsu.ru

Фермент Frg распознает и удаляет у бактерий из ДНК окисленные гетероциклические основания пуринового ряда. В активном центре Frg имеется фрагмент Pro1-Glu2, играющий критически важную роль в гликозилазной активности данного белка, и мутация любого аминокислотного остатка в этом фрагменте приводит к потере активности Frg. Ранее методом молекулярной динамики было показано, что мутация E2Q, в которой Glu2 заменён на Gln2, приводит к существенным изменениям электростатических взаимодействий в активном центре фермент-субстратного комплекса [1].

Целью данной работы являлось экспериментально установить состояние ионизации активного центра для белка дикого типа – Frg и инактивированного мутанта – E2Q и выявить, есть ли различия. Для этого мы использовали метод ЭПР с применением спиновой метки на основе нитроксильного радикала имидазолидинового ряда, чувствительной к физиологическому диапазону pH [2]. Нами были сконструированы дуплексы ДНК с одноцепочечным разрывом, к которым Frg и E2Q обладают специфическим сродством. Спиновая метка вводилась на 5' или 3' концы олигонуклеотидов в дуплексах ДНК, расположенные у места разрыва, чтобы при образовании фермент субстратного комплекса метка попадала в его активный центр. Спектры ЭПР соответствуют низкой мобильности спиновой метки и показали небольшое различие при образовании комплекса спин-меченных дуплексов ДНК с белком дикого типа – Frg и инактивированного мутанта – E2Q. В работе метод модуляции спинового эха применялся для определения доступности растворителя к радикальному центру спиновой метки при образовании комплексов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (21-14-00219).

Литература

- [1] R. A. Perlow-Poehnelt, D. O. Zharkov, A. P. Grollman & S. Broyde, *Biochemistry*. **2004.**, 43(51), 16092-16105.
[2] M. A. Voinov, A. I. Smimov, *Electron Paramagnetic Resonance*. – **2010.** – С. 71-106.

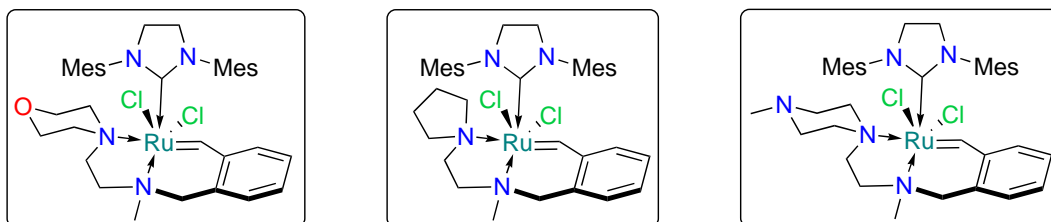
Рутениевые катализаторы, содержащие два хелатных цикла: получение и исследование строения

Н.А.Логвиненко¹, Н. С. Волчков¹, К. А. Васильев¹, А. С. Антонова¹, Ф. И. Зубков¹

¹ Российский университет дружбы народов 117198 Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6.

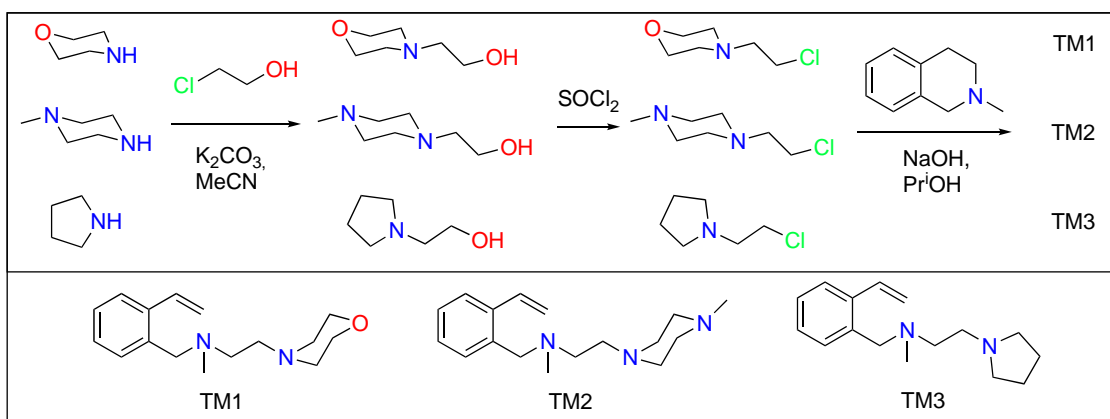
E-mail: n.a.log291003@gmail.com

Реакция метатезиса олефинов продолжает пользоваться спросом исследователей и в наши дни, поэтому вопрос актуальности исследований катализаторов типа Ховейды-Граббса остается открытым. Целью представленного исследования является получение рутениевых катализаторов, содержащих два хелатных цикла. Подобная структура позволяет придать комплексам большую устойчивость. Таким образом, полученные катализаторы устойчивы к воздействию кислорода воздуха.



Интересно заметить, что на третьем координирующем атоме в тридентантном бензилиденовом лиганде создается дополнительное стерическое напряжение, за счет гетероциклической структуры. Подобный ансамбль атомов позволяет повысить каталитическую активность исследуемых катализаторов [1].

Синтез тридентантных лигандов представлен на схеме ниже.



Литература

1. Vasilyev, K. A., Antonova, A. S., Volchikov, N. S., Logvinenko, N. A., Nikitina, E. V., Grigoriev, M. S., Novikov, A. P., Kouznetsov, V. V., Polyanskii, K. B., Zubkov, F. I. Influence of Substituents in a Six-Membered Chelate Ring of HG-Type Complexes Containing an N→Ru Bond on Their Stability and Catalytic Activity // *Molecules*. 2023. Vol. 28. P. 1188.

Реакции октафтортолуола с 1,2-этандитиолом.

Тинцзюй Чжао¹, А.М. Максимов²

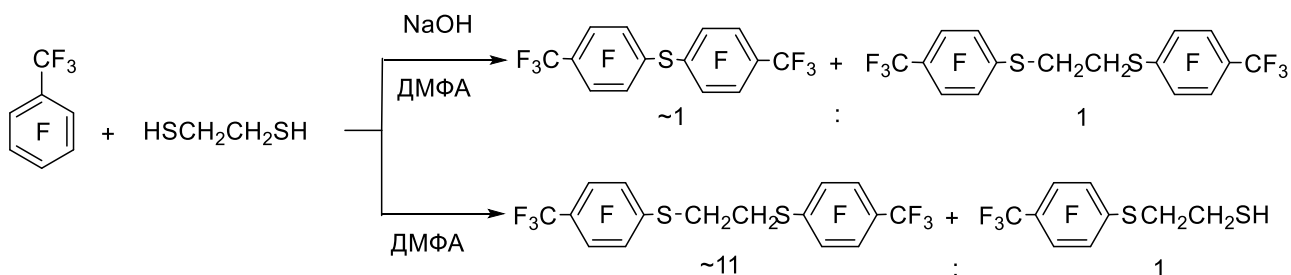
¹Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
Россия, 630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 2

²Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,
Россия, 630090 Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 9

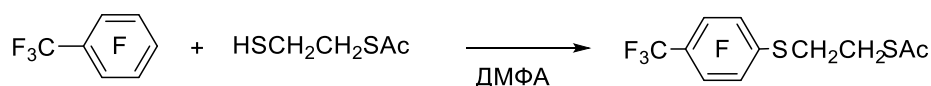
*e-mail: maksimov@nioch.nsc.ru

Ранее было исследовано взаимодействие октафтортолуола с 2-меркаптоэтанолом [1].

С целью расширения круга серосодержащих нуклеофилов, вовлеченных в реакции с полифтораренами, нами исследовано взаимодействие октафтортолуола с 1,2-этандитиолом. Показано, что при реакции в ДМФА в щелочных условиях, в отличие от 2-меркаптоэтанола [1], основными продуктами являются 4,4'-бис(трифторметил)-2,2',3,3',5,5',6,6'-октафтордифенилсульфан наряду с 1,2-бис(4-трифторметил-2,3,5,6-тетрафторфенилтио)этаном. Последнее соединение является основным при реакции в аналогичных условиях в отсутствие добавок.



Достаточно селективно реакцию октафтортолуола удалось провести только с моноацетильным производным 1,2-этандитиола.



Следующий нуклеофил вступает в *орто*-положение по отношению к трифторметильной группе полифторированного ароматического кольца.

Обсуждаются возможные пути образования получающихся соединений.

Литература

V.V. Koshcheev, R.A. Bredikhin, A.M. Maksimov, V.E. Platonov and V.V. Shelkovnikov, *Arkivoc.* **2019**, part V, 89-95.

Квантово-химическое моделирование констант диссоциации кверцетина.

С.Мамылов,¹ И.Ломовский¹, О. Ломовский¹

¹ИХТТМ СО РАН, 630090, Россия, Новосибирск, Кутателадзе, 18

E-mail: mamylov@solid.nsc.ru

Флавоноид кверцетин – перспективное для исследования соединение. Может применяться в качестве биодобавок и антиоксидантов. Биодоступность кверцетина ограничена низкой растворимостью в воде на уровне 10^{-3} М. Вопрос гидролитического поведения кверцетина в растворе остается актуальным.

Объект исследования кверцетин – 3,3',4',5,7-пентагидроксифлавоон, брутто-формула $C_{15}H_{10}O_7$. В структурной формула кверцетина можно отметить пять гидроксильных групп, способных к диссоциации. Все названные группы фенольного типа, поэтому объект должен представлять собой слабую кислоту. В литературе при обсуждении экспериментальных результатов обсуждается только одна Кд и ее значение варьируется в широких пределах. Это объясняется тем, что в растворе наряду с диссоциацией, возможны трансформация и окисление кверцетина [1]. В работе [2], посвященной квантово-химическому моделированию диссоциации кверцетина, уделено внимание сравнительной способности к диссоциации всех пяти гидроксильных групп. Нами ранее докладывались результаты потенциометрического определения констант диссоциации кверцетина в водных растворах. Было показано существование двух этапов диссоциации, определены значения pK_1 и pK_2 [3].

В настоящей работе представлены результаты квантово-химического моделирования (Gaussian-09, B3LYP/6-31+G**) диссоциации кверцетина по всем возможным положениям гидроксильных групп. Рассчитанные величины pK_{KM} сравниваются с экспериментальными $pK_{эксп}$, и литературными значениями. Предлагается процедура нормировки величин pK_{KM} .

The work was supported by the RNF grant No. 21-13-00046 and Project of ISSCM SB RAS No. FWUS-2021-0005.

Работа была выполнена с использованием ресурсов ЦКП Сибирский Суперкомпьютерный Центр ИВМиМГ СО РАН.

Литература

- [1] Пушкарёва Т.И., Зенкевич И. Г. Хромато-масс-спектрометрическая идентификация продуктов окисления кверцетина кислородом воздуха в водных растворах // Вестник СПбГУ. Физика и химия. 2017. Т. 4 (62). Вып. 1. С. 59–79. DOI: 10.21638/11701/spbu04.2017.107
- [2] Е. И. Мигачева, А. М. Кузнецов Расчеты методом функционала плотности ступенчатого депротонирования кверцетина в водных растворах // Вестник технологического университета. 2016. Т.19, №7, С.29-31
- [3] С.Г. Мамылов, И.О. Ломовский, О.И. Ломовский Константы диссоциации кверцетина. Кривые титрования //Сб. тезисов Всероссийская научная конференция с международным участием «Современные проблемы органической химии», сентябрь 12-14, 2022, Новосибирск, С.145

Оксадиазольные производные дезоксихолевой кислоты – новые малотоксичные простатопротекторные агенты с противовоспалительными свойствами

**Ю. В. Мешкова¹, Д. С. Баев¹, И. В. Сорокина¹, И. И. Попадюк¹,
О. В. Саломатина¹, Т. Г. Толстикова¹, Н. Ф. Салахутдинов¹**

¹Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,
Россия, 630090 Новосибирск, просп. акад. Лаврентьева, 9

E-mail: meshkova_29@mail.ru

Доброкачественная гиперплазия предстательной железы (ДГПЖ) является одним из широко распространенных урологических заболеваний у мужчин старше 45 лет. Триггером данного заболевания часто выступает местное и общее воспаление, поэтому успех медикаментозной терапии зависит от раннего подавления как пролиферативных, так и воспалительных процессов в простате. В настоящее время самыми эффективными простатопротекторами являются ингибиторы 5 α -редуктазы (финастерид и дутастерид), которые вызывают ряд побочных эффектов и не оказывают влияния на воспалительную оставляющую ДГПЖ. В связи с этим поиск новых малотоксичных простатопротекторов с противовоспалительной активностью является *актуальным*. В качестве таких агентов в НИОХ СО РАН были предложены оксадиазольные производные дезоксихолевой кислоты (Р-403, Р-410 и Р-418), простатопротекторные свойства которых были продемонстрированы ранее [1]. Целью данной работы явилась экспериментальная оценка противовоспалительных свойств и острой токсичности данных соединений в сравнении с финастеридом на животных моделях.

Исследования были выполнены на мышах-самцах CD-1. Противовоспалительные свойства определяли в модели острого и псевдоаллергического воспаления. Агенты и референс (индометацин) вводили внутривентриально в дозе 20 мг/кг, финастерид в дозе 10 мг/кг [2]. Для определения острой токсичности агенты вводили внутривентриально в дозах 750 и 1500 мг/кг. Величину LD₅₀ определяли методом пробит-анализа по Литчвилду–Уилкоксоу.

В моделях острого и псевдоаллергического воспаления установлено, что все исследуемые агенты в дозе 20 мг/кг оказывают достоверное противовоспалительное действие, в отличие от финастерида в дозе 10 мг/кг. По выраженности эффекта данные соединения не уступают индометацину в его эффективной дозе. Все исследуемые производные являются менее токсичными, чем финастерид и исходная синтетическая платформа: LD₅₀ > 1500, 1060 и 1260 мг/кг соответственно.

Литература

- [1] Ю.В. Мешкова, Д.С. Баев, И.В. Сорокина и др., *Биоорганическая химия*. 2023, Т. 49. № 1. С. 79-92
[2] W. Y. Jeon, O. S. Kim, C. S. Seo et al., *BMC Complementary and Alternative Medicine*. 2017, V. 17 (1)

Разработка алгоритмов химической дактилоскопии загрязнения объектов окружающей среды

Морозов С.В., Черняк Е.И., Ткачева Н.И., Пчельникова Т.Г., Лопатков А.Ю.

*Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 9;
email: morozov@nioch.nsc.ru*

Химическая дактилоскопия является основой экологической криминалистики (environmental forensics) – быстро развивающейся актуальной междисциплинарной областью знаний, в которую входят охрана окружающей среды, рациональное природопользование и охрана здоровья населения. Химическая дактилоскопия эффективно применяется для обследования территорий, подвергшихся антропогенному воздействию. Инструменты химической дактилоскопии используются для решения многих вопросов, связанных с окружающей средой, таких как определение характеристик загрязнения территорий, оценки риска для экосистем и населения, проектирование восстановительных работ и т.д. Алгоритмы химической дактилоскопии включают разработку следующих инструментов: информационно-аналитическую легенду исследуемых объектов и процессов с выявлением их характерных особенностей; целевую пробоподготовку; экспериментальное многовекторное хроматографическое профилирование (“отпечатки пальцев”); маркерные соединения и их диагностические характеристики; маркеры происхождения и возможных источников экологической опасности.

Методом ГХ/МС с использованием возможностей обзорного и целевого экологического анализа проведена химическая дактилоскопия территорий промышленных и природных объектов, экологических аварий и объектов накопленного экологического вреда опасными и особо опасными экотоксикантами (ПХБ, ПАУ, хлорфенолы, алкилфенолы; Cl, N, S, O-органические соединения разных классов) в различных регионах Сибири, включая Арктическую зону России.

Предложенный подход позволяет идентифицировать вещества, объекты, процессы, выявлять источники загрязнения объектов, эффективно выявлять характерные группы и типы ассоциаций загрязняющих веществ. Разработанные алгоритмы эффективно использованы для решения фундаментальных и прикладных задач охраны окружающей среды, экологической химии, оценки экологического риска, экологической экспертизы и разработки природоохранных технологий.

При поддержке Минобрнауки (ГЗ 122040400029-2)

Влияние окислительного повреждения охoG на стабильность дуплексов ДНК

Д. Насонов^{1,3}, С. Овчеренко^{1,3}, А. Шернюков¹, А. Ендуткин², Д. Жарков^{2,3}, Е. Багрянская¹

¹ Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, 630090, Россия, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 9

² Институт Химической Биологии и Фундаментальной Медицины СО РАН, 630090, Россия, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 8

³ Новосибирский государственный университет, 630090, Россия, Новосибирск, Пирогова, 1

E-mail: d.nasonov@g.nsu.ru

ДНК живых организмов постоянно повреждается и без хорошо отлаженной системы репарации накопление повреждений может привести к развитию рака, различным наследственным заболеваниям и преждевременному клеточному старению. Следовательно, изучение процессов, моделирующих репарацию ДНК, является актуальной задачей.

Одним из наиболее распространенных повреждений ДНК является 8-оксо-7,8-дигидрогуанин (8-оксогуанин, охoG), образующееся в результате модификации гуанина активными формами кислорода [1]. Цель данной работы – получить информацию о кинетике процесса открытия-закрытия поврежденных пар оснований и определить, как их наличие влияет на термодинамическую стабильность дуплексов ДНК. В работе рассмотрены дуплексы ДНК, содержащие «неправильные» пары охoG:C, G:A и охoG:A. Результаты исследования могут быть полезными для изучения механизма раннего распознавания повреждения охoG гликозилазами ДНК.

Химический обмен иминопротонов в ДНК с протонами воды, наблюдаемый в спектрах ЯМР, связан с процессом открытия-закрытия пар оснований. Информацию о кинетике последнего можно извлечь из зависимости константы скорости обмена от концентрации добавляемого катализатора обмена DFЕА. Для получения констант скорости обмена использовалась модифицированная методика ЯМР CLEANEX. Определены термодинамические свойства дуплексов, такие как температура и энтальпия плавления. Показано, что иминопротон пары охoG:A является существенно более доступным в открытом состоянии, чем в паре охoG:C [2]. Присутствие в дуплексе пары охoG:A оказывает бóльший термодинамически дестабилизирующий эффект, чем пары охoG:C. Эти отличия могут играть важную роль в процессе поиска повреждения охoG гликозилазами ДНК.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (21-14-00219).

Литература

[1] von Sonntag C. – Berlin - Heidelberg: Springer, 2006. – 523 с.

[2] S. Ovcherenko, A. Shernyukov, D. Nasonov, et. all, Journal of the American Chemical Society 2023 145 (10), 5613-5617

2-Незамещенные 5-арил(гетарил)-1-гидрокси-1*H*-имидазолы из 4-арил(гетарил)-1-гидрокси-2,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-2-карбоновых кислот

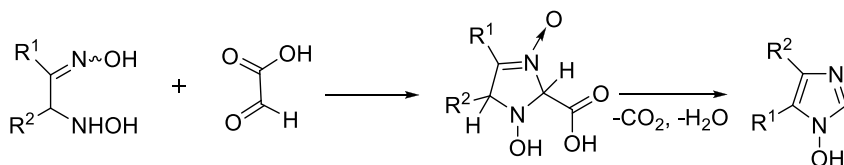
Е. Б. Николаенкова, С. Ю. Грищенко, А. Я. Тихонов

НИОХ СО РАН, 630090, Россия, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 9

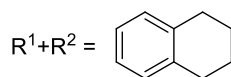
E-mail: neb@nioch.nsc.ru

Данные о 1-гидрокси-1*H*-имидазолах (или таутомерных им *N*-оксидах имидазола) с атомом водорода в положении 2 имидазольного цикла ограничены, так как в условиях реакции их получения, в ряде случаев, они перегруппировываются в соответствующие имидазолы.^{1,2} 2-Незамещенные 1*H*-имидазолы, как и их производные (*N*-алкил- и *N*-замещенные *N*-оксиды) являются исходными соединениями в синтезе новых производных с участием атома углерода в положении 2 имидазольного цикла.³

В данной работе взаимодействием алкилароматических 1,2-гидроксиаминооксимов с гидроксиламиногруппой у вторичного атома углерода с гидратом глиоксиловой кислоты получены 4-арил(гетарил)-1-гидрокси-2,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-2-карбоновые кислоты, которые при нагревании легко декарбоксилируются и дегидратируются, хемоселективно превращаясь в 5-арил(гетарил)-1-гидрокси-1*H*-имидазолы с атомом водорода в положении 2 имидазола.



R¹ = Ph, 4-ClC₆H₄, 4-MeOC₆H₄, 2-thienyl, 2-furyl; R² = Me;



Приводятся превращения 1-гидрокси-2,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-2-карбоновых кислот, синтез изомерного 1-гидрокси-1*H*-имидазола, подтверждающие хемоселективность вышеприведенной реакции.

Литература

- [1] Nikitina, P. A.; Perevalov, V. P. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2017**, *53*, 123. [*Химия гетероцикл. соединений* **2017**, *53*, 123.]
[2] . Baranov, V. V.; Rusak, V. V.; Kravchenko, A. N. *Russ. Chem. Bull.*, **2022**, *71*, 2016 [Изв. АН, Сер. Хим. **2022**, 2016]
[3] Uvarova, E. S.; Kutasevich, A.V.; Lipatov, E. S.; Mityanov, V. S. *Org. Biomol. Chem.* **2023**, *21*, 651.

Влияние различных форм гемоглобина на процесс распада тиосульфатного нитрозильного комплекса железа

В.О. Новикова¹, А.В. Марьина², О.В. Покидова¹, А.В. Куликов¹, и Н.А. Санина^{1,2,3}

¹Федеральный исследовательский центр химической физики и медицинской химии Российской академии наук, 142432, Россия, Черноголовка, пр-т академика Семенова, д. 1
²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991, Россия, Москва, Ленинские горы, д. 1

³Научно-образовательный центр «Медицинская химия» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный областной педагогический университет», 141014, Россия, Мытищи, ул. Веры Волошиной, 24.

E-mail: veronika@icp.ac.ru

Нитрозильный комплекса железа (НКЖ) $\text{Na}_2[\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2(\text{NO})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (комплекс 1) [1] представляет собой биядерный анионный тетранитрозильный тиосульфатный комплекс, обладающий антимагистатической и вазодилататорной активностью. NO, выделившийся в процессе распада НКЖ, может реагировать с различными гемсодержащими белками, в том числе с гемоглобином, основным белком эритроцитов крови. С этой точки зрения целью настоящей работы явилось исследование процесса распада комплекса 1 в модельных системах с различными формами гемоглобина: дезоксигемоглобином (Hb), оксигемоглобином (HbO_2) и метгемоглобином (MetHb).

Согласно данным УФ-спектроскопии при введении комплекса 1 в раствор HbO_2 NO, выделившийся при диссоциации комплекса 1, реагирует с белком с образованием нитрат-иона и метгемоглобина (metHb): $\text{HbO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{metHb} + \text{NO}_3^-$. Hb с NO в растворе комплекса 1 образует нитрозилгемоглобин: $\text{Hb} + \text{NO} \leftrightarrow \text{HbNO}$. Установлено, что при увеличении концентрации белка наблюдается уменьшение константы скорости реакции, что свидетельствует о стабилизации комплекса 1 на поверхности белка: образование NO из белок-связанного комплекса происходит медленнее. В системах с MetHb образование продукта (HbNO) наблюдается только в анаэробных условиях.

Таким образом, показано, что при включении Hb, HbO_2 , MetHb в биотрансформацию комплекса 1 они будут влиять на его процесс распада, в том числе на NO-донорную активность.

Исследование выполнено по теме Государственного задания, № гос. регистрации № АААА-А19-119071890015-6

Литература

[1] Sanina N.A et al. *Russ. J. Coord. Chem.* **2005**, 31 (5), 301-306

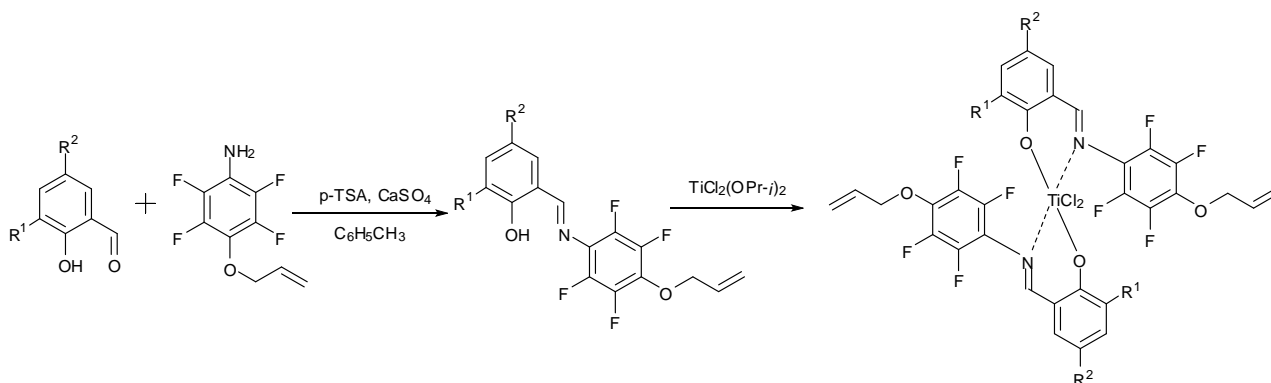
Дизайн новых гибридных салицилальдарилиминных комплексов дихлорида титана(IV) для синтеза неспутанного СВМПЭ

И.В. Олейник, И.К. Шундрин, И.И. Олейник

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова, 630090, Россия,
Новосибирск, проспект Ак. Лаврентьева, д. 9
E-mail: olk@nioch.nsc.ru

Известные салицилальдарилиминные комплексы дихлорида титана(IV), структура которых способствует их самоиммобилизации на растущей макромолекуле в процессе полимеризации этилена [1, 2], обеспечивают возможность получения высококристаллических реакторных порошков сверхвысокомолекулярного полиэтилена, макромолекулы которого уложены в стопки кристаллических ламелей с низким числом зацеплений. СВМПЭ такой морфологии (неспутанный СВМПЭ) является ценным полимером, поскольку пригоден для получения сверхвысокопрочного и высокомодульного волокна технологически простым, безопасным, экологичным и малозатратным способом «холодного формования».

Разработан дизайн новых самоиммобилизирующихся комплексов дихлорида титана(IV) и изучена их каталитическая активность в составе каталитической системы полимеризации этилена. Найден удобный способ синтеза и получена серия замещенных салицилальдарилиминных комплексов дихлорида титана(IV), содержащих 4-аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенилиминогруппу. При активации MAO все комплексы являются высокоактивными (до 27.8×10^6 ГПЭ·моль $_{Ti}^{-1}$ ·МПа $_{C_2H_4}^{-1}$ ·ч $^{-1}$) в температурном интервале 10-60°C.



Каталитическая система позволяет получать реакторные порошки неспутанного СВМПЭ с *MM* от 4.4 до 16.0×10^6 Г·моль $^{-1}$, $T_{пл}$ 137-144°C, с высокой кристаллическостью (до 97%) и низкой насыпной плотностью (не выше 0.1 г·см $^{-3}$).

Литература

- [1]. Oleinik I.I., Oleinik I.V., Ivanchev S.S., Tolstikov G.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2014**, 50(11), 1565-1572.
- [2]. Олейник И.И., Олейник И.В., Шундрин И.К. *Патент RU 2645357 (2018)*.

Синтез алкилзамещенных 2-перфторарил-1*H*-имидазол-1-олов и алкилзамещенных 2-перфторарил-1*H*-имидазолов

**И. А. Оськина, А. С. Виноградов, В. И. Краснов, И. Ю. Багрянская,
Б. А. Селиванов, В. А. Савельев, В. Е. Платонов, А. Я. Тихонов**

*ФГБУН «Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО
РАН», Россия, 630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 9
e-mail: oi@nioch.nsc.ru*

Взаимодействием алифатических 1,2-гидроксиаминооксимов с перфторароматическими альдегидами получены алкилзамещенные 2-перфторарил-1*H*-имидазол-1-олы. Реакцией алкилзамещенных 2-перфторарил-1*H*-имидазол-1-олов с хлорацетоном получены алкилзамещенные 2-перфторарил-1*H*-имидазолы. Из данных рентгеноструктурного анализа следует, что алкилзамещенные 2-(6-гидрокси-1,1,2,2,3,3,4,7-октафториндан-5-ил)-1*H*-имидазол-1-олы в кристалле существуют в N-оксидной форме.

Фотоактивируемые доноры оксида азота (NO) на основе N-нитрозо производных BODIPY

М.А. Панфилов¹, А.Ю. Воробьев¹, Т.Ю. Карогодина¹, А.Е. Москаленский²

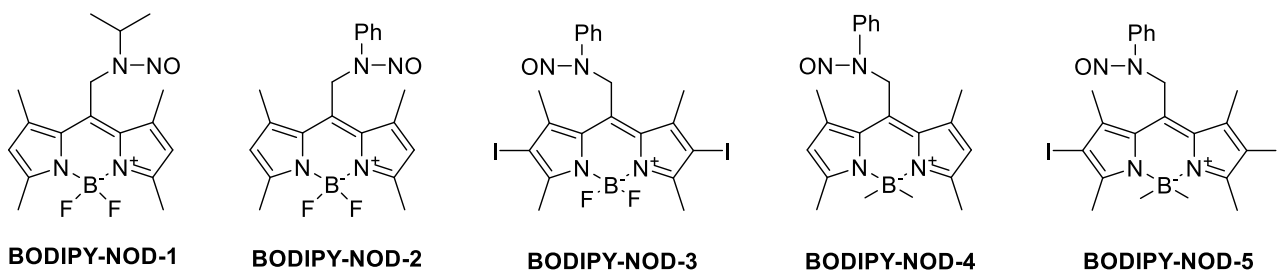
¹Новосибирский Институт Органической Химии СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д.9

²Новосибирский государственный университет, 630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 1

E-mail: panfilov@nioch.nsc.ru

Оксида азота (NO) является уникальной молекулой, которая принимает участие в различных жизненно важных процессах[1–3]. В свою очередь, отклонение уровня NO от нормального приводит к развитию различных патологий. Многообещающей альтернативой применению традиционных препаратов для лечения дисбаланса NO является применение фотоактивируемых NO, которые под действием света различной длины волны высвобождают целевую молекулу. Зачастую, такие доноры состоят из хромофора (красителя) и фрагмента, ответственного за фотовысвобождение NO.

В данной работе был получен ряд N-нитрозо соединений на основе остова BODIPY. Были исследованы фотофизические свойства полученных соединений в зависимости от заместителей в ядре хромофора. С помощью ловушки DAR-2 было показано, что полученные соединения способны выделять NO при облучении зеленым светом. Также была исследована способность веществ генерировать синглетный кислород при облучении.



Литература

1. Loscalzo J. Nitric oxide and its role in the cardiovascular system / J. Loscalzo, G. Welch // Progress in Cardiovascular Diseases. – 1995. – Vol. 38. – № 2. – P. 87-104.
2. Nitric Oxide: The Versatility of an Extensive Signal Molecule / L. Lamattina, C. García-Mata, M. Graziano, G. Pagnussat // Annual Review of Plant Biology. – 2003. – Vol. 54. – Nitric Oxide. – № 1. – P. 109-136.
3. Velayutham M. Nitric Oxide Signaling in Biology / M. Velayutham, J. L. Zweier // Messenger. – 2013. – Vol. 2. – № 1. – P. 1-18.

Синтез замещенных 2-этил[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиридина по реакции Хорнера-Уодсворта-Эммонса

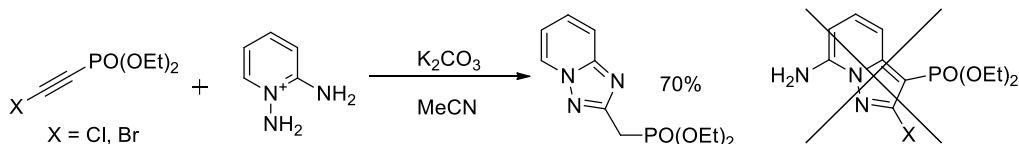
И.Р. Филиппов¹ и А.Ю. Воробьев¹

¹Новосибирский институт органической химии СО РАН, 630090, Россия, Новосибирск,
Проспект академика Лаврентьева, 9

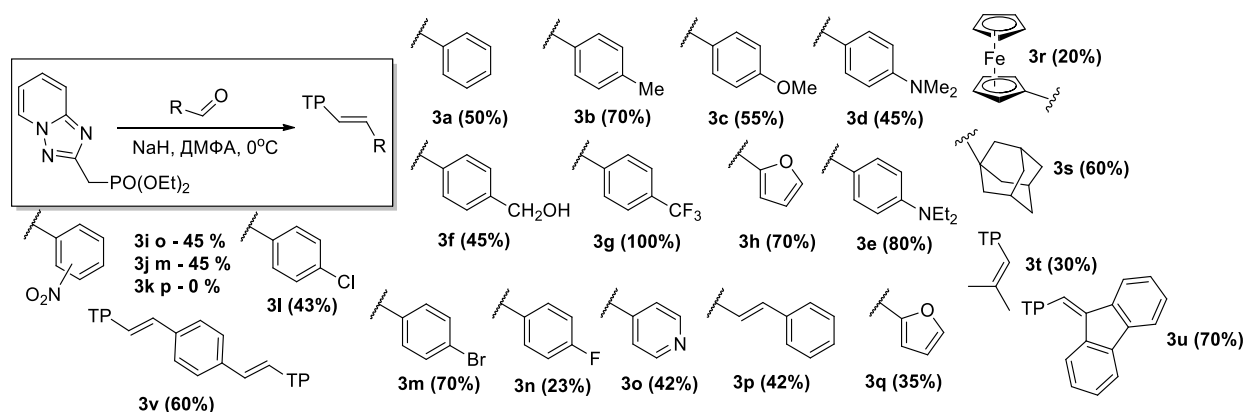
E-mail: iphilipp@nioch.nsc.ru

Остов [1,2,4]триазоло[1,5-а]пиридина (**ТР**) широко используется в качестве строительного блока в дизайне лекарственных препаратов [1], а также активно применяется в создании новых полупроводниковых материалов [2]. Классическим подходом к формированию остова **ТР** является конденсация карбонильного соединения и гидразинил-2-пиридином или солями 1,2-диаминопиридиния.

В ходе нашего предшествующего масштабного исследования реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения [3] фосфонатных производных ацетилена было обнаружено, что вместо ожидаемого образования полизамещенного остова пиразоло[1,5-а]пиридина, наблюдается образование диэтил ([1,2,4]триазоло[1,5-а]пиридинил-2-метил)фосфоната, который является удобным стартовым реагентом в реакции Хорнера-Уодсворта-Эммонса.



В ходе работы были получены ароматические, гетероциклические, алифатические (в том числе стерически затрудненные) производные **ТР** с выходами от низкого до практически количественного.



Литература

- [1]W. Song, L. Shi, L. Gao [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2018. – Vol. 10. – № 6. – P. 5714-5722.
[2].M. Siu, R. Pastor, W. Liu [et al.] // Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters. – 2013. – Vol. 23. – № 17. – P. 5014-5021.
[3].I. Philippov, Y. Gatilov, A. Sonina, A. Vorob'ev // Molecules. – 2022. – Vol. 27. – № 22. – P. 7913.

Исследование NO-донорной и ФДЭ ингибирующей активности нитрозильных комплексов железа с производными тиомочевины

О.В. Покидова,¹ Н.С. Емельянова¹, Б.Л. Психа¹, Л.В. Татьянаенко¹, и Н.А. Санина^{1,2,3}

¹Федеральный исследовательский центр химической физики и медицинской химии Российской академии наук, 142432, Россия, Черноголовка, пр-т академика Семенова, д. 1
²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991, Россия, Москва, Ленинские горы, д. 1

³Научно-образовательный центр «Медицинская химия» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный областной педагогический университет», 141014, Россия, Мытищи, ул. Веры Волошиной, 24.

E-mail: pov@icp.ac.ru

Динитрозильные комплексы железа являются депо NO *in vivo*. Их синтетические аналоги, комплексы с производными тиомочевины $[\text{Fe}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2(\text{NO})_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (комплекс 1) и $[\text{Fe}(\text{SC}(\text{NH}_2)(\text{NHC}_2\text{H}_5))_2(\text{NO})_2]^+\text{Cl}^-[\text{Fe}(\text{SC}(\text{NH}_2)(\text{NHC}_2\text{H}_5))\text{Cl}(\text{NO})_2]^0$ (комплекс 2) обладают терапевтическим потенциалом для лечения социально значимых заболеваний [1-3].

Целью данной работы было изучение трансформации комплексов (в том числе NO-донорной активности) в водных растворах и их влияния на функции фосфодиэстеразы (ФДЭ). Действие комплексов на гуанилатциклазу (за счет генерации NO) и ФДЭ, будет стимулировать резкое увеличение содержания циклических нуклеотидов, что, в свою очередь, приведет к расслаблению гладкой мускулатуры сосудов.

Анаэробный процесс разложения комплексов изучали с помощью УФ-спектроскопии, амперометрии, квантово-химического и кинетического моделирования. Предложены схемы реакции разложения и рассчитаны константы скорости.

Установлено, что комплексы в концентрации 10^{-4} М ингибируют функцию ФДЭ на $(87\pm 9)\%$ (комплекс 1) и $(82\pm 8)\%$ (комплекс 2). Лиганды не оказывают существенного влияния на активность фермента. Эти данные свидетельствуют о том, что изученные комплексы могут проявлять вазодилатирующую и антигипертензивную активность.

Работа выполнена по теме государственного задания, № государственной регистрации АААА-А19-119071890015-6. Исследование распада комплекса 2 выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-00316).

Литература

- [1] N.A. Sanina, N.Y. Shmatko, D.V. Korchagin, G.V. Shilov, et. al. *J. Coord. Chem.* **2016**, 69, 812–825
[2] N.A. Sanina, S.M. Aldoshin, N.Y. Shmatko, D.V. Korchagin, et. al. *Inorg. Chem. Commun.* **2014**, 49, 44–47
[3] N. Sanina, N. Shmatko, T. Stupina, A. Balakina, et. al., *Molecules.* **2017**, 22, 1426.

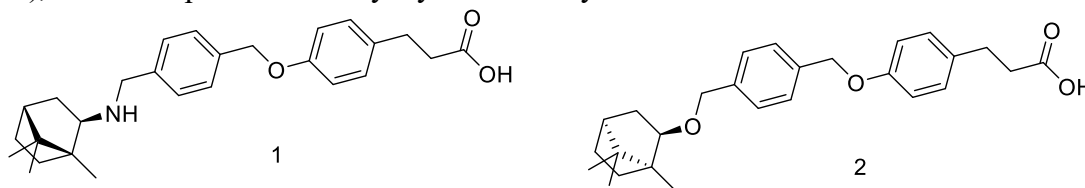
Изучение гипогликемического и гепатопротекторного действия борнилсодержащих производных бензилоксифенилпропановой кислоты на диет-индуцированной модели сахарного диабета 2 типа

Д.А. Понькина, С.О. Куранов, Н.А. Жукова, М.Л. Маренина, Ю.В. Мешкова, М.В. Хвостов, О.А. Лузина, Т.Г. Толстикова, Н.Ф. Салахутдинов

Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН, просп.
Академика Лаврентьева, 9 г. Новосибирск, 630090, Российская Федерация;
email: daponkina@nioch.nsc.ru

Сахарный диабет 2 типа (СД2) - одно из наиболее значимых эндокринологических заболеваний в настоящее время. Из-за наличия побочных эффектов зачастую сложно подобрать эффективную терапию, следовательно, поиск новых гипогликемических средств остается актуальной задачей для современной фармакологии.

Одной из мишеней, в отношении которой активно ведется поиск новых антидиабетических средств является рецептор свободных жирных кислот - 1 (FFAR1). Ранее нами было показано, что соединение **1**, являющееся агонистом FFAR1, проявляет гипогликемический [1] и гепатопротекторный эффект [2] в тестах *in vivo* на мышах. Его структурный аналог – соединение **2** продемонстрировал гипогликемический эффект на генетической модели СД2 (линия C57Bl/6J^{Ay}) [3]. В данной работе мы изучали соединения **1** и **2** в дозе 30 мг/кг *per os* в течение 4-х недель на мышах с диет-индуцированным СД2 (линия C57Bl/6J), а также провели более углубленное изучение их механизма действия.



Для определения гипогликемического действия по окончании эксперимента был проведен ОГТТ, в котором искомая активность была обнаружена у соединения **2**. При гистологическом исследовании срезов печени наблюдалось уменьшение стеатоза при введении соединения **1**, что подтверждает наличие у него гепатопротекторного действия. Также было установлено снижение концентрации АЛТ при введении обоих соединений.

Поскольку ранее было показано, что соединение **1** является агонистом FFAR1, мы исследовали способность соединения **2** активировать данный рецептор, что и было обнаружено в исследовании *in vitro*. Так как соединения **1** и **2** являются агонистами FFAR1 мы оценивали их способность повышать концентрацию инсулина и глюкозозависимого инсулинотропного полипептида (GIP) после нагрузки глюкозой (2,5 г/кг). Было установлено, что при введении обоих соединений концентрация этих гормонов в крови мышей возрастала.

Таким образом, полученные результаты указывают на то, что соединения **1** проявляет гепатопротекторное действие, тогда как соединение **2** – гипогликемическое действие. Из-за того, что оба соединения являются агонистами FFAR1 их фармакологические эффекты, вероятно, обусловлены активацией этого рецептора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-00246).

Литература

- [1] S.O. Kuranov, O.A. Luzina, O. Onopchenko // *Bioorg. Chem.* – 2020. – V. 99. – P. 103830.
- [2] D. Pon`kina, S. Kuranov, M. Khvostov // *Molecules* – 2023. – V. 28 (1). – P.396-409.
- [3] S. Kuranov, O. Luzina, M. Khvostov // *Pharmaceuticals* – 2020. – V. 13 (11). – P.404-426.

Синтез из муконовой кислоты 1,6-диарилзамещенных гекса-диендионов, - диендиолов и -дионов

А.И. Пузанов^{1,2} Д.Н. Закусило,¹ А.В. Васильев^{1,2}

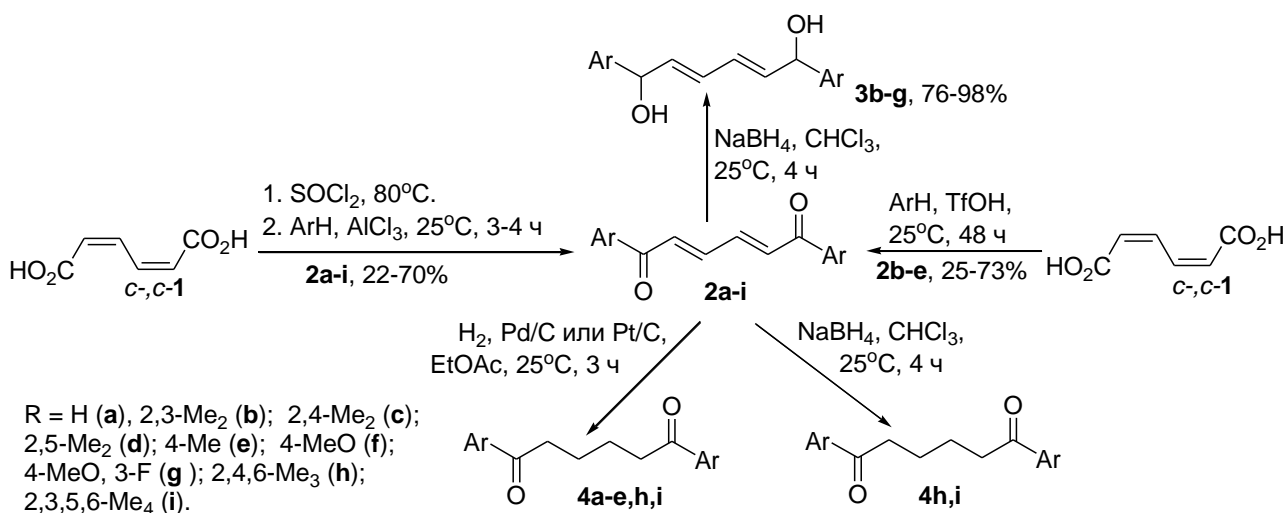
¹Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет, 194021, Россия,
Санкт-Петербург, Институтский пер., 5

²Санкт-Петербургский государственный университет, 199034, Россия, Санкт-Петербург,
Университетская наб., 7/9

E-mail: aruzanov21@mail.ru

Муконовую (гекса-2,4-диеновую) кислоту получают при окислении бензола и др. аренов в нефтехимическом синтезе или путем микробиологических превращений целлюлозы и лигнина, являющихся возобновляемыми растительными ресурсами. До настоящего времени муконовая кислота активно не используется в тонком органическом синтезе. Хотя, из неё можно получать новые соединения, имеющие практическое значение.

В данной работе разработаны способы ацилирования аренов с помощью *цис*-, *цис*-муконовой кислоты *c*-, *c*-1 через её хлорангидрид с последующим взаимодействием с аренами под действием $AlCl_3$ или напрямую из кислоты в трифторметансульфоновой кислоте CF_3SO_3H (TfOH), что приводит к сопряженным гексадиендионам **2a-i**. Последние можно восстановить в гексадиендиолы **3** или гексадионы **4** в зависимости от структуры диендионов **2** и используемого восстановителя ($NaBH_4$ или H_2).



Таким образом, нами продемонстрированы первые примеры применения муконовой кислоты в тонком органическом синтезе для получения C₆-диендионов, диендиолов и диенов. Полученные соединения могут быть использованы в качестве мономеров для полимеризации, предшественников для синтеза гетероциклов и др. веществ.

Исследование мобильности модифицированных триарилметильных радикалов в вязких средах методами ЭПР

А.Е. Райзвих, К.А. Ломанович, В.М. Тормышев, Е.Г. Багрянская

¹НИОХ СО РАН, 630090, Россия, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 9

E-mail: a.raizvikh@g.nsu.ru

Стабильные нитроксильные и тритильные радикалы широко используются в качестве спиновых меток и спиновых зондов [1]. Триарилметильные (ТАМ) радикалы отличаются узкими линиями в спектрах ЭПР и большими временами релаксации электронного спина. Благодаря этим особенностям ТАМ широко используется в томографии ЭПР в качестве зонда на концентрацию кислорода, и как спиновая метка в импульсной дипольной ЭПР спектроскопии для исследования структур биомолекул [2].

В работе изучены функциональные свойства синтезированных в НИОХ СО РАН Finland и ОХ063 радикалов, обогащенных ¹³С по положению центрального атома углерода, спектр ЭПР которых чувствителен к вязкости среды. Методами ЭПР были получены времена корреляции вращения ¹³С ТАМ в растворах глицерин/вода и трегалоза/вода. Полученные результаты демонстрируют возможность использования ТАМ в качестве спиновых зондов для изучения микровязкости сред. Показана возможность применения ТАМ в качестве спиновой метки для изучения проникновения неупорядоченного белка RL2 в раковые клетки человека.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-14-00219.

Литература

- [1] Bagryanskaya E. G. et al. Development and application of spin traps, spin probes, and spin labels //Methods in enzymology. – Academic Press, 2015. – Т. 563. – С. 365-396.
[2] Velayutham M. et al. Biological Applications of Electron Paramagnetic Resonance Viscometry Using a ¹³C-Labeled Trityl Spin Probe //Molecules. – 2021. – Т. 26. – №. 9. – С. 2781.

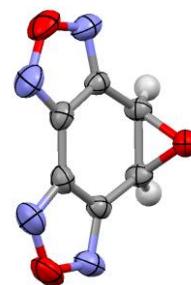
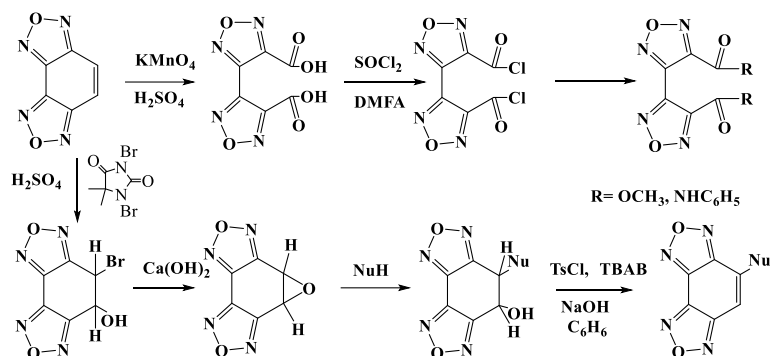
Функционализация бензодифуразана (БДФ)

Самсонов В. А., Гатилов Ю. В., Брызгалов А. О.

Новосибирский институт органической химии им. Ворожцова Н.Н.

Бензодифуразан (БДФ) и его производные являются биологически активными соединениями [1]. Активность зависит от заместителей в БДФ. Введение заместителей - ключевая проблема функционализации БДФ. БДФ инертен в реакциях электрофильного и нуклеофильного замещения атомов водорода. Однако мы нашли, что при окислении калием марганцевокислым в серной кислоте с выходом 70 % образуется дикислота, которая легко превращается в дихлорангидрид. При взаимодействии последнего с аминами или спиртами получены соответствующие амиды или сложные эфиры дикислоты.

Производные БДФ обычно синтезируют шаблонной макроциклизацией с использованием подходящим образом замещенных исходных материалов. Прямое введение функциональных групп в БДФ представляет собой ценная, но малоизученная альтернатива.



Nu = морфолино, фениламино, фенокси, этилглицинат, этил-2-меркаптоацетат, амино, гидроксид, 4-фенилпиперидин-1-ил.

Нами найдено, БДФ легко взаимодействует с 1,3-дибром-5,5-диметилгидантоином в серной кислоте с образованием 5-бром-4,5-дигидробензо[1,2-с:3,4-с']бис-([1,2,5]оксадиазол)-4-ола, который при обработке основанием (гидрооксидом кальция) превращается в 1а,7б-дигидрооксирено[2',3':5,6]-бензо[1,2-с:3,4-с']бис-([1,2,5]оксадиазол). Строение соединения установлено методом РСА. Полученное соединение проявляет обычные свойства эпоксидов. Легко присоединяет нуклеофилы с образованием соответствующих спиртов, которые при обработке п-толуолсульфохлоридом в присутствии тетрабутиламмоний бромидом (ТВАВ) и едкого натра в бензоле дают функциональные производные БДФ. Строение соединений установлено на основании спектральных и аналитических данных.

1. Ф. С. Левинсон, М. И. Евгеньев, Е. А. Ермолаева, С. И. Ефимов, И. Ф. Фаляхов, Т. В. Гарипов, Р. Г. Каримова. *Хим.-фарм. журн.* **37**(10), 12-15 (2003).

Синтез 1,3,5-тризамещенных пиразолов, содержащих фрагмент амида бетулоновой кислоты

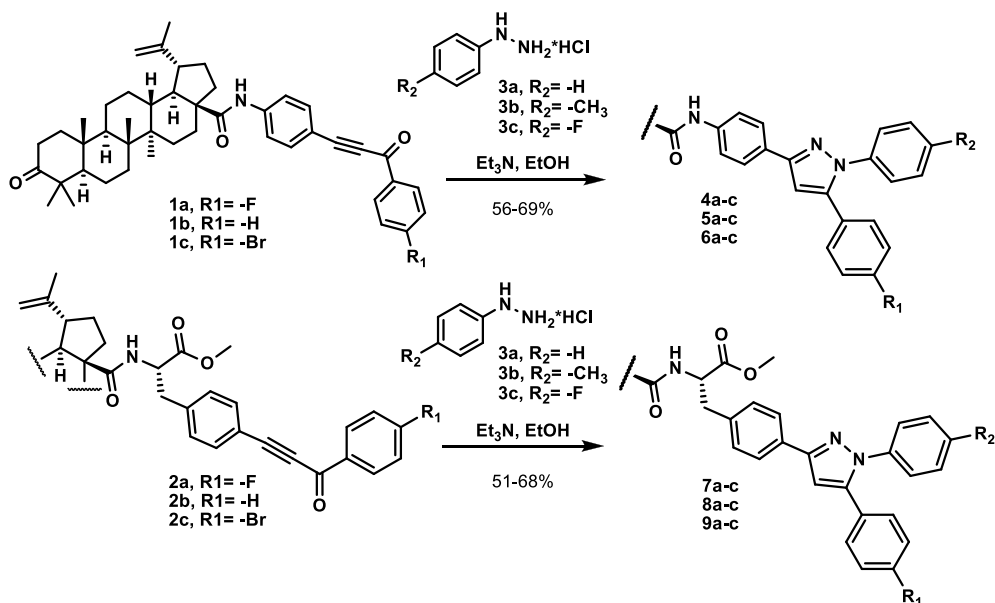
М.Д. Семенова, С.А. Попов, Э.Э. Шульц

630090, Новосибирский Институт органической химии СО РАН, Российская Федерация. г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д.9

E-mail: maria semenova@nioch.nsc.ru

Синтетические производные бетулоновой кислоты обладают широким спектром биологического действия, включая противовоспалительную и противоопухолевую активность.

Ранее нами предложены методики синтеза α,β -алкинилкетонов **1 а-с** и **2 а-с** на основе реакции кросс-сочетания тритерпеноидных терминальных алкинов с хлорангидридами карбоновых кислот [1]. В ходе текущей работы мы исследовали взаимодействие алкинилкетонов **1 а-с** и **2 а-с** с ароматическими гидразинами **3а-с**. Показано, что циклизация соединений **1 а-с** и **2 а-с** с арилгидразинами протекает региоселективно и приводит к образованию 1,3,5-тризамещенных пиразолов, содержащих терпеноидный заместитель в положении С-3 пиразольного фрагмента. Так, соответствующие соединения были получены нами с выходами 56-68% при кипячении в этаноле в присутствии триэтиламина.



Таким образом, предложен метод синтеза новых соединений, содержащих фармакофорные фрагменты амида бетулоновой кислоты и арилпиразолов, проведена оценка биологической активности полученных соединений.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 23-73-00077.

Литература: [1] Semenova M.D et al, Steroids, 2022, V.184, № 109042

Влияние природы заместителя на структуру и люминесцентные свойства ацилпиразолонов лантаноидов

Д.Д. Шикин¹, Ю.А. Белоусов¹, В.Е. Гончаренко²

¹ Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Россия, Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 3

² Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 119991, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д. 53

E-mail: diniil.shikin.99@mail.ru

Ацилпиразолонны (рис. 1) как лиганды для синтеза люминесцентных комплексов лантаноидов привлекают исследователей своей сравнительно низкой энергией возбуждения, синтетической доступностью и относительно высокой по сравнению с другими 1,3-дикетонатами энергией триплетного уровня ($22\ 000\ \text{см}^{-1}$), что позволяет эффективно sensibilizировать люминесценцию ионов тербия и диспрозия, для которых энергии резонансных уровней составляют $20\ 408\ \text{см}^{-1}$ и $20\ 833\ \text{см}^{-1}$ соответственно.

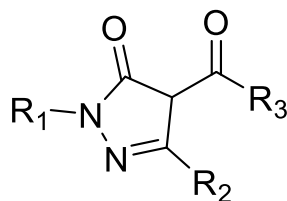


Рис. 1. Структурная формула ацилпиразолонна $\text{HQ}^{\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3}$.

Несмотря на возможность варьирования заместителей в трёх положениях, большинство работ посвящено замещению при карбонильной группе (R_3), а влияние природы заместителей R_1 и R_2 на положение триплетного уровня ацилпиразолонна остаётся не исследованным. Поэтому целью данной работы является синтез и исследование свойств комплексов гадолиния состава $[\text{GdQ}_3(\text{H}_2\text{O})_m(\text{DMF})_n]$, где Q – анион соответствующего ацилпиразолонна $\text{HQ}^{\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3}$, m и n меняются 0 до 2; $\text{R}_1 = 1\text{-Nh}, 2\text{-Nh}, \text{Ph}, t\text{-Bu}$; $\text{R}_2 = \text{Ph}, \text{Me}$; $\text{R}_3 = \text{Ph}, \text{Me}, \text{Cp}$.

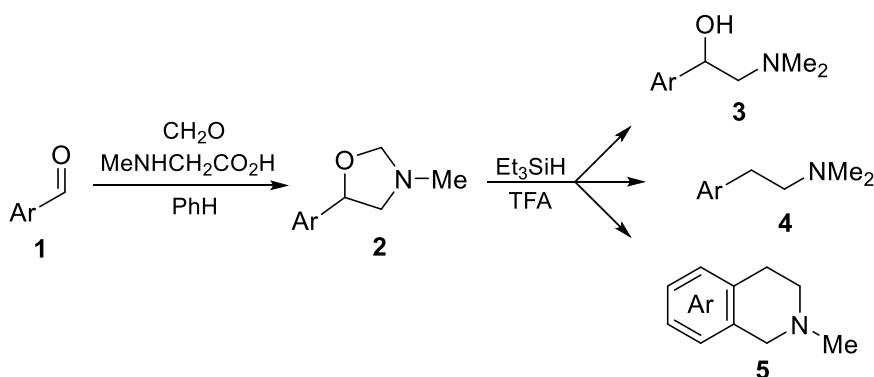
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ в рамках проекта № 23-23-00393.

Восстановление 5-арилоксазолидинов с помощью триэтилсилана

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

Уральский федеральный университет
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
E-mail: smorodina.anastasia@mail.ru

Реакция [3+2] циклоприсоединения нестабилизированных азометин-илидов к ароматическим альдегидам **1** в одну стадию приводит к 5-арилоксазолидинам **2**. Последние являются универсальными интермедиатами в синтезе различных азотсодержащих соединений. В настоящей работе мы продемонстрировали новый метод восстановления оксазолидинового цикла с помощью триэтилсилана в среде трифторуксусной кислоты. В зависимости от заместителей в ароматическом ядре 5-арилоксазолидина, а также условий реакции, данное восстановление приводит к трем типам продуктов: *N,N*-диметиларилэтиламинам **4**, *N,N*-диметиларилэтанолaminaм **3** и *N*-метил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолинам **5**. Данный подход является одним из кратчайших путей синтеза β -арилэтиламинового фрагмента путем восстановительного алкиламинометилирования ароматических альдегидов.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-73-10008.

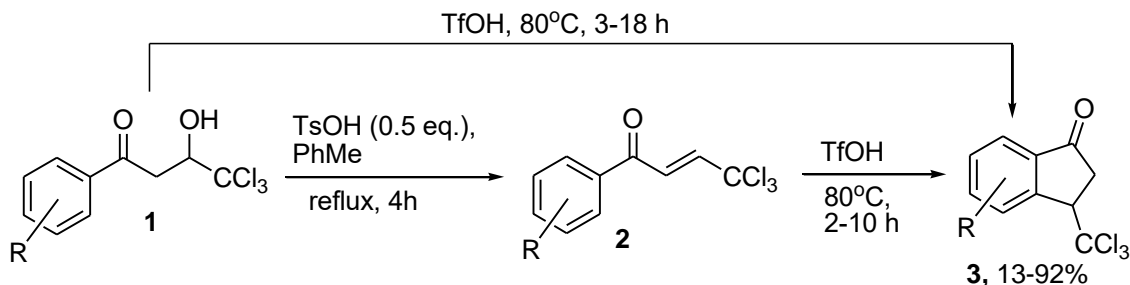
Синтез новых 3-трихлорметил-замещенных индан-1-онов путем электрофильной циклизации сопряженных енонов или β -гидроксикетонов

Соколов В.А., Васильев А. В.

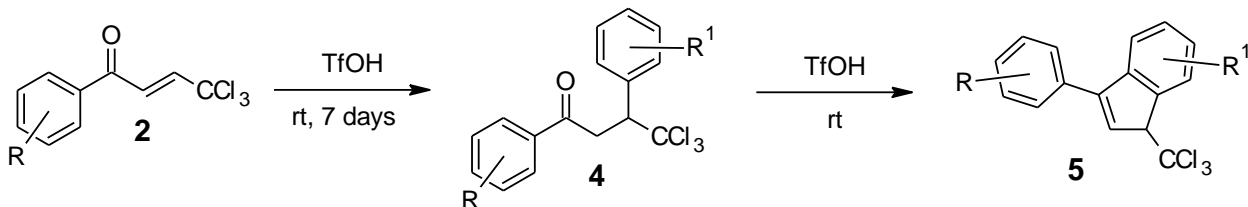
Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия, st079499@student.spbu.ru

Суперэлектрофильная активация алкенов, алкинов и алленов является эффективным методом синтеза новых органических веществ [1]. Одним из классов органических соединений, из которых под действием суперкислотных реагентов можно генерировать реакционноспособные электрофильные частицы, являются 1-арил-4,4,4-трихлорбут-3-ен-1-оны (CCl_3 -еноны) – вещества с широкими синтетическими возможностями. Целью настоящей работы было изучение реакций таких CCl_3 -енонов в суперкислоте Бренстеда $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (трифторметансульфоновая кислота, TfOH).

Найдено, что 1-арил-4,4,4-трихлорбут-2-ен-1-оны **2**, а также их синтетические предшественники 1-арил-3-гидрокси-4,4,4-трихлорбутан-1-оны **1** (CCl_3 - β -гидроксикетоны) в TfOH при 80°C за 2-18 ч образуют с выходами 13-92% продукты электрофильной циклизации **3** – 3-(трихлорметил)индан-1-оны, являющиеся новыми не описанными ранее производными инданового ряда.



Также обнаружено, что 1-арил-4,4,4-трихлорбут-2-ен-1-оны **2** при комнатной температуре в TfOH способны образовывать с аренами продукты электрофильного замещения **4** – 4,4,4-трихлор-1,3-диарилбутан-1-оны. В случае, если новое ароматическое кольцо содержит электронодонорные заместители, происходит дальнейшее преобразование 4,4,4-трихлор-1,3-диарилбутан-1-онов **4** в замещённые 3-арил-1-(трихлорметил)индены **5**.



Исследование выполнено при поддержке гранта РФФ 21-13-00006.

[1] Vasilyev A.V. *Advances in Organic Synthesis*, 2018, 8, 81-120.

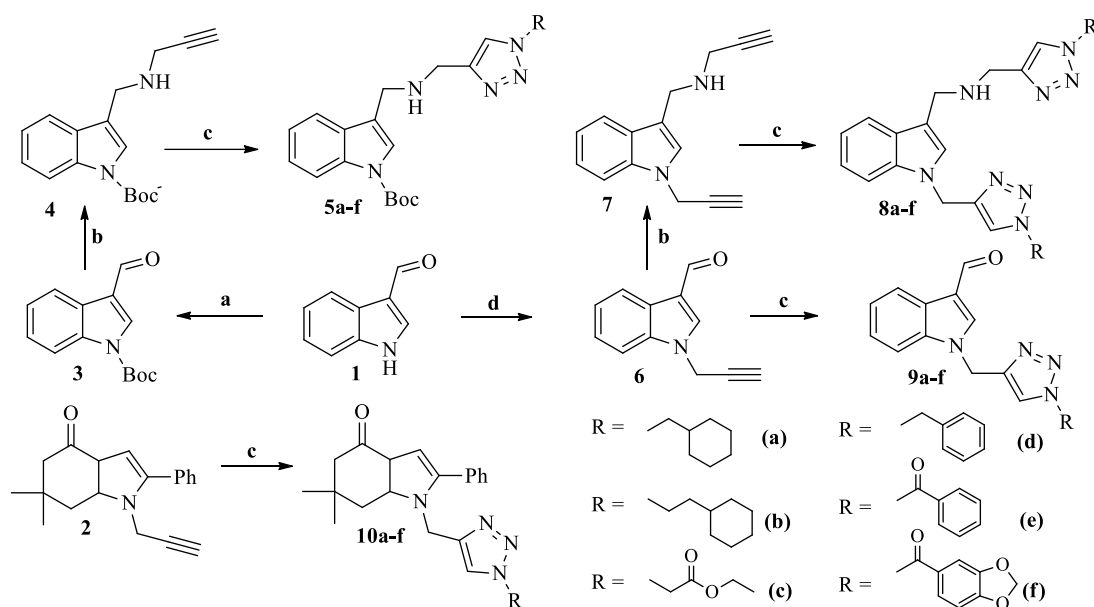
Новые производные индола и тетрагидроиндола с триазольным фрагментом

В.А. Сорокина, А.Н. Лобов, И.П. Цыпышева

УфИХ УФИЦ РАН, 450054, г. Уфа, проспект Октября, 71.

E-mail: tsypysheva.ip@gmail.com

С целью синтеза новых цитотоксических агентов – потенциальных ингибиторов циклин-зависимых киназ (CDKs), регулирующих жизненный цикл опухолевых клеток, осуществлены химические превращения доступных индол-3-карбальдегида **1** и тетрагидроиндолона **2** [1] путем 1,3-диполярного циклоприсоединения азидов к алкинильным производным.



Реагенты и условия: **a)** Boc_2O , DMAP, THF, 20 °C; **b)** $\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{NH}_2$, толуол, 110 °C, затем MeOH, NaBH_4 , 20 °C; **c)** RN_3 , $\text{CuSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, NaAsc, $t\text{-BuOH}:\text{H}_2\text{O}$, 45 °C; **d)** $\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$, K_2CO_3 , DMF, 20 °C.

Взаимодействием пропаргила бромистого с атомом азота или пропаргиламина с карбонильной группой **1** получены алкины **4**, **6** и **7** (выход 67-92%). Реакция **4**, **6**, **7** и **2** с азидами в условиях, приведенных на схеме, привела к целевым триазолам **5a-f**, **8a-f**, **9a-f** и **10a-f** с выходами от 56 до 87%.

Литература

[1] R. Martinez, A. Clara-Sosa, M.T. Ramirez-Apan, *Biorg. Med. Chem.*, **2007**, *15*, 3912-3918.

Работа выполнена в рамках Государственного задания УфИХ УФИЦ РАН «Синтез биологически активных веществ на основе природных соединений. Создание экологически чистых материалов и технологий» № 122031400260-7.

Синтез 1-ацилметилено-пирроло[1,2-с]оксазолов [3+2]-циклизацией 2-ацилэтинилпирролов с карбонильными соединениями

С.А. Степанова, Д.Н. Томилин, Л.Н. Собенина и Б.А. Трофимов

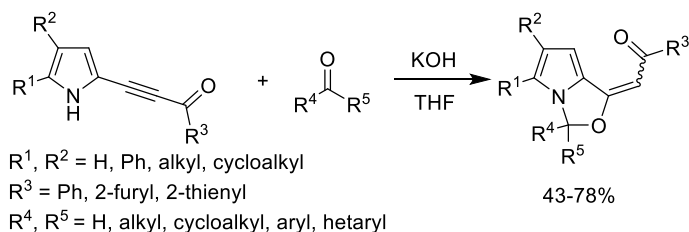
ФГБУН Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, 664033, Россия,
Иркутск, ул. Фаворского 1

E-mail: stepanova_sofia@bk.ru

Пирроло[1,2-с]оксазолы, объединяющие в своей молекуле биологически важные пиррольные и оксазольные циклы, остаются до сих пор достаточно редкими и малодоступными соединениями, что обусловлено отсутствием подходящих методов их синтеза. Тем не менее, эта бициклическая система входит в состав многих соединений с выраженной биологической активностью, а также высокотехнологичных материалов. Учитывая вышесказанное, разработка простых и эффективных методов синтеза пирроло[1,2-с]оксазолов может рассматриваться как актуальная задача синтетической химии.

Наши исследования показали, что удобной платформой для синтеза этих соединений могут стать ацилэтинилпирролы, ставшие легко доступными благодаря открытию кросс-сочетания пирролов с электрофильными галогенацетиленами [1].

Реакция ацилэтинилпирролов с карбонильными соединениями (кетонами и альдегидами) протекает в системе КОН/ТГФ при комнатной температуре и приводит через 1-2 ч к ацилметиленпирроло[1,2-с]оксазолам с выходом 43-78%.



Последние образуются в виде смеси *E,Z*-изомеров в соотношении ~1:1, причем *Z*-изомер при колоночной хроматографии (SiO_2) или перекристаллизации быстро превращается в *E*-изомер. Меньшая стабильность *Z*-изомера, вероятно, обусловлена отталкиванием неподеленных электронных пар атомов кислорода оксазольного фрагмента и ацильной группы. Дополнительная стабилизация *E*-изомера, по-видимому, связана с образованием водородной связи между Н-3 пиррольного кольца и карбонильным кислородом.

Особенностью найденной циклизации является образование (в случае альдегидов или несимметричных кетонов) пирроло[1,2-с]оксазолов с асимметрическим углеродным центром, что представляет интерес для последующих фармацевтических исследований.

Литература

[1] Sobenina, L. N.; Trofimov, B. A., Recent Strides in the Transition Metal-Free Cross-Coupling of Haloacetylenes with Electron-Rich Heterocycles in Solid Media. *Molecules* **2020**, 25 (11), 2490-2515

Фотоперегруппировка диарилэтенов в получении гелиценовых структур

А. Степанов,^{1,2} **А. Львов**,^{1,2} и **Ю. Нелюбина**³

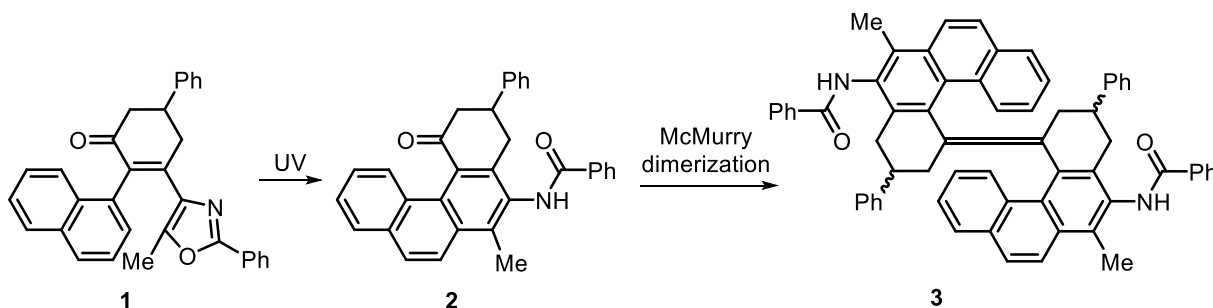
¹Иркутский национальный исследовательский технический университет, 664074, Россия,
Иркутск, Лермонтова, дом 83

²Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, 664033, Иркутск, Фаворского,
дом 1

³Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской Академии
Наук, 119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1

E-mail: stepanov.andrey96@mail.ru

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 гелицено-подобных структур на основе фотоперегруппировки диарилэтенов³. Ключевым соединением в нашей работе является ранее неизвестный диарилэтен **1**, содержащий фрагменты нафталина и оксазола. Он вступает в необратимую фотоперегруппировку с образованием спирально закрученного производного бензо[с]фенантрена **2**. В докладе будет обсуждаться строение и фотохимические свойства диарилэтена **1**, продукта его фотоперегруппировки **2**, а также продукта димеризации **2** по Мак-Мурри, спирально закрученного *штиф*-стильбена **3**.



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

Литература

[1] F. Zhang, E. Michail, F. Saal, Ana-Maria Krause, and 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

Изучение влияния эффектов сольватации на эффективность нековалентного катализа донорами галогенной и халькогенной связи

А.А. Сысоева,¹ Д.С. Болотин¹

¹ИХ СПбГУ, 199034, Россия, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7-9

E-mail: sysoewa.alexandra.5@yandex.ru

Доноры галогенной и халькогенной связи привлекают всё больше внимания в качестве нековалентных органокатализаторов за счёт своих преимуществ перед традиционными металлокомплексными катализаторами, а именно низкой чувствительности к воздуху и влаге. В наших предыдущих работах было показано, что доноры галогенной и халькогенной связи (в частности, иодониевые, сульфониевые и селенониевые соли) эффективны в многокомпонентной реакции Грёбке-Блэкбёрна-Бьенеме [1,2], но точные каталитические пути на сегодняшний день однозначно не были установлены.

В данной работе были изучено влияние природы катализатора и растворителя на ход реакции образования основания Шиффа (**Рисунок 1**), проведён корреляционный анализ для серии *para*-замещённых бензальдегидов, который позволил подтвердить предположения о конкурентном связывании катализатора с субстратами реакции, а также проведены квантово-химические расчёты энергии Гиббса связывания катализаторов с реагентами и энергии Гиббса активации модельной реакции. В случае нековалентного органокатализа решающую роль в эффективности донора галогенной или халькогенной связи играет его связывание с электрофилом, который необходимо активировать в реакции. Чем эффективнее такая ассоциация, тем выше скорость реакции. Поэтому для избежания конкурентного связывания с нуклеофилом реакции требуется использовать растворитель, наилучшим способом сольватирующий нуклеофил.

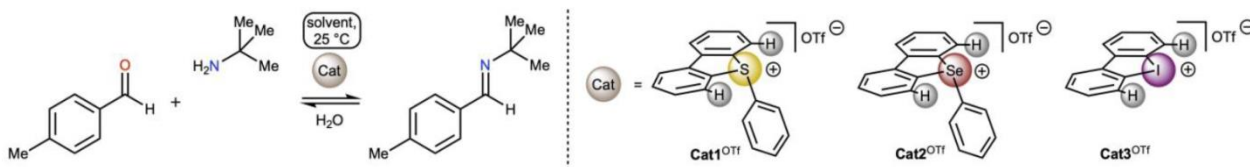


Рисунок 1. Модельная реакция и структуры используемых катализаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта СПбГУ 101746143 и гранта РФФ № 20-73-10013.

Литература

- [1] M.V. Il'in, A.A. Sysoeva, A.S. Novikov, and D.S. Bolotin., *J. Org. Chem.* **2022**, 87, 7, 4569-4579
- [2] M.V. Il'in, A.S. Novikov, and D.S. Bolotin., *J. Org. Chem.* **2022**, 87, 15, 10199-10207
- [3] A.A. Sysoeva, A.S. Novikov, M.V. Il'in, and D.S. Bolotin., *Catal. Sci. Technol.*, **2023**, Accepted Manuscript

Исследование Влияния Омадина и его Хелатных Комплексов в Темновых и Фотоиндуцированных Реакциях с Участием Мицелл Линолевой Кислоты

В. А. Тимошников¹, О.Ю. Селютина^{1,2}, Н.Э. Поляков^{1,2} и Дж. Контоджиорджес³

¹Институт Химической Кинетики и Горения СО РАН, 630090, Россия, Новосибирск, ул. Институтская, д. 3

²Институт Химии Твердого Тела и Механохимии СО РАН, 630090, Россия, Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18

³Postgraduate Research Institute of Science, Technology, Environment and Medicine, CY-3021, Кунр, Лимассол, Ammochostou St., 3

E-mail: timoshnikov@kinetics.nsc.ru

Хелаторы активно используются в медицине для лечения заболеваний, связанных с ионами металлов, таких как талассемия, болезнь Вилсона, болезнь Альцгеймера и др [1]. Несмотря на большое количество исследований в данной области, механизмы действия хелаторов на редокс реакции в живых системах с участием ионов металлов детально не описаны [1].

Омадин (ОМ) является препаратом хелатором, обладающим бактерицидной, фунгицидной и противораковой активностями [2]. Кроме того, ОМ способен участвовать в фотоиндуцированных реакциях с образованием гидроксильного радикала [3].

В данной работе исследовалось влияние ОМ и его комплексов с ионами железа, меди и цинка на окислительно-восстановительные реакции, включая перекисное окисление и фото-Фентон реакции, с участием мицелл линолевой кислоты. Работы проводились с использованием метода ЯМР спектроскопии.

В результате было показано, что ОМ и его комплексы с ионами Zn запускают и участвуют в процессе окисления линолевой кислоты в составе мицелл под действием света, в то время как комплексы ОМ-Cu и ОМ-Fe практически не вступают в фотохимические реакции. Данный факт объясняется низкой способностью хелатных комплексов с ионами железа и меди проникать внутрь мембраны мицеллы и участвовать в окислительно-восстановительных реакциях, что подтверждается результатами NOESY экспериментов. В случае перекисного окисления мицелл ОМ показал антиоксидантную активность для всех систем, в числе и комплексов с ионами железа и меди.

Литература

- [1] G.J. Kontoghiorghes, C.N. Kontoghiorghes, *Cells*. **2020**, 9(6), E1456;
- [2] M. Möller, W. Adam, C.R. Saha-Möller and H. Stopper, *Toxicology Letters*. **2002**, 136(1), 77-84;
- [3] S.G. Chaulk, J.P. Pezacki, A.M. MacMillan, *Biochemistry*, **2000**, 39, 10448–10453.

Синтез 1-амино-7,7-диметилбицикло[2.2.1]гептан-2-она и его гетероциклических производных

С.А. Тищенко^{1,2}, А.С. Соколова² и Н.Ф. Салахутдинов²

¹Новосибирский государственный университет,
630090, Россия, Новосибирск, Пирогова, 1

²Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, 630090,
Россия, Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, д.9

E-mail: s.tishchenko@g.nsu.ru

Ранее нами было показано, что соединения, включающие 1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептановый фрагмент связанный линкером либо с ароматическим кольцом, либо с N-замещенным гетероциклом, показывают высокую активность в отношении различных вирусных инфекций. В этой работе наше внимание было сфокусировано на синтезе новых соединений со структурой такого же типа. В качестве исходного соединения был выбран 1-амино-7,7-диметилбицикло[2.2.1]гептан-2-он (**I**). Синтетический путь к получению амина **I** представлен на схеме 1.

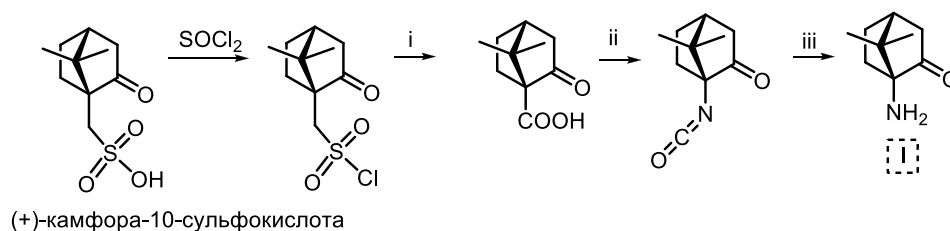


Схема 1. Реагенты и условие: (i) KMnO_4 , Na_2CO_3 , 80°C ; (ii) ClCO_2Et , Et_3N , ацетон, H_2O , NaN_3 ; (iii) HCl (вод.), нагревание.

Дальнейшие превращения амина **I** показаны на схеме 2.

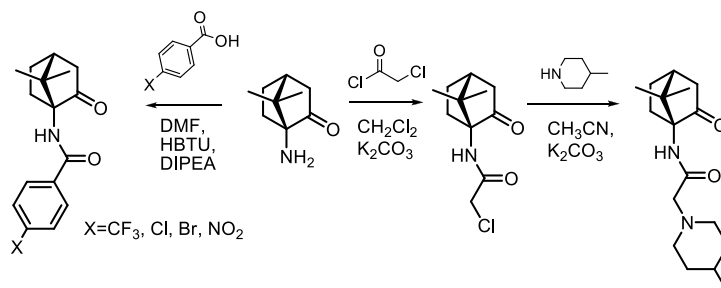


Схема 2. Синтез производных амина **I**.

Литература

[1] A.S. Sokolova et al, *ChemMedChem*. **2022**, *17*, e202100771

Квантово-химические расчеты химических сдвигов ЯМР ^{19}F трифторметил производных алкенов, пиримидинов, инденов

С.А. Уханев,¹ С.В. Федоров¹

¹Иркутский Институт Химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, 664033, Россия, Иркутск, Фаворского, 1

E-mail: stepa_ukhanev1998@bk.ru

В настоящее время быстрый прогресс в области квантово-химических расчетов ЯМР-ориентированных параметров позволяет идентифицировать огромное количество химических структур и биохимических молекул.

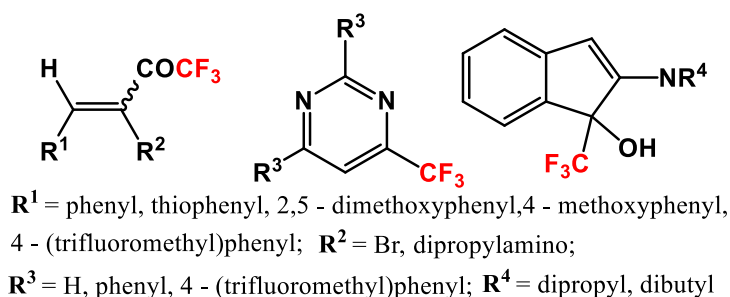


Рис.1 – Объекты исследования

Метод ЯМР на ядрах ^{19}F является мощным инструментом в установлении структуры фторсодержащих молекул, однако, в некоторых случаях осуществить это бывает затруднительно, например, в полифторированных молекулах [1].

Расчеты констант экранирования фтора широко используются в современной практике, они позволяют интерпретировать экспериментальные данные химических сдвигов ЯМР ^{19}F , при этом играют важную роль в структурных исследованиях фторорганических соединений. Рассчитанные значения химических сдвигов ^{19}F ЯМР зависят от ряда факторов, а именно: от выбора уровня теории и качества базисного набора, учета сольватации, колебательных поправок, а также, в особых случаях, и релятивистских эффектов.

В рамках настоящей работы был проведен конформационный анализ и расчет химических сдвигов фтора на уровне DFT с использованием базисного набора pcS-2 в алкенах, пиримидинах и инденах. Размер колебательных и релятивистских поправок к теоретическим значениям химических сдвигов ЯМР ^{19}F составили порядка 3.00 м.д.

Наилучшее согласие с экспериментом было достигнуто при использовании функционалов BHandHLYP и BHandH в сочетании с трехкратнорасщепленным базисным набором Йенсена pcS-2. При этом учет конформационной подвижности в ряду исследуемых соединений позволил достичь большей корреляции с экспериментальными данными ЯМР ^{19}F , в результате средняя абсолютная ошибка составила всего 0,66 м.д.

Литература

[1] L. V. Krivdin, Russ. Chem. Rev. 2020, 89, 1040.

Синтез ацетамидных производных октагидрохромена с арилпиперазиновым фрагментом, перспективных ингибиторов фермента Tdp1

Л. Васильченко, Н. Ли-Жуланов, К. Волчо и Н. Салахутдинов

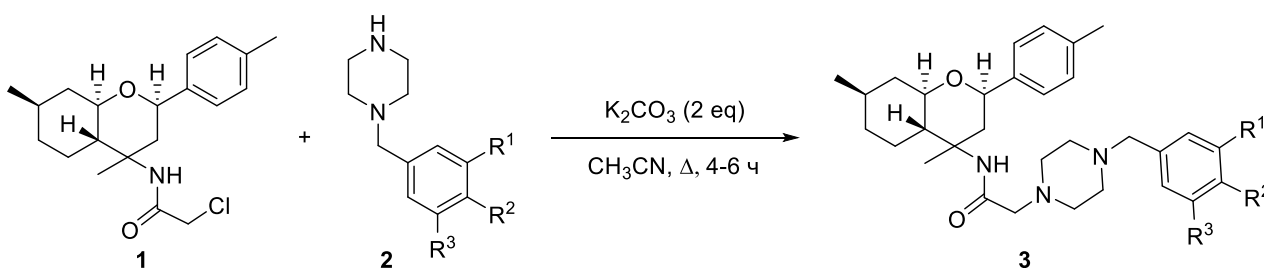
Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН, пр. Академика Лаврентьева 9, Новосибирск, 630090, Россия

E-mail: vasilchenko.lidok@mail.ru

Ранее нашей лаборатории путём трёхкомпонентной реакции Принса-Риттера были получены амидные производные октагидрохромена. Эти соединения проявляли ингибирующую активность в отношении фермента репарации ДНК тирозил-ДНК-фосфодиэстеразы 1 (Tdp1) в нижнем микромолярном диапазоне концентраций [1]. На основании результатов молекулярного моделирования, было предположено, что ацетамидные производные октагидрохромена **3** содержащие арилпиперазиновый остаток могут проявлять ингибирующую активность в отношении Tdp1.

Целью настоящей работы является синтез хиральных ацетамидных производных октагидрохромена с арилпиперазиновым фрагментом из 2-хлорацетамида *n*-толилоктагидрохромена **1** и монозамещенных арилпиперазинов **2**.

Реакция алкилирования проводилась в ацетонитриле при кипячении в присутствии K₂CO₃, выходы целевых продуктов после очистки с помощью колоночной хроматографии составили от 51 до 89%.



где R¹, R³ = H, OMe; R² = OMe, F

Литература

[1] A.A. Chepanova et al. Effective Inhibitors of Tyrosyl-DNA Phosphodiesterase 1 Based on Monoterpenoids as Potential Agents for Antitumor Therapy // Russian Journal of Bioorganic Chemistry, 2019, Vol. 45, No. 6, pp. 647-655.

Синтез и изучение строения новых рутениевых дикоординированных катализаторов типа Ховейды-Габбса для реакции метатезиса олефинов

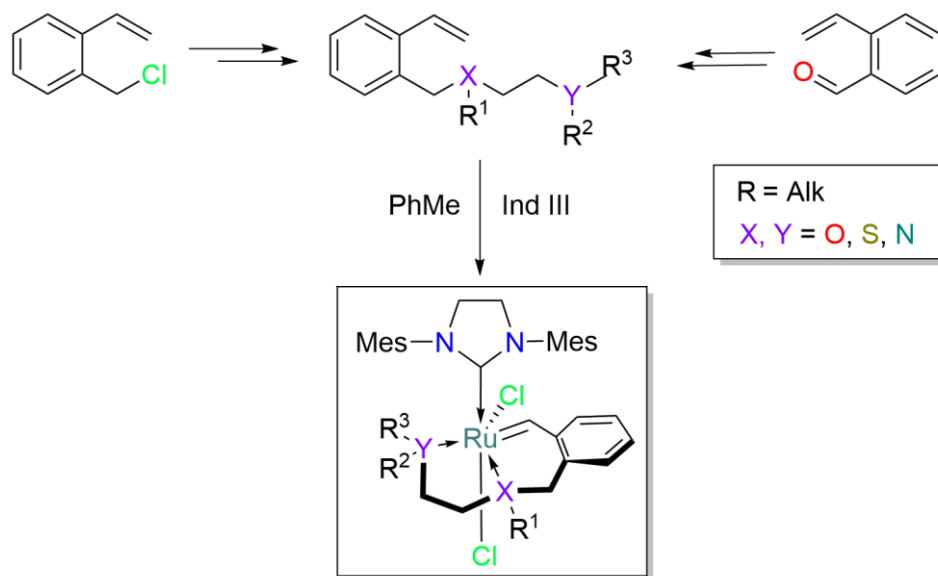
Н. С. Волчков, Н. А. Логвиненко, А. С. Антонова, К. А. Васильев,
Ф. И. Зубков

Российский университет дружбы народов, 115419, Россия, Москва, ул. Ордженикидзе, 3

E-mail: volchkovns@gmail.com

Ранее нашей научной группой были описаны шестичленные хелатные комплексы рутения, хорошо проявившие себя в реакции метатезиса в качестве катализаторов [1]. В литературе описаны комплексы, содержащие тридентатные бензилиденовые лиганды, которые находят свое применение в различных областях химии, а также привлекают исследователей своим необычным строением [2]. Данное исследование направлено на разработку методов получения новых лигандов с различными заместителями, а также выявлении зависимости, описывающей изменение каталитической активности при варьировании таких координирующих атомов р-элементов, как O, S, N.

Полученные лиганды были введены в реакцию с известным прекурсорным комплексом **Ind III**, целевые катализаторы были выделены в виде зеленых порошков с хорошими выходами.



Литература

- [1] K. A. Vasilyev, A. S. Antonova, N. S. Volchkov, N. A. Logvinenko, E. V. Nikitina, M. S. Grigoriev, A. P. Novikov, V. V. Kouznetsov, K. B. Polyanskii, F. I. Zubkov, *Molecules*. 2023, 28, 1188.
[2] R. Gawin; A. Makal; K. Woźniak; M. Mauduit; K. A. Grela, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 7206–7209.

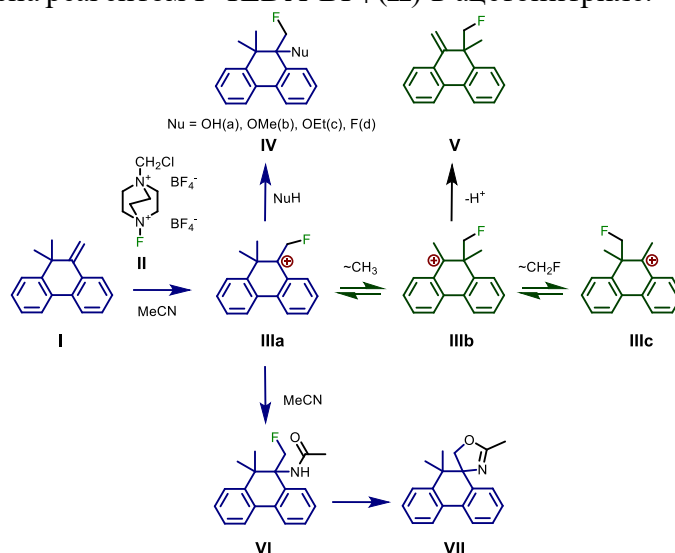
Электрофильное фторирование 9,9-диметил-10-метилен-9,10-дегидрофенантрена реагентом F-TEDA-BF₄

П.А. Заикин, И.Р. Еланов, А.М. Генаев, Г.Е. Сальников, О.Т. Дян, Г.И. Бородин

НИОХ СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 9
E-mail: zaikin@nioch.nsc.ru

Фторорганические соединения занимают около ~20% и 25% фармацевтического и агрохимических рынков, соответственно [1]. Одним из удобных методов создания С-Ф-связи является электрофильное фторирование ненасыщенных соединений, позволяющее получать продукты сопряженного присоединения, содержащие как атом фтора, так и дополнительную функциональную группу. Несмотря на существенный прогресс в развитии методов электрофильного фторирования, многие вопросы, касающиеся механизма реакции, остаются дискуссионными [2]. Остов фенантрена представляет собой удобную модель для изучения катионоидных реакций, в частности перегруппировок карбокатионов, образующихся в результате атаки электрофила по двойной связи 9,9-диметил-10-метилен-9,10-дегидрофенантрена (**I**) [3].

В представленной работе мы исследовали фторирование 9,9-диметил-10-метилен-9,10-дегидрофенантрена реагентом F-TEDA-BF₄ (**II**) в ацетонитриле.



Обнаружено, что в отсутствии в реакционной смеси сильных нуклеофилов основным продуктом реакции является алкен (**V**) с изомеризованным углеродным скелетом. В присутствии жестких нуклеофилов, таких как вода, спирты или фторид-ион образуются ожидаемые продукты сопряженного присоединения (**IVa-d**). При этом продукт, полученный в присутствии полигидрофторида пиридина, соответствует формальному присоединению F₂ по двойной связи (**IVd**). В присутствии мягких нуклеофилов реакция протекает с образованием продукта реакции Риттера (**VI**), который может быть превращен в спирооксазолин (**VII**) при термоллизе.

Катион **IIIa** – основной интермедиат процесса, генерирован в условиях «долгой жизни», изучены процессы его изомеризации в катионы **IIIb** и **IIIc**, экспериментально определены кинетические параметры миграции CH₂F-группы.

Литература

- [1] Inoue M., Sumii Y., Shibata N. ACS omega, 2020, 5 (19), 10633-10640.
- [2] P.A. Zaikin, G.I. Borodkin. Electrophilic and oxidative fluorination of aromatic compounds. In: Late-Stage Fluorination of Bioactive Molecules and Biologically-Relevant Substrates. Elsevier, 2019, 105-135.
- [3] Г.И. Бородин, В.Г. Шубин, Усп. хим., 1995, 64 (7), 672–703.

ЗАОЧНЫЕ ДОКЛАДЫ

Синтез ацетиленового спирта алкинированием различных производных бензальдегида в каталитической системе EtMgBr/Ti(OⁱPr)₄/PhMe

С. Саматов¹, О. Зиядуллаев², Г. Огамухамедова², Л. Аблакулов²

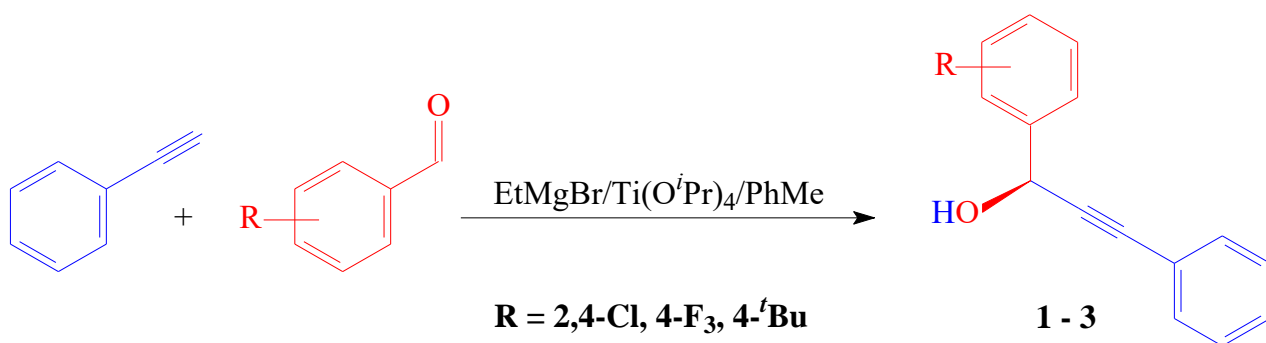
¹Ташкентский химико-технологический институт, 700004, Узбекистан, Ташкент,
улица Алишера Навои, 32

²Чирчикский государственный педагогический университет, 111700, Узбекистан, Чирчик,
улица Амира Темура, 104

e-mail: sanat10011990@mail.ru

Благодаря своим биологически активным свойствам ацетиленовые спирты служат важными промежуточными продуктами в синтезе витамина А и каротиноидов, которые являются основой для улучшения физиологических процессов, таких как зрение, иммунная система, дифференцировка клеток и умственные способности [1,2]. Кроме того, они могут реагировать с веществами различной природы с образованием других каротиноидов, таких как зеаксантин [3], кантаксантин [4] и астаксантин [5].

В работе изучены реакции нуклеофильного присоединения 2,4-хлорбензальдегида, 4-трифторметилбензальдегида и 4-третбутилбензальдегида с фенилацетиленом.



Реакции алкинирования различных производных выбранного бензальдегида в присутствии фенилацетилена проводили в каталитической системе EtMgBr/Ti(OⁱPr)₄/PhMe. В этой каталитической системе определены оптимальные условия протекания реакций алкинирования. Оптимальные условия реакции следующие: продолжительность реакции 180 минут, температура -10 °С, мольное соотношение FA:RCHO 3:1. В этих определенных условиях реакции соответствующие ацетиленовые спирты 1-(2,4-дихлорфенил)-3-фенилпропин-2-ол-1 (**1**-80%), 3-фенил-1-[4-(трифторметил)-фенил]пропин-2-ол-1 (**2**-74%) и 1-(4-(третбутил)-3-фенилпропин-2-ол-1 (**3**-89%) были синтезированы.

Литературы

- [1] B. Werne, N. Thomas, WO2012175398. **2012**.
- [2] V.R. Preedy. Chemistry, Analysis, Function and Effects, RSC Publishing: Cambridge. **2012**.
- [3] M. Eggersdorfer, D. Laudert, U. Létinois, T. McClymont, J. Medlock. Chem. Int. Ed. **2012**, 51, 12960.
- [4] M. Rosenberger, P. McDougal and J. Bahr, J. Org. Chem. **1982**, 47, 2130.
- [5] E. Hansgeorg and D. Walter. US Patent 5455362. **1995**.

Гем-бромнитропропенон в реакции с циклическими СН-кислотами

И.С. Адюков,¹ В.В. Пелипко,¹ И.А. Литвинов,² С.В. Макаренко¹

¹Российский государственный педагогический университет имени А. И. Герцена

191186, Россия, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48

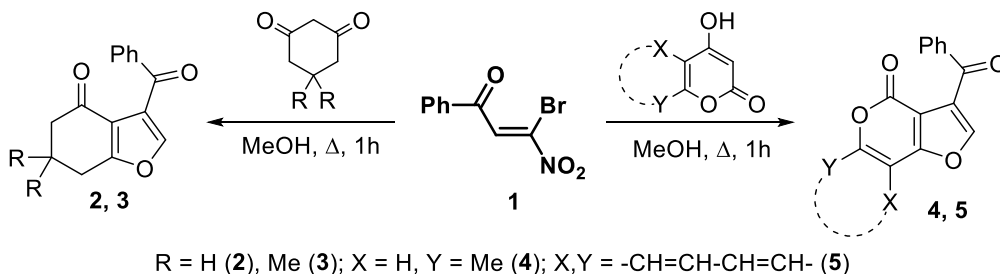
²Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова, ФИЦ КазНЦ РАН

420088, Россия, Казань, ул. Арбузова, 8

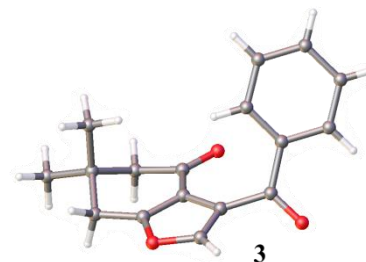
E-mail: kohrgpu@yandex.ru; Litvinov@iopc.ru

Ароилсодержащие гем-бромнитроэтенны [1] – оригинальные представители класса галогеннитроалкенов, сочетающие в своей структуре сопряженную с нитрогруппой кратную С=C связь, ароильную функцию и атом галогена. Однако, химические свойства данных соединений описаны только на примере взаимодействия с анилином [2].

Нами изучено взаимодействие 3-бром-3-нитро-1-фенилпроп-2-ен-1-она **1** с циклическими СН-кислотами – димедоном, дигидрорезорцином, 4-гидрокси-6-метил-2H-пиран-2-оном и 4-гидрокси-2H-хромен-2-оном. Реакция протекала при кипячении в безводном метаноле в присутствии АсОК и приводила к образованию соответствующих бензоилсодержащих дигидробензофуранонов **2, 3** и фуропиран(хромен)онов **4, 5** с выходами до 82%.



Строение синтезированных продуктов доказано комплексом физико-химических методов, а тонкая структура 3-бензоил-6,6-диметил-6,7-дигидро-1-бензофуран-4(5H)-она **3** изучена методом рентгеноструктурного анализа.



Литература

- [1] И. С. Адюков, В. В. Пелипко, И. А. Литвинов, С. В. Макаренко, *Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2023»*. М.: МАКС Пресс, 2023.
[2] К. Д. Садиков, К. М. Литовченко, С. В. Макаренко, В. М. Берестовицкая, *ЖОрХ*. **2004**, 40(8), 1266-1267.

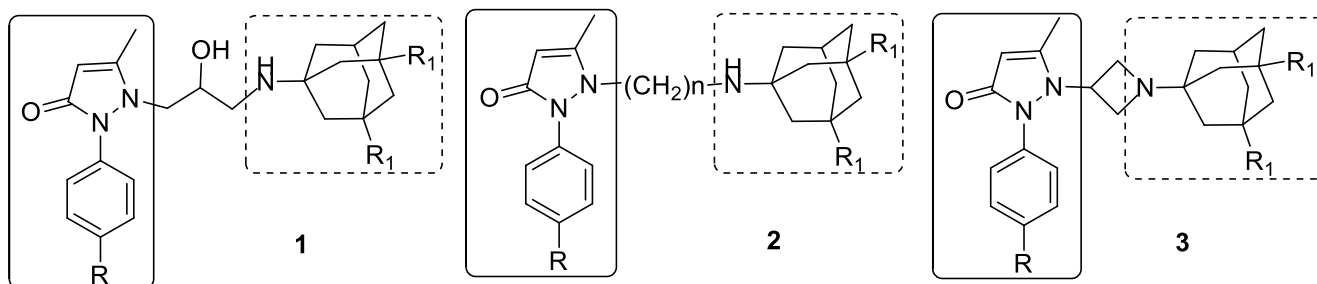
Синтез и исследование нейропротекторной активности конъюгатов Эдаравона и его аналогов с 1-аминоадамантанами

А. Аксиненко, В. Григорьев, М. Лапшина, С. Бачурин

Институт физиологически активных веществ Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, Россия, 142432, г. Черноголовка, Северный проезд, 1.

E-mail: alaks@ipac.ac.ru

С целью создания мультифункциональных лекарственных соединений синтезированы оригинальные конъюгаты препарата эдаравон ($R = H$) и его производных с амантадином ($R_1 = H$) и мемантином ($R_1 = Me$), объединенные 2-гидроксипропиленовым, алкиленовым и азетидиновым спейсерами [1] и исследованы их нейропротекторные свойства.



Ряд соединений показал высокую активность в отношении аллостерического сайта NMDA-рецепторов, расположенных на его NR2B субъединицах и процессов выброса нейромедиатора глутамата, проявил нейропротекторные свойства на клеточных моделях нейродегенерации. Наиболее выраженным нейропротекторным эффектом обладали соединения группы 1 ($R = Me$ (a), F (b), $R_1 = H$), которые подавляли глутаматную токсичность, увеличивали жизнеспособность нейронов, а также снижали агрегацию белка FUS в клетках нейробластомы человека (клеточная модель бокового амиотрофического склероза) на 40–60% по сравнению с контрольными образцами

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 19-13-00378-П.

Литература

[1] А. Ю. Аксиненко, Т. В. Горева, Т. А. Епишина, С. О. Бачурин, *Изв. АН. Сер. хим.*, **2022**, 1794-1800

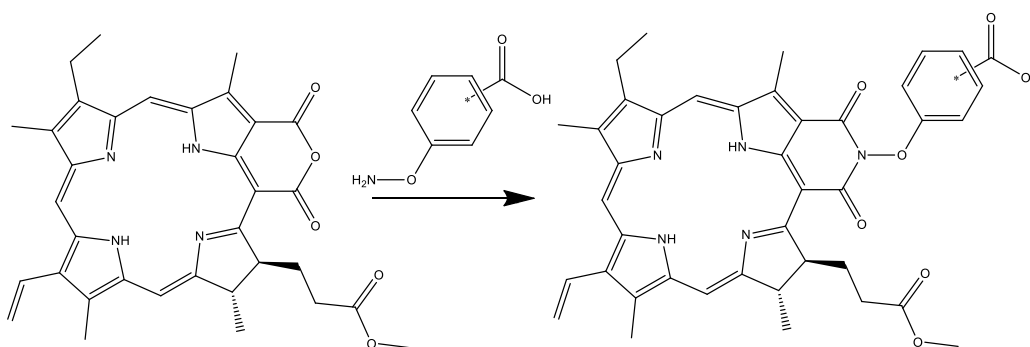
Синтез конъюгатов природных хлоринов с аминоксипроизводными бензойной кислоты

А. Качермина, С. Тихонов, А. Фадеева, Н. Асилова, Е. Зубин и М. Грин

ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский Технологический Университет»,
Институт Тонких Химических Технологий имени М.В. Ломоносова,
119571, Россия, Москва, Проспект Вернадского, дом 86

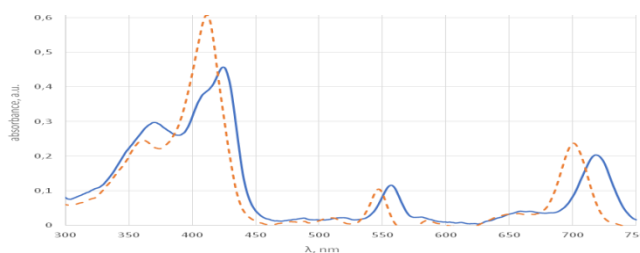
E-mail: asilova@mirea.ru

Для направленного изменения спектральных свойств и с целью дополнительной функционализации природных хлоринов был осуществлен синтез двух новых производных пурпурина-18, содержащих фрагмент 3-(аминокси)- и 4-(аминокси)бензойной кислот (АОБК).



На первом этапе были синтезированы 3-(аминокси)- и 4-(аминокси)бензойные кислоты. Эти соединения были использованы в реакции с метиловым эфиром пурпурина-18, в результате которой образовывались соответствующие циклоимидные производные.

Для подтверждения строения полученных соединений использовались методы ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии MALDI-TOF.



Спектр поглощения: метиловый пурпурин-18 (штрих),
производные с АОБК (сплошная)

При анализе методом УФ-спектроскопии было показано, что введение в молекулу хлорина фрагмента аминоксibenзойной кислоты приводит к батохромному сдвигу спектра поглощения до 710 нм. Соединения оставались устойчивыми в диапазоне pH от 7.4 до 4.0.

СИНТЕЗ 3-АРИЛ-2-СЕЛЕНОКСО-1,2,3,4-ТЕТРАГИДРО-4-ХИНАЗОЛИНОНОВ И ДИСЕЛЕНИДОВ

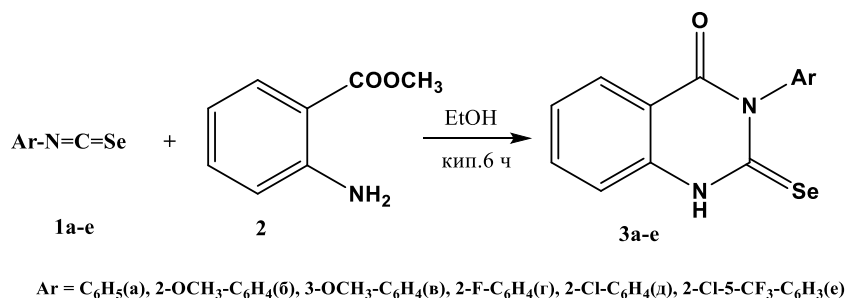
Чипинский Е.В.¹, Аскеров Р.К.², Османов В.К.¹, Борисов А.В.¹, Мацулевич Ж.В.¹,
Борисова Г.Н.¹

¹Нижегородский государственный технический университет им. П.Е. Алексеева, 603950,
Россия, Нижний Новгород, ул. Минина, 24. e-mail: tantalovk@yandex.ru

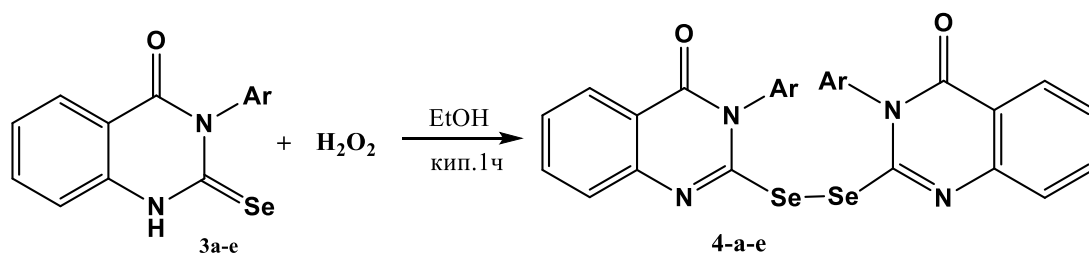
²Бакинский государственный университет, AZ1148, Азербайджан, Баку, Захида Халилова, 23.

Селеносодержащие органические соединения вызывают значительный интерес химиков и фармацевтов благодаря наличию у них широкого спектра биологической активности, включающего противоопухолевые, кардиопротекторные, антибактериальные, фунгицидные и противовирусные эффекты [1-3]. Нами синтезированы новые, ранее неизвестные 3-арил-2-селеноксо-1,2,3,4-тетрагидро-4-хиназолиноны и диселениды на их основе.

На первом этапе реакцией арилиселеноцианатов **1a-e** с метиловым эфиром антралиловой кислоты **2** в кипящем этаноле были синтезированы соответствующие 3-арил-2-селеноксо-1,2,3,4-тетрагидро-4-хиназолиноны **3a-e**.



Полученные соединения **3a-e** были окислены перекисью водорода в кипящем этаноле в соответствующие диселениды **4a-e**. Эти соединения обладают очень низкой растворимостью в ДМСО и других растворителях.



Строение полученных соединений доказано методами РСА, ИК-, ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии. Соединения **3a-e** не фунгицидны и проявляют слабую бактерицидность.

Литература

- [1] Khan I., Ibrar, A., Ahmed W., Saeed A., *Eur. J. Med. Chem.* **2015**, 90, 124–169.
- [2] Jafar, E., Khajouei M., Hassanzadeh F., Hakimelahi G., Khodarahm, G., *Res. Pharm. Sci.* **2016**, 11, 1–14.
- [3] Moreno E., Plano D., Lambert, I., Font M., Encío I., Palop J.A., Sanmartín C., *Eur. J. Med. Chem.* **2012**, 47, 283–298.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ПРОПАРГИЛХЛОРИДА С 1,3-ПРОПАНДИТИОЛЯТОМ КАЛИЯ

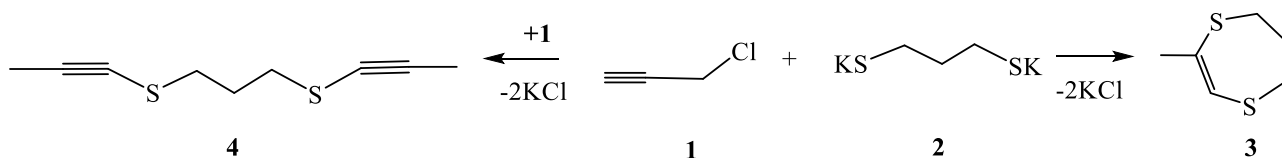
Е. Чиркина

ФГБОУ «Ангарский государственный технический университет», 665835, Россия,
Иркутская обл., г. Ангарск, ул. Чайковского 60

E-mail: chirkina_ea@mail.ru

Проведено квантово-химическое моделирование механизма реакции пропаргилхлорида с 1,3-пропандитиолятом калия в системе гидразингидрат-КОН [1] с использованием комбинированного подхода CCSD(T)/6-31+G**//B3LYP/6-311++G**.

На основании анализа полученных расчётных данных и их сопоставления с экспериментом взаимодействие пропаргилхлорида **1** с 1,3-пропандитиолятом калия **2** приводит к образованию двух основных продуктов: 2-метил-6,7-дигидро-5H-1,4-дитиепина **3** и 4,8-дитиаундекадина-2,9 **4**.



Установлено, что образование гетероциклического продукта **3** протекает через ряд элементарных стадий: 1 - нуклеофильное замещение атома хлора пропаргилхлорида на один из сульфид-анионов 1,3-пропандитиолята с образованием продукта монозамещения; 2 - ацетилен-алленовая перегруппировка алкинового продукта монозамещения в более устойчивый кумулированный диен. 3 - замыкание алленового интермедиата в дитиепиновый цикл за счет нуклеофильной атаки второго сульфид-аниона пропандитиолята на *sp*-гибридизованный атом углерода. Ациклический продукт **4** образуется при замещении дитиолятом калия атомов хлора в двух молекулах хлористого пропаргила.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Э. Дерягина, Н. Руссавская, Л. Паперная и др., *Изв. АН. Сер. хим.* **2005**, № 11. С. 2395.

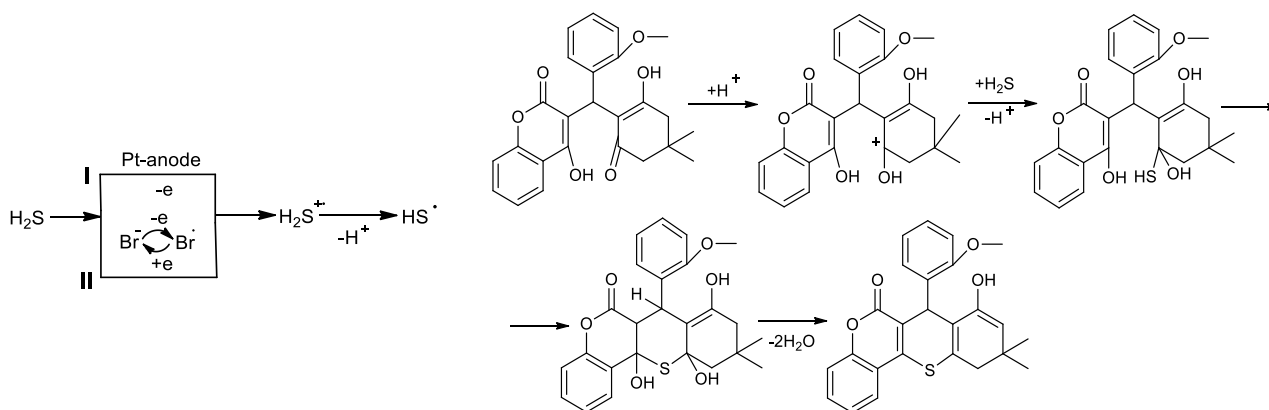
Электросинтез 2Н-тиохромен-2-онов с участием окисленной формы сероводорода в органических средах

Р. И. Джалкасов, Т. А. Бирюкова, Е.В. Шинкарь

ФБГОУ ВО «Астраханский государственный технический университет»,
414056, Российская Федерация, Астрахань, ул. Татищева, 16

E-mail: darthraygon@gmail.com

В последнее время электроорганический синтез привлекает внимание ввиду использования электрического тока в качестве недорогого и удобного реагента для управления химическими превращениями без окислителей или восстановителей. Непрямой электросинтез характеризуется более высокой экологичностью и экономичностью из-за возможности энергосбережения, а также реализации циклического электродного процесса путем регенерации медиатора [1, 2]. В настоящем исследовании изучены два способа (прямой на Pt – **I** (1,7 В), непрямой – в присутствии медиатора *n*-BuNBr – **II** (1,0 В)) окислительной электроактивации H₂S в реакции с 4-гидрокси-3-((2-гидрокси-4,4-диметил-6-оксоциклогекс-1-ен-1-ил)(2-метоксифенил)метил)-2Н-хромен-2-оном, отличающиеся анодным перенапряжением на 0,6 В. Генерирование протона через стадию одноэлектронного окисления H₂S позволяет проводить электросинтез при 25° С и исключить кислоты как катализаторы S-рецикликации. В результате получены биологически активные соединения – замещенный 2Н-тиохромен-2-он и соль тиохромилия с выходом 82% (**I**), 93% (**II**) при конверсии субстрата 60, 89% в случае применения способов **I**, **II**, соответственно.



Высокая конверсия 2Н-хромен-2-она при взаимодействии с H₂S в присутствии редокс-пары Br⁻/Br обусловлена его окислением в ходе электросинтеза в хромилиевую соль.

Литература

- [1] A. Wiebe, T. Gieshoff, S. Mçhle, E. Rodrigo and etc. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57, 5594-5619.
[2] B. T. Das, S. N. Mishra, B. Bisoyi. *ИМЕТ*, **2018**, 9 (3), 1087-1094.

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

Выбор метода функционала плотности для теоретического изучения многостадийных механизмов термораспада С-нитросоединений

Е. Николаева¹, Д. Чачков², Д. Егоров¹, Г. Храпковский¹, А. Шамов¹

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, Россия, Казань, К. Маркса, 68

²Казанское отделение Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН –
филиал Федерального научного центра «Научно-исследовательский институт системных
исследований РАН», 420111, Россия, Казань, Лобачевского, 2/31

E-mail: egorovdl2015@yandex.ru

Использование квантово-химических методов позволяет существенно расширить понимание особенностей протекания многостадийных реакций термораспада С-нитросоединений, в том числе и одного из основных механизмов – гомолитического разрыва связи CN в них. Неэмпирические методы высокого уровня, такие как метод CCSD, во многих случаях позволяют получить хорошо согласующиеся с экспериментом значения энтальпий образования реагентов и продуктов реакций, а также энтальпий реакции и энтальпий активации, но их использование связано с большими затратами машинного времени и малоприспособны для проведения расчетов механизмов многостадийных реакций. В данной работе приводятся результаты работы по выбору методов функционала плотности (DFT) [1] для исследования механизмов термодеструкции С-нитросоединений. Для этого проведены расчеты хорошо изученной теоретически и экспериментально реакции радикального распада нитрометана, нитроэтана, их полинитропроизводных, а также 1,3- и 1,4-динитробензолов и 1,3,5-тринитробензола, с использованием 7 различных групп функционалов и более 50 DFT-методов, реализованных в пакете прикладных программ Gaussian, а также метода PBE, реализованного в программе PRIRODA. Для PBE был выбран базис L11. Во всех других случаях по рекомендациям работы [2], применялся базис 6-31+G(2df,p). Проведенное изучение показало, что для всех методов отклонение расчетных значений энтальпий образования от эксперимента возрастает с увеличением в молекулах числа нитрогрупп. В то же время, для энергий активации радикального распада многие методы позволяют получить значения, мало отличающиеся от эксперимента. В этом случае наилучшее согласие достигается при использовании методов B3LYP, B98, CAM-B3LYP, MN12L, N12SX, wB97XD.

Литература

- [1] R. Peverati, D.G. Trular, *Phil. Trans. R. Soc. A*, **2014**, 372, 20120476
[2] V. Kiselev, V. Zharko, N. Gritsan, *Kinetics and Catalysis*, **2006**, 47, 351-357

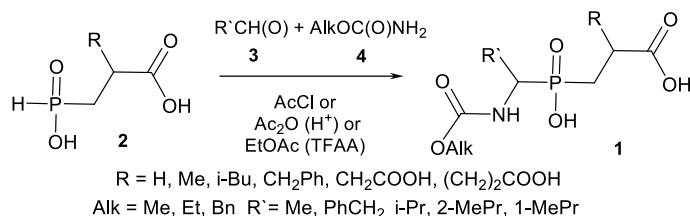
Синтез фосфоизостеров дипептидных компонент амилоида

С.Р. Головаш, Д.Е.Иванов, В.В. Рагулин

Институт физиологически активных веществ ФГБУН ФИЦ проблем химической физики и
медицинской химии Российской академии наук (ИФХВ РАН),
142432, Россия, Черноголовка Московской обл., Северный пр, 1

E-mail: s.morgunova@inbox.ru

Развитие методологии синтеза и изучение свойств структурных аналогов природных соединений является одним из плодотворных направлений поиска физиологически активных веществ. Фосфиновые пептиды **1**, содержащие Zn-хелатирующий негидролизующий фосфиновый фрагмент, связывающий две аминокислотные компоненты дипептида, являются эффективными ингибиторами Zn-металлопротеиназ, вовлеченных во множество разнообразных биологических процессов [1]. В данной работе в качестве объекта для фосфиновой модификации предложен бета-амилоид 42, который считают ключевым пептидом в патогенезе болезни Альцгеймера, усиливающим олигомеризацию и образование т.н. амилоидных бляшек, состоящих из скоплений пептида, свернутых в виде бета-складки [2]. Найдено, что Ile-Gly-Leu (IGL) - трипептидная (A β 32-34) компонента амилоида блокирует нейротоксичность самого полипептида амилоида [3]. В этой связи можно рассматривать IGL как перспективное соединение в дизайне антагонистов амилоида A β 42.



На основе развиваемой нами [4] N+PC методологии синтеза фосфиновых пептидов в работе осуществлен синтез фосфоизостеров IGL, фосфиновых пептидов Ile-[P]-Gly и Gly-[P]-Leu {здесь и далее [P]= ψ P(O)(OH)CH₂}, а также других изостеров дипептидных составляющих амилоида – Val-[P]-Phe, Asp-P-Ala, Phe-[P]-Phe, Phe-[P]-Ala, Ala-[P]-Glu, Asp-[P]-Asp, Gly-[P]-Gly, Ile-[P]-Ala. В работе изучены различные условия синтеза пептидов **1** и найдены оптимальные процедуры амидоалкилирования фосфонистых кислот **2** с участием альдегидов **3** и карбаматов **4**.

Литература

- [1] D. Georgiadis, V. Dive, *Top Curr Chem.* **2015.** 360, 1-38.
- [2] X. Sun, W.-D. Chen, Y.-D. Wang, *Frontiers in Pharmacology.* **2015.** 6, P.1-9.
- [3] Z.-M. Xiong, K. Kitagawa et al, *Life Sciences.* **2009.** 84, 132-138.
- [4] M. Dmitriev, S. Golovash, A. Borodachev, V. Ragulin, *J. Org. Chem.* **2021.** 86, 593-600.

Новый способ получения диэтилдителлурида

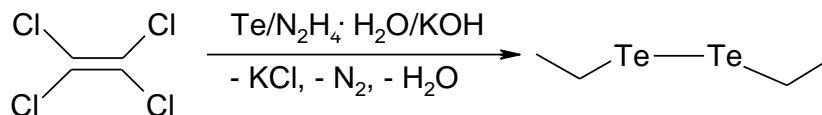
В.А. Грабельных, И.Н. Богданова, Н.А. Корчевин, И.Б. Розенцвейг

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН,
664033, Россия, Иркутск, ул. Фаворского, 1

E-mail: venk@irioch.irk.ru

Органические дителлуриды используются для получения несимметрично замещенных теллуридов [1, 2] и комплексов с солями переходных металлов [1]. Среди методов получения дителлуридов наиболее важное значение имеет взаимодействие алкилгаллогенидов с дителлуридами щелочных металлов [1]. Однако диэтилдителлурид в реакции этилиодида с K_2Te_2 (генерирован из теллура в системе гидразингидрат – KOH) получен с выходом всего 38% [3]. Недавно нами показано, что диэтилдителлурид является основным продуктом в реакции винилиденхлорида (33%) и 1,2-дихлорэтилена (35%) с Te (гидразингидрат – KOH) [4].

Неожиданно было обнаружено, что диэтилдителлурид является единственным продуктом (76%) при реакции тетрахлорэтилена с Te, активированным в восстановительной системе гидразингидрат – щелочь.



Продукт легко выделяется из реакционной смеси практически в чистом виде.

Следует отметить, что тетрахлорэтилен относится к устойчивым хлорорганическим загрязнителям [5], поэтому его полное превращение в диэтилдителлурид в предлагаемом процессе способствует также решению важной экологической задачи [5].

Литература

- [1] *Общая органическая химия*. Ред. Д. Бартон, В.Д. Оллис. Т.6. М.: Химия, **1984**. С. 55.
- [2] Э.Н. Дерягина, Н.А. Корчевин, П.А. Подкуйко, В.К. Станкевич, Б.А. Трофимов, М.Г. Воронков, *ЖОХ*, **1995**, 65, 1145-1147.
- [3] В.Ю. Введенский, Э.Н. Дерягина, Б.А. Трофимов, *ЖОХ*, **1996**, 66, 9, 1579.
- [4] В.С. Никонова, В.А. Грабельных, И.Н. Богданова, Н.Г. Сосновская, Н.В. Истомина, Н.В. Руссавская, И.Б. Розенцвейг, Н.А. Корчевин, *ЖОХ*, **2021**, 91, 5, С. 728-734.
- [5] Е.В. Сотникова, В.П. Дмитриенко, *Техносферная токсикология*, СПб.: Изд. «Лань», **2013**, 400 с.

Тандемный катализ на основе доноров галогенной связи — пиразолидиодониевых солей и их комплексов с серебром(I)

Ильин М.В.

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

E-mail: ilinmichail21@gmail.com

В последние годы набирает популярность использования тандемного катализа, сочетающего преимущества как органического катализа, так и катализа с использованием переходных металлов.

Данная работа посвящена изучению потенциала тандемного катализа с использованием пиразолидиодониевых солей **Cat1^{OTf}**–**Cat4^{OTf}**, являющихся донорами галогенных связей, и AgOTf (Схема 1). В качестве модельных реакций для изучения кооперативного влияния органокализаторов и трифлата серебра(I) были выбраны реакции, требующие электрофильной активации карбонильной группы и иминогруппы, а также тройной связи C≡C.

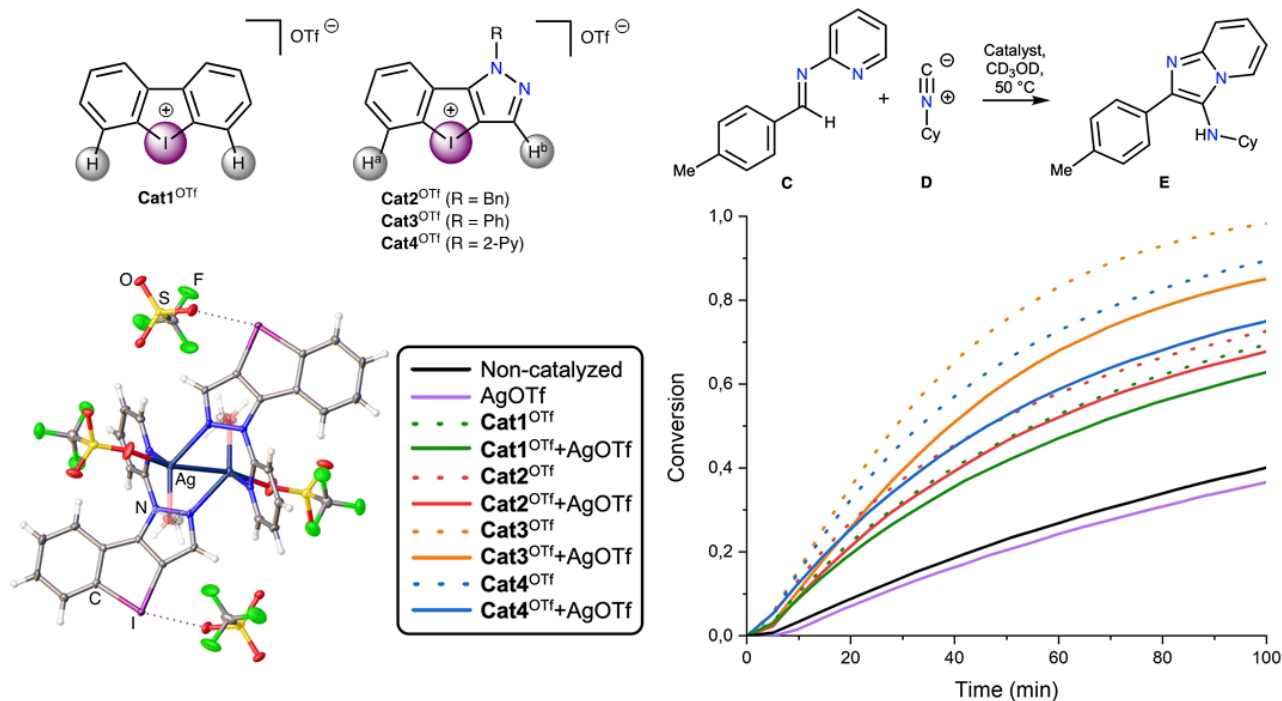


Схема 1. Каталитическая активность иодониевых солей **Cat1^{OTf}**–**Cat4^{OTf}** и их комплексов с AgOTf.

Работа выполнена при финансовой поддержке Санкт-Петербургского государственного университета (грант № 101746143) и РФФ (грант № 23-23-00091).

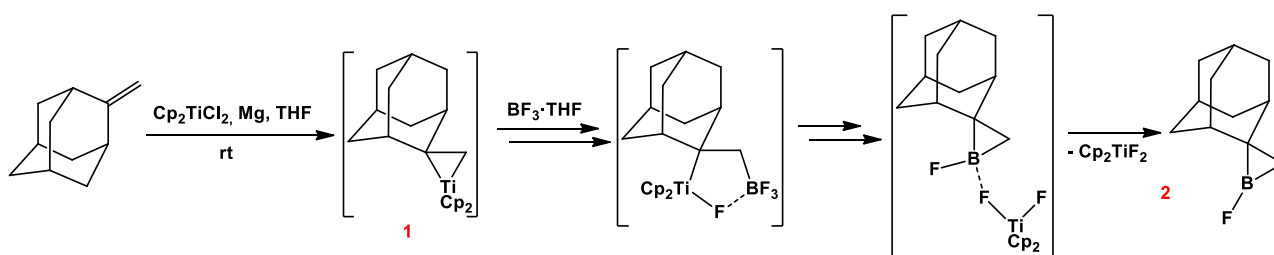
Экспериментальное и теоретическое исследование реакции метиленадамантана с $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ в присутствии $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{Mg}$

С. Идрисова, Л. Тулябаева, Р. Салахутдинов, Д. Исламов, Т. Тюмкина

Институт нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра
РАН, 450075, Россия, г. Уфа, ул. Пр. Октября, д. 141.

E-mail: islamov19@gmail.com

Недавно нами впервые осуществлено прямое каталитическое циклоборирование метиленициклоалканов с помощью $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ [1] и PhBCl_2 [2] в присутствии катализатора Cp_2TiCl_2 и Mg с образованием соответствующих спироборакарбоциклов. В продолжение исследования циклоборирования метиленициклоалканов в разработанных условиях мы провели реакцию метиленадамантана с $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$. Эксперименты показали, что при комнатной температуре в условиях (метиленадамантан: $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$: Cp_2TiCl_2 : Mg =1:4:0.2:1, 6–8 ч) образуется 1-фтор-замещенный бораспиран **2**, структура которого установлена с помощью мультаядерной спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{11}B , ^{19}F , а также 2D COSY, HSQC и HMBC.



С целью разработки стратегии синтеза редкого класса спирокарбоциклов мы провели теоретическое моделирование (метод PBE/3z, программа Природа 6.0 [3]) ключевой стадии Ti -катализируемой реакции циклоборирования – трансметаллирования титансодержащего спирокарбоцикла **1** борным реагентом BF_3 . В результате предложена теоретически обоснованная модель механизма исследуемой реакции.

Борорганические соединения синтезированы в соответствии с темой государственного задания ИНК УФИЦ РАН FMRS-2022-0075. Структурные исследования выполнены в рамках государственного задания FMRS-2022-0081.

Литература

- [1] L. I. Tulyabaeva, R. R. Salakhutdinov, A. R. Tulyabaev, T. V. Tyumkina, M. F. Abdullin, *Russian Journal of Organic Chemistry*. **2022**, 58, 1976-1983.
- [2] Л. И. Тулябаева, Р. Р. Салахутдинов, Т. В. Тюмкина, А. Р. Тулябаев, У. М. Джемилев, *Журнал органической химии*. **2023**, 59, 228-236.
- [3] Д. Н. Лайков, Ю. А. Устынюк, *Известия Академии наук. Серия химическая*. **2005**, 3, 804-810.

Разработка подходов к синтезу монотерпеноидсодержащих производных фенилпропановых кислот, содержащих фрагмент спиротиазолидин-4-она

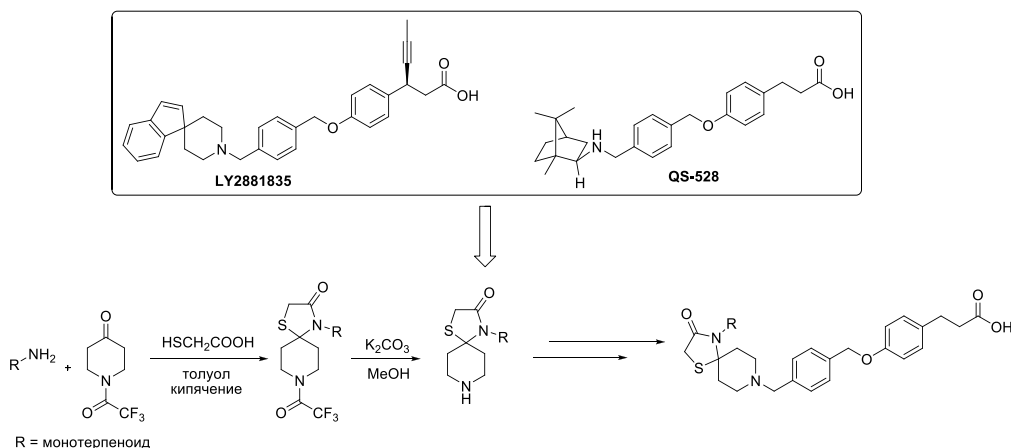
Д. И. Иванкин,¹ О. А. Лузина¹ и Н. Ф. Салахутдинов¹

¹Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН, 630090, Россия, Новосибирск, Проспект Академика Лаврентьева, 9

E-mail: ivankind@nioch.nsc.ru

Сахарный диабет второго типа - это наиболее распространенная форма диабета, которая характеризуется инсулинорезистентностью и нарушением секреции инсулина. По прогнозам, число людей, страдающих этим заболеванием, увеличится до 578 миллионов человек к 2030 году [1]. Эти нарушения ответственны за возникновение гипергликемии, которая вызывает ряд серьезных осложнений. В настоящее время проблема полностью не решена, что стимулирует поиск новых лекарственных препаратов.

В дизайне новых соединений, нацеленных на гипогликемическое действие, мы опирались на данные о соответствующей активности фенилпропановых кислот со спироциклическими мотивами на периферии молекулы (LY2881835 – агонист FFA1, содержащий спироциклический фрагмент, является успешным кандидатом в противодиабетические препараты) и монотерпеноидных производных фенилпропановых кислот (QS-528 [2]). Нами предложен и апробирован подход к синтезу новых соединений с гибридной структурой, сочетающей и спиро, и монотерпеноидные фрагменты. Для успешного введения спирофрагмента в состав целевых молекул мы использовали спиротиазолидин-4-он с трифторацетильной защитной группой, которая была удалена действием K_2CO_3 в метаноле. Такой подход помог сохранить лабильный монотерпеноидный остов для дальнейших химических превращений.



Литература

- [1] IDF Diabetes Atlas seventh edition 2019. URL: <http://www.idf.org/diabetesatlas>.
[2] S. Kuranov et al. Pharmaceuticals. 2020, 13, 404.

Мультикомпонентный «зеленый» синтез пирроло[2,3-*d*]пиримидинов

Калашникова В.М.^{1,2}, Элинсон М.Н.², Рыжкова Ю.Е.²

¹ Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, 125047,
Москва, Россия, Миусская площадь, 9, стр. 6

² Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119991, Москва, Россия,
Ленинский пр-кт, д.47

E-mail: p.varvara2001@gmail.com

Мультикомпонентные реакции (МКР) являются одним из наиболее эффективных инструментов в современной синтетической органической химии, поскольку этот метод обладает всеми характеристиками, соответствующими «идеальному» синтезу.

В недавних исследованиях было показано, что некоторые органические реакции ускоряются в водных суспензиях или эмульсиях. Более того, реакции в воде и некаталитические процессы более перспективны для «зеленой» химии.

Пирроло[2,3-*d*]пиримидины (7-дезазапурины) представляют собой класс соединений, тесно связанных с пуриновыми основаниями, содержащимися в РНК и ДНК. Замена атома N⁷ в пурине на атом углерода увеличивает электронную плотность и дает возможность присоединения дополнительных заместителей в положении C⁷. Это усиливает связывание за счет более эффективного π–π или катион–π взаимодействия.

В настоящей работе была проведена селективная трансформация арилглиокселей **1a-c**, производных барбитуровой кислоты **2a-d** и 6-аминоурацилов **3a,b** в замещенные пирроло[2,3-*d*]пиримидины **4a-i** в воде без катализатора с выходами 78-97%. (Схема 1).

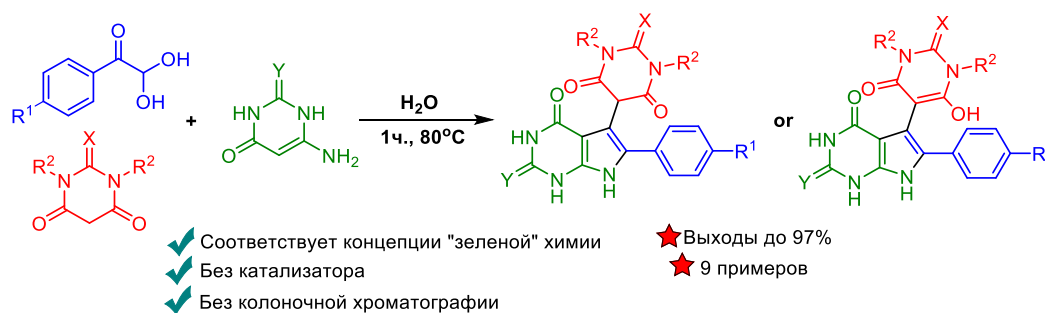


Схема 1. Синтез пирроло[2,3-*d*]пиримидинов **4a-i** в воде без катализатора

Этот новый, простой и эффективный метод перспективен для использования в промышленности для получения биологически активных структур, так как он проводится без катализатора и предполагает использование доступного оборудования и растворителя – воды, а выделение целевых веществ представляет собой простую фильтрацию.

Циклизация *S*-бензилпроизводных бензимидазолиминов с образованием тетрагидротиадиазинового цикла и его последующие превращения

Е.С. Ходыкина, Д. В. Стегленко, Г.С. Бородкин, А.А. Колодина, А.В. Метелица

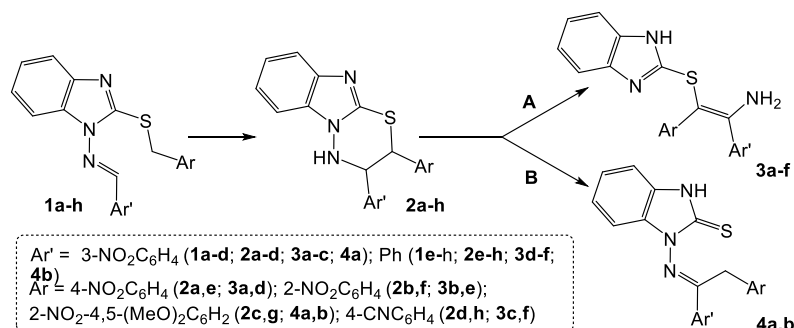
Научно-исследовательский институт физической и органической химии

Южного федерального университета, 344090, Россия, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки 194/2

e-mail: ehodykina@sfedu.ru

Ранее нами была описана внутримолекулярная циклизация amino(меркапто)триазолов, ведущая к производным триазоло[3,4-*b*][1,3,4]тиадиазинов, а также два возможных пути раскрытия дигидротиадиазинового цикла соединений в основных условиях с образованием новых производных триазола [1]. Аналогичной циклизации нами были подвергнуты и 4-нитробензилпроизводные *N*-аминоимидазол-2-тиолов (3 примера) и *N*-аминобензимидазол-2-тиолов (4 примера) [2].

Для расширения сферы применения реакций аннелирования и последующих реакций раскрытия тиадиазинового цикла мы проварьировали заместители в бензильном фрагменте соединений **1** и получили неописанные ранее производные тиадиазинов **2**. При действии сильных оснований на полученные тиадиазины **2** были выделены соединения **3** или **4**.



Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FENW_2023-0020), а также ЦКП ЮФУ «Молекулярная спектроскопия».

- (a) Kolodina A.A., Tsaturyan A.A., Galkina M.S., Borodkina I.G., Vetrova E.V., Demidov O.P., Berezhnaya A.G., Metelitsa A.V. *ChemistrySelect*. **2020**, 5, 12, P. 3586. (b) Kolodina A.A., Lesin A.V., Nelyubina Y.V. *Mendeleev Communications*. **2008**, 18 (5), P. 253.
- (a) Kolodina A.A., Gaponenko N.I., Lesin A.V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2007**, 43, 9. P. 1202. (b) Gaponenko N.I., Kolodina A.A., Lesin A.V., Kurbatov, S.V. *Russ. Chem. Bull.* **2012**, 61, P. 1154.

Исследование таутомерии С-нитроимидазо[4,5-е]бензо[1,2-с;3,4-с']дифуроксана методами хромато-масс-, ЯМР-спектроскопии и квантовой химии

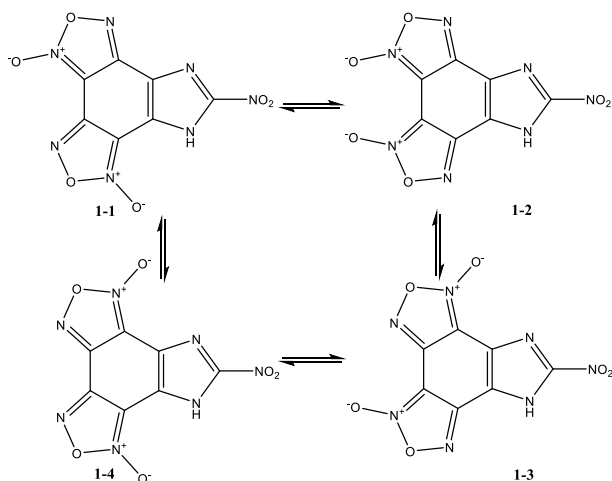
В.Л. Королев, Д.С. Лоторев, М.Е. Кобякова, Т.А. Кудрявцев, С.Ю. Белоусов, В.И. Колесов, В.В. Забродин

ФГБОУ ВО «Курский государственный университет» г. Курск

e-mail: kobyakova.masha@inbox.ru

Методами ЯМР- и хромато-масс-спектрометрии исследована таутомерия С-нитроимидазо[4,5-е]бензо[1,2-с;3,4-с'] дифуроксана (С-NO₂-ИБДФ) в ДМСО-d⁶ при комнатной температуре и в системе вода-ацетонитрил-муравьиная кислота. Показано, что изомеризация обратима, и в растворах устанавливается равновесие предположительно между

четырьмя таутомерными формами (**1-1..1-4**).



В спектре ЯМР ¹³С для одних и тех же атомов углерода проявляется несколько сигналов (δ, м.д.) 104.4, 105.9, 107.0 (C=N(O)O); 126.3, 128.0, 128.7, 130.1 (CN=C- и CNH-C); 142.1, 144.5, 146.9, 147.8 (C=NO); 160.0 (C-NO₂) Схожая картина наблюдается и для других ИБДФ [1]. Разделение изомеров достигнуто методом ВЭЖХ с масс-спектрометрическим детектированием.

Соотношение площадей пиков составляет 1:0.013:0.008. Регистрация трех, а не четырех сигналов, отвечающих четырем представленным предположительно таутомерным формам вероятно связана со слиянием (вырождением) сигналов изомеров **1-1** и **1-3** вследствие легкости миграции NH-протона имидазольного цикла [1].

Методом DFTB3LYP/6-311++G** рассчитана энергия Гиббса (ΔG) перехода одной таутомерной формы в другую для стандартных условий (T = 298 К, P = 1 атм) в растворе ДМСО. Наиболее термодинамически устойчивым является изомер **1-1** (табл.1).

Таблица 1. Термодинамические характеристики таутомерных форм	Термодинамические характеристики таутомерных форм			
	1-1	1-2	1-3	1-4
ΔG, ккал/моль	0	1.27	0.14	0.55

Литература

[1] N.L. Merkulova, I.D. Nesterov, V.L. Korolev, V.M. Danilenko, T.S. Pivina, . *J. Mol. Struct. Chem.*, 2020, **1207**, 127775

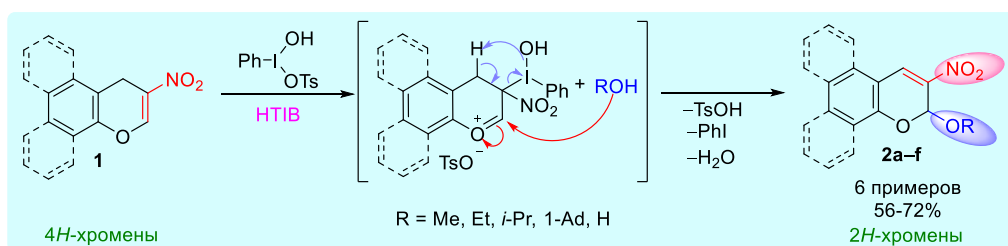
Окисление 3-нитро-4H-хроменов реагентом Козера

Корженко К.С.,¹ Осянин В.А.¹

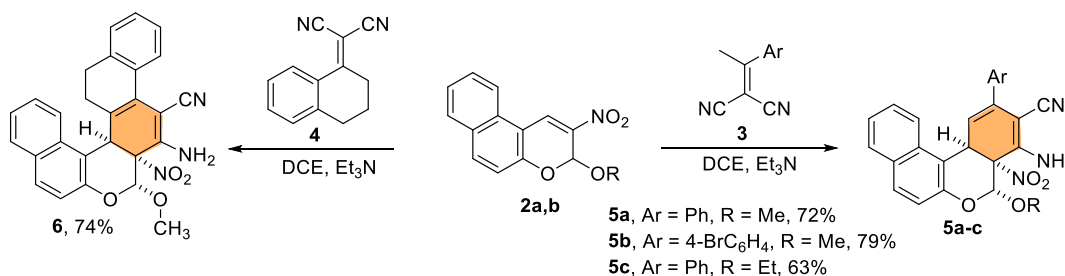
¹Самарский государственный технический университет, 443100, Россия, Самара,
Молодогвардейская ул., 244

E-mail: kirill.korzhenko@yandex.ru

β -Нитрозамещенные 4H-хромены являются активными акцепторами Михаэля и легко вступают в реакции сопряженного присоединения с различными карбо- и гетеронуклеофилами. В тоже время электронодонорные свойства атома кислорода в пирановом цикле могут обуславливать восприимчивость атома углерода, связанного с нитрогруппой, и к электрофильной атаке. В качестве электрофилов были исследованы соединения поливалентного йода, в частности реагент Козера (НТІВ). Оказалось, что под его действием в спиртовой среде или в CH_3CN происходит трансформация 3-нитро-4H-хроменов **1** в 3-нитро-2H-хромены **2a-f** с одновременным введением алкокси- или гидроксигруппы в α -положение пиранового цикла.



Полученные нитрохромены **2** содержат в своей структуре нитровинильный фрагмент, что также делает их потенциальными акцепторами Михаэля. Так, в реакции с аддуктами Кневенагеля на основе малонитрила и α -тетралона **4** или ацетофенонов **3** были выделены дигидро-5H-дibenzo[*c,f*]хромены **5,6**. По-видимому, реакция включает стадию 1,4-присоединения аддуктов Кневенагеля к нитрохромену с последующей внутримолекулярной атакой нитронат-аниона на атом углерода нитрильной группы. Полученные продукты являются стабильными соединениями, не претерпевают элиминирования HNO_2 в условиях реакции.



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

Новый метод получения 1,2-диалкилзамещённых имидазол-4,5-карбоксамидов

П.П. Кропачева¹ М.А. Брусина²

¹ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, 24-26/49

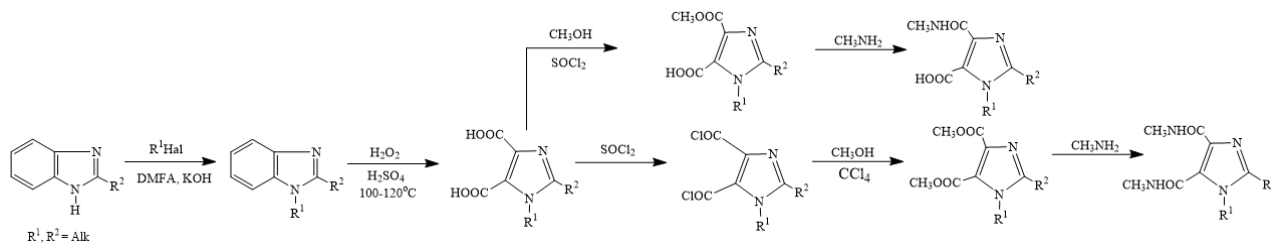
² ФГБНУ «ИЭМ», 197022, Россия, Санкт-Петербург, улица Академика Павлова, 12

E-mail: p.kropacheva99@mail.ru

NMDA-рецепторы необходимы для нормального функционирования центральной нервной системы. Однако достичь должного уровня лекарственного обеспечения патологий, связанных с нарушением их функций, до сих пор не удалось.

Новые лиганды NMDA-рецепторов обнаружены среди алкилзамещённых производных имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты (4,5-ИДК), что подтверждено рядом *in vitro* и *in vivo* исследований [1]. Однако наличие полярных карбоксильных групп в молекуле 4,5-ИДК является препятствием для её проникновения в ЦНС. Одним из способов доставки данных кислот в ЦНС может являться использование в качестве пролекарств амидов, которые в ЦНС подвергаются ферментативному гидролизу до соответствующих кислот [2].

Согласно проведённым ранее исследованиям, наибольший интерес среди производных 4,5-ИДК представляют 1,2-диалкил-4,5-ИДК. Поэтому нами предложен новый способ получения их пролекарств – 1,2-диалкилзамещённых имидазол-4,5-карбоксамидов. Главным отличием от ранее описанных методов является использование в качестве промежуточного продукта хлорангидрида 1,2-диалкил-4,5-ИДК, который затем обрабатывают метанолом в среде тетрахлорметана с образованием диметилового эфира. Полученный диметиловый эфир 1,2-диалкил-4,5-ИДК на последней стадии переводится в целевой N,N'-метилдиамид обработкой раствором метиламина. Использование более реакционноспособного хлорангидрида 1,2-диалкил-4,5-ИДК позволяет избежать образования моноэфира в качестве основного продукта на стадии этерификации 1,2-диалкил-4,5-ИДК.



Литература

- [1] О.М. Ефремов, И.Я. Александрова и др., *Эксперим. клин. фармакол.* **2005**, 68, 7-9
[2] S. Ferrara, T.S. Scanlan, *Med. Chem.* **2020**, 63, 9742-9751

Синтез производных полианилина и полииндола и их антибактериальная активность

Л.Р. Латыпова, Г.С. Усманова, А.Г. Мустафин

Уфимский институт химии УФИЦ РАН, 450054, Россия, Уфа, пр. Октября, 71

E-mail: Lesa06091991@yandex.ru

Одной из глобальных проблем, стоящей перед исследователями, является неуклонный рост приобретённой резистентности многочисленных микроорганизмов к лекарственным препаратам и антибактериальным средствам. В настоящее время возрос интерес к созданию материалов медицинского назначения на основе нетоксичных полимеров. В качестве таких полимеров могут быть использованы сопряженные проводящие полимеры. Так, нами были получены производные полианилина (**P1-P5**) и полииндола (**PIn1-PIn5**) и изучены их антибактериальные свойства в отношении грамположительных (*Bacillus subtilis*) и грамотрицательных (*Pseudomonas aureofaciens*) микроорганизмов. Результаты испытаний представлены в таблице 1.

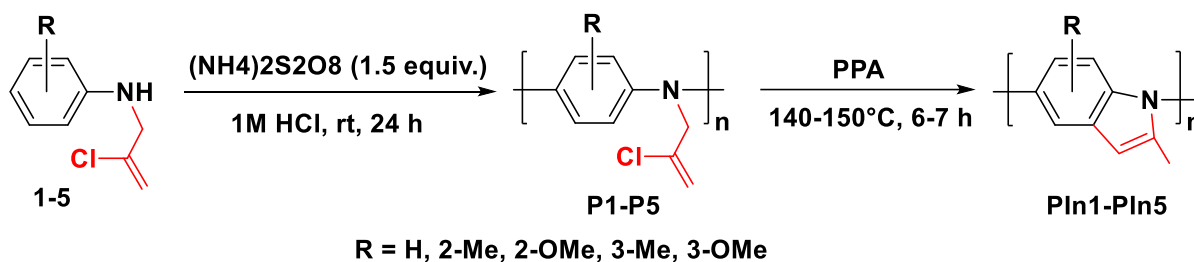


Таблица 1. Зона ингибирования полимеров в отношении грамположительных и грамотрицательных бактерий

№	Образец	Зона ингибирования, мм	
		<i>B. Subtilis</i>	<i>Ps. Aureofaciens</i>
1	P1	35.7±1.5	26.7±1.5
2	P2	18.3±0.58	25.0±1.0
3	P3	43.3±0.58	50.3±0.58
4	P4	17.3±0.58	20.7±2.1
5	P5	41.3±0.58	49.3±0.58
6	PIn1	-	19.6±0.58
7	PIn2	-	21.6±1.15
8	PIn3	15.3±1.15	22.0±1.0
9	PIn4	-	16.3±0.58
10	PIn5	23.3±1.5	30.7±0.58

При сравнении антибактериального действия среди полианилиновых образцов выявили, что максимальной антибактериальной активностью обладают полимеры, содержащие в своей структуре метоксигруппу. Аналогичная зависимость отмечена в отношении бактерий и для полииндолов.

Синтез адресных, пептид-содержащих липоконъюгатов

В.М. Липенский,¹ М.А. Маслов¹

¹МИРЭА – Российский технологический университет, институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова, Москва, 119454, Российская Федерация, Москва, проспект Вернадского, 78

E-mail: lipenskiy.v.m@gmail.com

Современные научные работы в области генной терапии посвящены поиску стабильного и безопасного для организма человека вектора доставки (ВД) нуклеиновых кислот (НК) в раковые клетки. Выделяют несколько видов ВД, отличные друг от друга механизмом попадания в организм и эффективностью попадания НК в клетку-мишень. Различают вирусные и искусственные ВД. Среди искусственных ВД особое внимание уделяется катионным липосомам (КЛ). В формировании КЛ используются следующие липиды: катионный липид, липид-хелпер, ПЭГ-содержащие липоконъюгаты, пептид-содержащие липоконъюгаты (ПЛ). ПЛ обеспечивают адресную доставку НК к клеткам-мишеням. В качестве лигандов-мишеней могут быть использованы пептиды, содержащие мотив RGD, который связывается с интегринами $\alpha_v\beta_3$ и $\alpha_v\beta_5$, сверхэкспрессированными на опухолевых клетках (НЕК-293, НТ-29 и др.).

Целью данной работы является разработка метода синтеза предшественников пептид-содержащих липоконъюгатов с сквартным и малеимидным линкерами и конъюгирования содержащих RGD-мотив пептидов.

На первом этапе работы синтезирован диалкилзамещенный глицерин, способный встраиваться в бислой КЛ. На втором этапе работы были синтезированы ПЭГ-содержащие диглицериды, концевая аминогруппа которых замещена линкерными группами – сквартным и малеимидным линкерами. На заключительном этапе работы ПЭГ-содержащие диглицериды были конъюгированы с RGD-пептидами. Пептид, содержащий цистеин, конъюгировали с использованием малеимидного линкера. Пептид RGD конъюгировали по концевой аминогруппе с использованием сквартного линкера.

Таким образом, были синтезированы липоконъюгаты, содержащие RGD-пептид, с целью создания КЛ для адресной доставки НК в раковые клетки.

Структура всех полученных соединений подтверждена данными спектроскопии ЯМР ¹H, ¹³C и масс-спектрометрии.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 0706-2023-0004).

Исследование функциональных характеристик добензоциклобутилдиметилсилана

**А.В. Лобанова^{2*}, К.С. Левченко², Г.Е. Адамов², П.С. Шмелин²,
Е.П. Гребенников¹, А.Д. Кирилин¹**

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет», 119454, Россия, Москва, Проспект Вернадского, д. 78

² АО Центральный научно-исследовательский технологический институт «Техномаш», 121108, Россия, Москва, ул. Ивана Франко, д. 4

E-mail: anilovand@mail.ru

Развитие электроники невозможно без появления новых материалов для ее изготовления. В СВЧ-электронике в настоящее время большое внимание уделяется полимерным диэлектрикам. Особый интерес представляют материалы на основе кремнийорганических производных бензоциклобутена, поскольку они обладают рядом физико-химических свойств: низкой диэлектрической постоянной, высоким напряжением пробоя, высокой термической стабильностью, низким поглощением влаги, хорошими механическими свойствами. Это делает синтез и исследование новых кремнийорганических производных бензоциклобутена актуальной задачей.

В данной работе был синтезирован мономер - добензоциклобутилдиметилсилан. Были исследованы его функциональные характеристики: термическая стабильность, диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь. Исследование термической стабильности показало, что материал способен выдерживать температуру до 470⁰С. Исследования диэлектрических характеристик при 1 ГГц показало, что диэлектрическая проницаемость (ϵ) $\sim 2,67$, тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) $\sim 2,3 \cdot 10^{-4}$, при 10 ГГц $\epsilon \sim 2,7$, $\text{tg } \delta \sim 2,6 \cdot 10^{-4}$.

Таким образом, синтезированный материал является перспективным для использования при изготовлении СВЧ ЭКБ в качестве диэлектрического слоя.

Соли тиопирано[4,3-*b*]индол-2-ия: синтез и свойства

Е. А. Лысенко,¹ А. В. Крачковская¹, и К. Ф. Суздаlev¹

¹ Южный федеральный университет, химический факультет, 344090, Россия, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 7

E-mail: lysenkocatia@yandex.ru

Известно, что моноциклические 2*H*-тиопиран-2-тионы вступают во взаимодействие с различными алкилирующими агентами¹. С целью исследования свойств полученной нами ранее системы тиопирано[4,3-*b*]индол-3(5*H*)-тиона² проведены реакции протонирования и алкилирования соединений **1** с образованием ряда тиопирилиевых солей **2a-f** (схема 1).

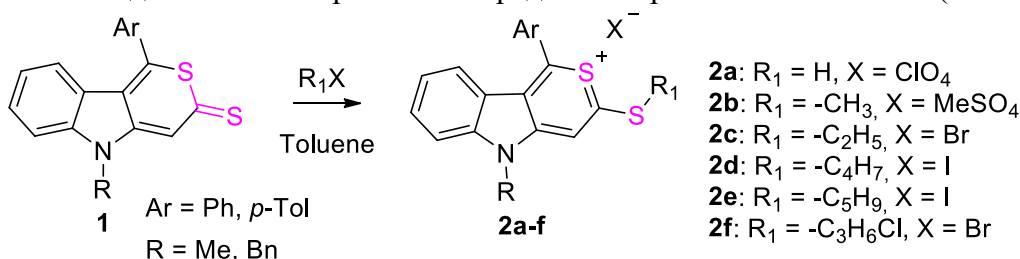


Схема 1

Ожидалось, что полученные соли **2** будут реагировать с первичными аминами с образованием солей γ -карболина типа **3**. Однако соединения **3** получены не были: вместо ожидаемой рециклизации происходит образование иминов **4**, протекающее с отщеплением молекулы метилмеркаптана (схема 2).

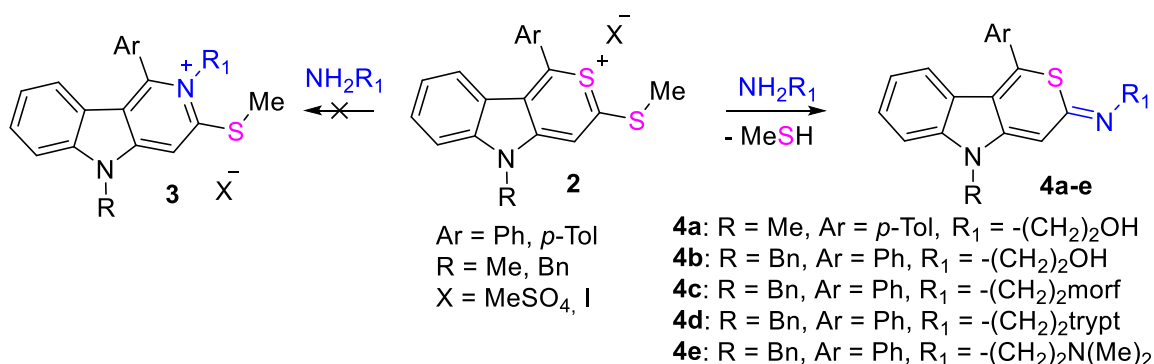


Схема 2

Строение соединений **2a-f** и **4a-e** доказано методами ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-23-00362).

Литература

- [1] A.S. Afridi, A.R. Katritzky, C.A. Ramsden, *J. Chem. Soc., Perkin trans.* **1977**, 1, (12), 1436.
[2] K.F. Suzdalev, J.V. Vyalyh, V.V. Tkachev, E.A. Lysenko, O.N. Burov, A.V. Lisovin, M.E. Kletskii, S.V. Kurbatov, *J. Org. Chem.* **2021**, 86, 11698–11707.

Сравнение методов получения 2-замещенных-бис-бензимидазолов

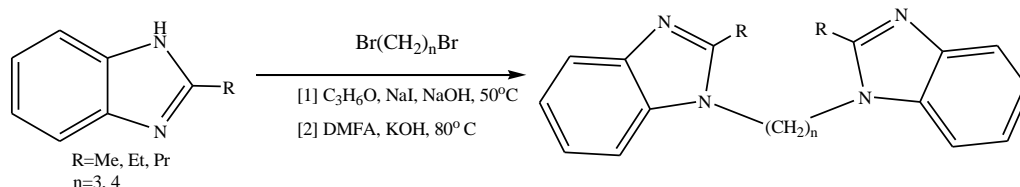
М.А. Меньшиков,¹ М.А. Брусина²

¹ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, 24-26/49
² ФГБНУ «ИЭМ», 197022, Россия, Санкт-Петербург, улица Академика Павлова, 12

E-mail: Max.menshikov@outlook.com

Интерес к алкил-бис-имидазол-4,5-дикарбоновым кислотам (бис-4,5-ИДК) обусловлен как возможностями их применения для создания координационных полимеров с выраженными флуоресцентными свойствами [1], так и перспективой их использования в качестве противовирусных средств. Поэтому представляет интерес разработка препаративного метода получения бис-4,5-ИДК с широким набором заместителей положениях 2,2', и соединенных по положению 1,1' различной алкильной цепью. Ранее нами было показано, что окисление 2-замещенных бис-бензимидазолов пероксидом водорода является новым методом получения 2-замещенных бис-4,5-ИДК. В связи с этим представляет интерес сравнение условий получения 2-замещенных бис-бензимидазолов.

Согласно данным литературы, целевые бис-бензимидазолы могут быть получены взаимодействием 2-замещенных бензимидазолов с дигалогеналканами либо в ацетоне в присутствии NaOH и NaI в качестве катализатора при 50°C [2], либо нагреванием в среде ДМФА в присутствии KOH [3].



Сравнение вышеназванных условий проведено нами на примере получения 1,1-бутилдиил-бис-2-пропилбензимидазола. Показано, что проведение реакции алкилирования 2-замещенных бензимидазолов в среде ацетона является предпочтительным, поскольку позволяет получать целевой продукт с большим выходом (85%) и хроматографически более чистым. В случае алкилирования в ДМФА выход снижается до 45%, и для выделения целевого продукта требуется проводить двухступенчатую очистку от примесей. Таким образом показано, что проведение реакции алкилирования в среде ацетона является предпочтительным методом получения 2-алкилзамещенных бис-бензимидазолов.

Литература

- [1] G. Yuan, C. Zhang, *et al*, *Inorg. Chem. Commun.* **2019**, 99, 126-130
- [2] J. Hui, M. Jian-Fang, *et al*, *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, 745-755
- [3] H. Liu, X. Qiao, *et al*, patent CN102153541. **2011**

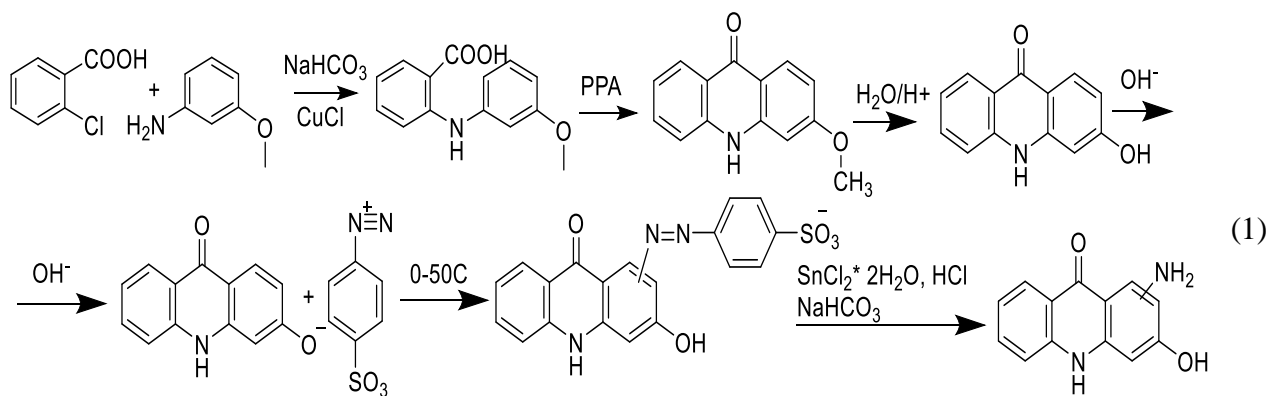
Исследование возможности аминирования 3-гидроксиакридона

А.М. Меренкова, Т.А. Кудрявцев, Т. Н. Кудрявцева, В. Э. Мельниченко

ФГБОУ ВО «Курский государственный университет» г. Курск

e-mail: anastasia.merenkova2002@yandex.ru

Основным способом синтеза акридонов является циклизация соответствующих фенилантралиновых кислот. Однако фенилантралиновые кислоты, содержащие в молекуле гидроксильную и аминогруппы, являются весьма труднодоступными соединениями, поскольку их синтез по реакции Ульмана сопровождается значительным окислением исходных соединений и промежуточных продуктов реакции с образованием азиновых красителей и смолы. В тоже время акридоны, содержащие гидроксильную и аминогруппы, являются перспективными прекурсорами для синтеза новых биологически активных соединений [1]. Поэтому мы исследовали возможность получения производных акридона, содержащих в молекуле amino- и гидроксигруппу одновременно. Синтез осуществляли в соответствии со схемой (1).



Структуры промежуточных соединений и конечного продукта реакции были подтверждены методом хромато-масс-спектрометрии. В результате получено два изомера 2-(или 4-)амино-3-гидроксиакридона со значительным преобладанием одного из них, вероятно, 2-амино-3-гидроксиакридона.

Литература

[1] A comprehensive review on acridone based derivatives as future anti-cancer agents and their structure activity relationships / T.T. Yadav, M. Murahari, G.J. Peters, M. Yc // Eur J Med Chem : электронный журнал. – URL: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/35717872/>. – Дата публикации: 05.09.2022.

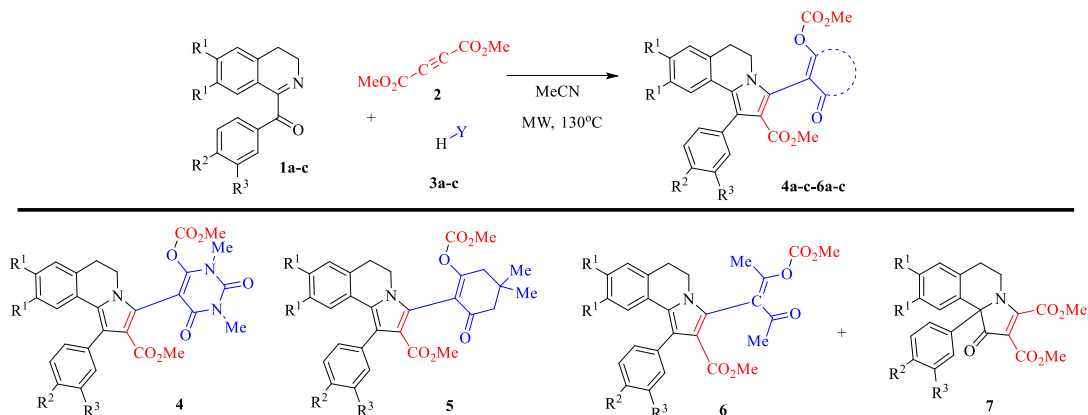
Трехкомпонентный синтез С3-замещенных пирроло[2,1-*a*]изохинолинов из 1-ароил-3,4-дигидроизохинолинов, ДМАД и СН-кислот

Мифтяхова А.Р., Сидakov М.Б., Борисова Т.Н.

Кафедра органической химии, Российский университет дружбы народов,
117198, Россия, г.Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6
e-mail: almira244@gmail.com

Пирроло[2,1-*a*]изохинолиновый каркас является основным структурным элементом для ряда природных соединений, включая семейства алкалоидов, большинство из которых проявляют различную биологическую активность.

Нашей группой были разработан трехкомпонентный синтез С3-замещенных пирроло[2,1-*a*]изохинолинов на основе домино-реакций дигидроизохинолинов, терминальных электронодефицитных алкинов и различных СН- и NH-кислот [1, 2]. В процессе изучения превращений 1-ароил-3,4-дигидроизохинолинов было установлено, что взаимодействие с диметилацетилендикарбоксилатом (ДМАД) и сильными СН-кислотами (*N,N'*-диметилбарбитуровая кислота **3a**, димедон **3b**, ацетилацетон **3c**) в условиях микроволнового облучения при 130°C приводит к синтезу пирроло[2,1-*a*]изохинолинов **4-6**. В реакционных массах с участием более слабой СН-кислоты - ацетилацетона, присутствуют оксопирроло[2,1-*a*]изохинолины **7**, как результат двухкомпонентного процесса.



Трансформации 1-ароил-3,4-дигидроизохинолинов с участием ДМАД протекают более сложно, чем с терминальными алкинами. Пирроло[2,1-*a*]изохинолины **4 – 6** являются не только результатом трехкомпонентного процесса, но и перегруппировки, связанной с переносом карбметокси-группы на атом кислорода енольной формы СН-кислот.

Литература

- [1] Miftyakhova, A. R.; Borisova, T. N.; Titov, A. A.; Sidakov, M. B.; Novikov, R. A.; Efimov, I. V.; Varlamov, A. V.; Voskressensky, L. G. *Chem. Biodivers.* **2022**, *19*, e202100584.
[2] Miftyakhova, A. R.; Sidakov, M. B.; Borisova, T. N.; Ilyushenkova, V. V.; Fakhrutdinov, A. N.; Sorokina, E. A.; Varlamov, A. V.; Voskressensky, L. G. *Tetrahedron Lett.* **2022**, *103*, 153991.

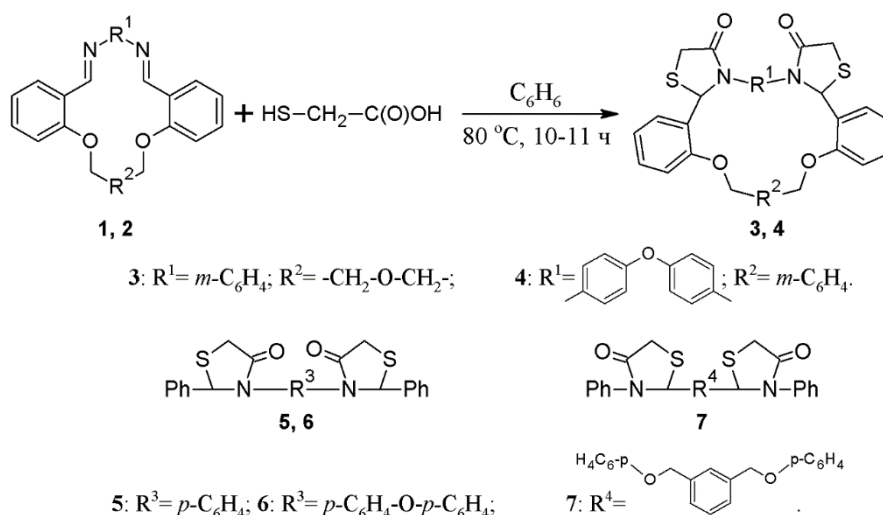
Присоединение меркаптоуксусной кислоты к связям C=N макроциклических оснований Шиффа – путь к новым полигетероатомным лигандам

Ю. В. Мухина, Э. Э. Дюняшева, Д. Д. Розмарицын, Е. А. Александрова и Ю. Г. Тришин

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна,
191186, г. Санкт-Петербург, ул. Б.Морская, д. 18,

E-mail: juliamysh8@gmail.com

В последнее время значительное внимание уделяется функционализации макроциклических оснований Шиффа [1] с целью создания уникальных лигандов для построения супрамолекулярных систем, обладающих повышенными биологически активными свойствами. В данной работе нами впервые осуществлено присоединение меркаптоуксусной кислоты к связям C=N оснований Шиффа **1, 2**, которое приводит к образованию 1,3-тиазолидин-4-оновых циклов, связанных с макроциклическим каркасом продуктов **3, 4**. Известно [2], что вещества, имеющие в своем составе 1,3-тиазолидин-4-оновое кольцо, могут найти применение как противосудорожные, противовирусные, сердечнососудистые, антигиперлипидемические и другие лекарственные субстанции. Для сравнения физиологической активности модифицированных азометинов циклического и ациклического строения получены также продукты присоединения меркаптоуксусной кислоты к бис-азометинам **5-7**.



Строение синтезированных соединений подтверждено с помощью ЯМР ^1H , ^{13}C и ИК спектроскопии, а состав – масс-спектрометрии.

Литература

- [1] E. A. Alexandrova, K. A. Lotsman, K. A. Lyssenko and Yuri G. Trishin. *ChemHeterocycl Compd.* **2019**, 55, 875–881.
[2] P. S. Kulkarni, S. N. Karale, A. U. Khandebharad, B. R. Agrawal and S. R. Sarda. *PolycyclAromat Comp.* **2022**, 42, 1-14.

2,2-Дизамещенные-4-метилен-1,3-диоксоланы в реакциях дихлорциклопропанирования

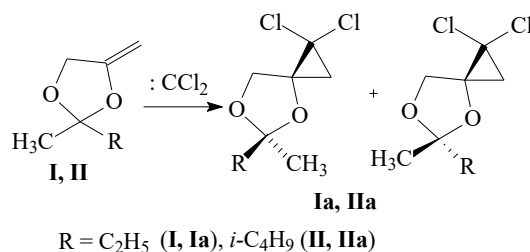
Мусин А.И., Войнов В.А., Борисова Ю.Г., Раскильдина Г.З.

ФГБОУ ВО Уфимский государственный нефтяной технический университет, 450064, Уфа

e-mail: yulianna_borisova@mail.ru

Гем-дихлорциклопропаны - перспективные соединения для органического синтеза. Использование их как «соединения-платформы» позволяет синтезировать новые эфиры и др. вещества, обладающие биологической активностью [1-5].

В нашей работе были получены новые 2,2-дизамещенные спиро-1,3-диоксоланы, а также определено, что случае различных заместителей (этильного и изобутильного) в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C для каждого вещества наблюдается удвоенный набор сигналов одинаковой интенсивности, что свидетельствует об образовании диастереомерных пар – *син*- и *анти*-диастереомеров в соотношении 1 : 1.



Дихлорциклопропанирование проходило при температуре 20-22°C в течении 3-5 ч. Отметим, что получение 2,2-дизамещенные спиро-1,3-диоксоланов **Ia**, **IIa** в условиях микроволнового излучения при этой же температуре занимает 0.5-1ч., однако выход и селективность остаются прежними.

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

Литература

- [1] Durán-Peña D.S., Burroughs M.J. *Chemistry: A European Journal*. **2016**. 22(22). 7609.
- [2] Wang M.L., Prasad G S. *Ultrasonics Sonochemistry*. **2012**. 19(6). 1139.
- [3] Pancholi A.K., Porter D.W. *The Journal of Organic Chemistry*. **2017**. 83(1). 491.
- [4] Lenhardt J.M., Black A.L. *Journal of the American Chemical Society*. **2009**. 131(31). 10818.
- [5] Wang J., Kouznetsova T.B., Kean Z.S. *Journal of the American Chemical Society*. **2014**. 136(43). 15162.

Нитро → *цис*-нитрит перегруппировка как альтернативный механизм первичного акта термораспада нитроаренов

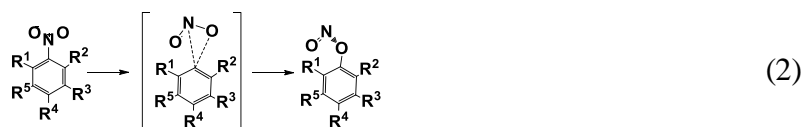
Е. Николаева¹, Д. Чачков², А. Шамов¹, и Г. Храпковский¹

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, Россия, Казань, К. Маркса, 68

²Казанское отделение Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН –
филиал Федерального научного центра «Научно-исследовательский институт системных
исследований РАН», 420111, Россия, Казань, Лобачевского, 2/31

E-mail: nikol_ek@mail.ru

Наиболее вероятным механизмом первичного акта термораспада нитробензола (НБ) и его метил-, amino- и гидрокипроизводных с *мета*- и *пара*-расположением функциональных групп при высоких температурах общепринято считать гомолитический разрыв связи CN с отрывом радикала NO₂[•] (1). Выполненный квантово-химический расчет альтернативных механизмов термодеструкции указанных нитроаренов (с полной оптимизацией геометрии реагентов, переходных состояний (ПС) и продуктов реакций) частично подтвердил этот вывод, а также показал, что с ним может конкурировать изомеризация этих соединений в нитриты с *цис*-расположением кислорода группы ON-O и ароматического кольца:



В ПС нитро → *цис*-нитрит перегруппировки (2) значительно вытянуты связи CN и CO (более 300 пм). Это, вероятно, является причиной сопоставимости энергий активации (ΔE^\ddagger) и предэкспоненциальных множителей ($\lg A$) этого процесса с активационными параметрами процесса (1). Например, для НБ (B3LYP/6-31+G(2df,p)) при н.у. энергия диссоциации связи CN (1) равна 286.6 кДж/моль; для процесса (2): $\Delta E^\ddagger = 286.1$ кДж/моль, $\lg A = 17.1$ с⁻¹; экспериментальные значения: $\Delta E_{\text{экс}}^\ddagger = 291.6 \pm 5.9$ кДж/моль, $\lg A = 17.3 \pm 0.3$ с⁻¹ [1,2]. Отметим, что расчет механизмов термораспада нитробензола и его замещенных проводился различными методами функционала плотности при разных температурах. При этом зависимость энергии активации от температуры (T) лишь незначительная, и ее изменения при повышении T лежат в пределах погрешности экспериментального определения.

Литература

[1] В. Матвеев, Г. Назин, *Изв. АН. СССР. Сер. хим.*, **1975**, 24 (4), 774-783

[2] Е. Николаева, Д. Егоров, Д. Чачков, А. Шамов, Г. Храпковский, *Изв. АН. Сер. хим.*, **2019**, 8, 1510-1524

ЗАМЕЧАНИЕ О ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТРУКТУРЫ СПЕКТРА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СОСТОЯНИЙ КРУПНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

Новосадов Б. К.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН

119991 Москва, ул. Косыгина, 19. Российская Федерация

bk.novosadov@mail.ru

Проведен анализ математических свойств решений уравнения Шрёдингера для больших систем нерегулярной структуры, таких как органические молекулы или кластеры химических элементов, и показано, что для подсистем идентичных атомов в силу вырожденности набора энергетических состояний последних при их взаимодействии характерно образование зонной структуры энергетических состояний. Поэтому зонная структура спектров больших молекулярных систем образуется не только при пространственной упорядоченности, которая полагается также в основу теории кристаллических структур, но неперменной причиной возникновения характерных особенностей спектра их энергетической структуры служит все-таки повторяемость (идентичность) составляющих частей молекулы, то есть одинаковых сортов атомов, а геометрическое упорядочение атомов в пространстве приводит к определенной регулярности строения энергетических зон полимеров и твердых тел, а также к особенностям симметрии зонной структуры их спектров. Возникновение зонной структуры спектров больших молекулярных систем удастся обосновать из первых принципов квантовой механики. Зонно-решетчатый характер электронного строения крупных органических молекул может и должен, по нашему мнению, определять особенности их физико-химических свойств.

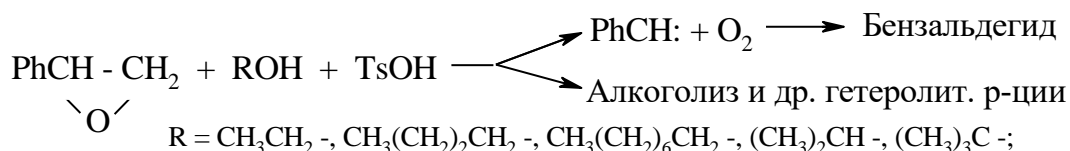
Влияние строения алифатических спиртовых растворителей на скорости поглощения кислорода и расходования эпоксида в двойной системе эпоксид стирола – *n*-толуолсульфоновая кислота

Л.В. Петров, Б.Л. Психа, В.М. Соляников

ФИЦ ПХФ и МХ РАН, 142432, Россия, Черноголовка, пр. акад. Н.Н. Семенова, д. 1

E-mail: plv@icp.ac.ru

В ряду многочисленных исследований катализируемой кислотами реакции раскрытия цикла оксиранов спиртами сравнительные количественные оценки влияния спиртовых сред на скорость реакции, как правило, отсутствуют. В растворах трех первичных спиртов: этанола (абс.), *n*-бутанола и 1-октанола, в области температур (323 – 343 К), нами было изучено поглощение O₂ двойной системой (ДС) эпоксид стирола (ЭС) – *n*-толуолсульфоновая кислота и получены аррениусовские выражения эффективных констант скорости окисления. Сопоставление в одних условиях величин скоростей окисления (*V*) двойной системы в пяти спиртах различного строения (для изопропанола и трет.бутанола данные получены в [1, 2]) привело к следующим общим выводам: любое увеличение алифатического хвоста спирта снижает *V*, но простое удлинение увеличением числа метиленовых групп проявляется менее резко, чем увеличение объема алкильных групп спирта путем введения CH₃ – заместителей к карбинольному углероду этанола; *V*_{ЭТ} : *V*_{БУТ} : *V*_{ОКТ} = 30:10:1, а *V*_{ЭТ} : *V*_{ИПС} : *V*_{т-БУТ} = 200:20:1.



В растворах первичных спиртов фенилацетальдегид не накапливается; в трет.бутаноле же скорость его накопления на порядок превышала скорость накопления продукта окисления – бензальдегида [3]. Сравнение скоростей брутто-расходования ЭС в ДС в разных спиртах показало, что в этаноле ЭС расходуется в 16 раз быстрее, чем в 1-октаноле, т.е. увеличение алкильного фрагмента спирта (он и растворитель и реагент нуклеофил) в ДС эпоксид – кислота замедляет и расходование ЭС и поглощение O₂. Эти данные с большой вероятностью доказывают жесткую связь, сопряженность механизмов гетеролитической реакции алкоголиза ЭС с механизмом появления карбена фенилметилена, реагирующего с кислородом.

Работа выполнена по теме Гос.задания, рег. номер АААА-А19-119071890015-6.

Литература:

1. Петров Л.В., Соляников В.М.. *Химическая физика*. **2022**, Т. 41, № 12, 21.
2. Петров Л.В., Соляников В.М.. *Докл АН*. **1996**, Т. 350, № 3, 357.
3. Петров Л.В., Соляников В.М.. *Нефтехимия*. **2005**, Т. 45, № 3, 225.

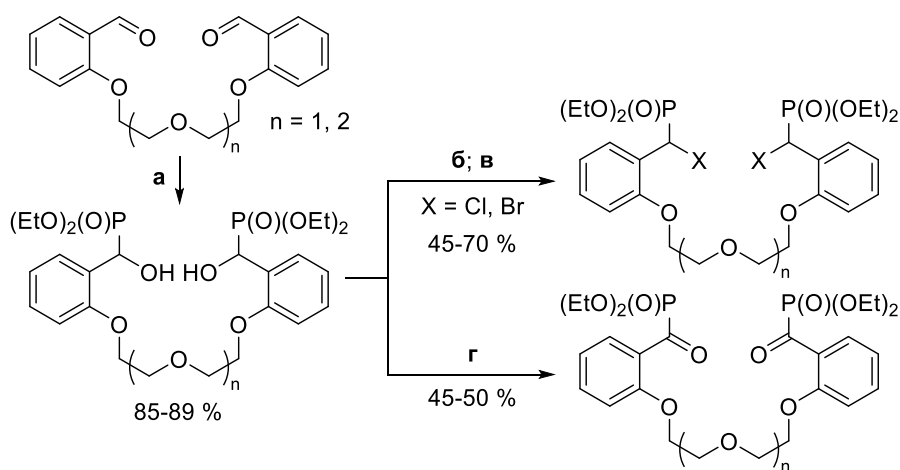
Превращения бис- α -гидроксиалкилфосфонатов в α -галоген- и α -кетофосфонаты

А.С. Рудаков, Е.А. Александрова, О.В. Ермакова, Ж.М. Култай, Ю.Г. Тришин

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна,
191186, Россия, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18

E-mail: arudakov19@gmail.com

α -Гидроксифосфорильные соединения (α -ГФС) обладают разнообразной биологической активностью и высокой комплексообразующей способностью [1]. Недавно [2] нами были получены перспективные бис- α -гидроксифосфиноксиды на платформе салицилового альдегида. В данной работе синтезированы новые аналогично построенные бис- α -гидроксифосфонаты и осуществлено их превращение в α -галоген- и α -кетофосфонаты. Замена гидроксильной группы в α -положении к фосфонатной группировке в α -ГФС на атомы галогенов изменяет характер биологической активности получаемых веществ. Так, например, α -бромфосфонаты ингибируют фермент тирозинфосфатазу [3], а α -фторфосфонаты — 3-фосфоглицераткиназу [4]. α -Кетофосфорильные соединения также обнаруживают биологически активные свойства и способность к эффективному комплексообразованию. Кроме того, на их основе можно получать α,α -дифторфосфонаты, которые эффективно ингибируют 3-фосфоглицераткиназу [4].



а, $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$, MgO, ТГФ сух., 65-70 °С, 30 ч, атм. аргона; б, SOCl_2 , CH_2Cl_2 сух., 0 °С, 20 мин, атм. аргона; в, $\text{CBr}_4/\text{PPh}_3$, бензол сух., 80-85 °С, 2 ч; г, MnO_2 , CH_2Cl_2 сух., 20-25 °С, 24 ч

Литература

- [1] J. Galezowska, and E. Gumienka-Kontecka, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, 256, 105-124.
- [2] Е.А. Александрова, N.A. Ponomareva, A.S. Rudakov, O.Yu. Derkacheva, E.B. Serebryakov, and Yu.G. Trishin, *Russ. J. Gen. Chem.* **2023**, 93, 31-36.
- [3] N.S. Tulsi, A.M. Downey, and C.W. Cairo, *Bioorg. Med. Chem.* **2010**, 18, 8679-8686.
- [4] N.A. Caplan, C.I. Pogson, D.J. Hayes, and G.M. Blackburna, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* **2000**, 421-437.

О важности выбора базисного набора при квантово-химическом расчете релятивистских поправок к константам экранирования ЯМР

И.Л. Русакова¹ и Ю.Ю. Русаков¹

¹ Ф Г Б У Н Иркутский Институт Химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, 664033, Российская Федерация, г. Иркутск, ул. Фаворского, дом 1

E-mail: i-rusakova@bk.ru

Для качественного моделирования спектров ЯМР соединений, содержащих тяжелые элементы (начиная с третьего периода и ниже по таблице Менделеева), прежде всего, необходим корректный учет релятивистских поправок к химическим сдвигам (или константам экранирования) ЯМР как тяжелых (НАНА эффект), так и легких (НАЛА эффект) ядер. При этом совершенно неисследованным остаётся вопрос выбора базисного набора для расчета обоих типов релятивистских поправок. Проблема заключается в том, что на данный момент не существует специализированных релятивистских базисных наборов для описания больших компонент молекулярных орбитальных четырёх-спиноров в задаче релятивистского четырёхкомпонентного расчета констант экранирования ЯМР. Поэтому, целью нашей работы является исследование чувствительности НАЛА и НАНА эффектов в константах экранирования ЯМР к изменению базисного набора как на тяжелом, так и на легком атоме и выявление наиболее подходящего типа базисного набора для их расчета. Основываясь на частичном подобии типов матричных элементов, входящих в квантово-химические выражения для нерелятивистского Ферми-контактного вклада в константу спин-спинового взаимодействия (J_{FC}) и ведущего в большинстве случаев релятивистского спин-орбитального вклада в константу экранирования, мы предположили, что НАЛА эффект должен проявлять заметную чувствительность к наличию плотных s -функций в базисе, по аналогии с J_{FC} . И действительно, мы подтвердили эту гипотезу, наблюдая практически достоверную корреляцию между этими двумя свойствами как при расширении s -пространства базисного набора на легком атоме, так и при произвольном выборе базисного набора на легком элементе (рассматривалась серия из 20 базисных наборов разного типа). Таким образом, нами показано, что для эффективного расчета релятивистских поправок типа НАЛА нужно использовать либо J -ориентированные базисные наборы, либо σ -ориентированные базисные наборы, расширенные в s -области. Эффект НАНА проявил заметную чувствительность к тяжелой d -области и в немного меньшей степени – к тяжелой p -области. В этом смысле, релятивистский трёхкратно валентно расщепленный базисный набор Дайла, $dyall.v3z$, установленный на тяжелом атоме, уже имеет достаточное количество функций во всех угловых пространствах для того, чтобы обеспечить качественное описание НАНА эффекта.

Синтез ацетиленового спирта алкинированием различных производных бензальдегида в каталитической системе EtMgBr/Ti(OⁱPr)₄/PhMe

С. Саматов¹, О. Зиядуллаев², Г. Огамухамедова², Л. Аблакулов²

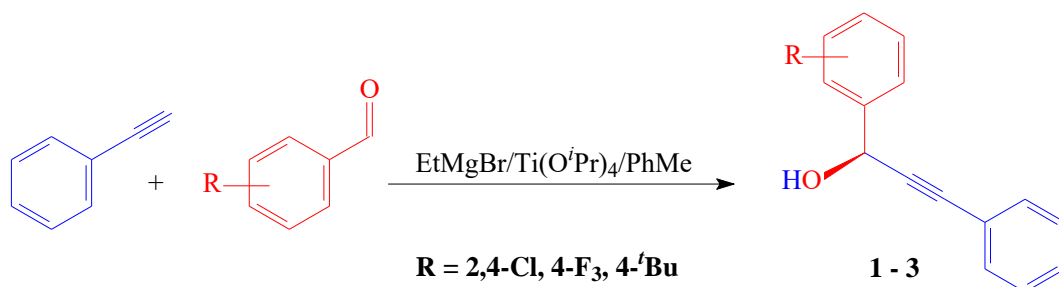
¹Ташкентский химико-технологический институт, 700004, Узбекистан, Ташкент,
улица Алишера Навои, 32

²Чирчикский государственный педагогический университет, 111700, Узбекистан, Чирчик,
улица Амира Темура, 104

e-mail: sanat10011990@mail.ru

Благодаря своим биологически активным свойствам ацетиленовые спирты служат важными промежуточными продуктами в синтезе витамина А и каротиноидов, которые являются основой для улучшения физиологических процессов, таких как зрение, иммунная система, дифференцировка клеток и умственные способности [1,2]. Кроме того, они могут реагировать с веществами различной природы с образованием других каротиноидов, таких как зеаксантин [3], кантаксантин [4] и астаксантин [5].

В работе изучены реакции нуклеофильного присоединения 2,4-хлорбензальдегида, 4-трифторметилбензальдегида и 4-третбутилбензальдегида с фенилацетиленом.



Реакции алкинирования различных производных выбранного бензальдегида в присутствии фенилацетилена проводили в каталитической системе EtMgBr/Ti(OⁱPr)₄/PhMe. В этой каталитической системе определены оптимальные условия протекания реакций алкинирования. Оптимальные условия реакции следующие: продолжительность реакции 180 минут, температура -10 °С, мольное соотношение FA:RCHO 3:1. В этих определенных условиях реакции соответствующие ацетиленовые спирты 1-(2,4-дихлорфенил)-3-фенилпропин-2-ол-1 (**1**-80%), 3-фенил-1-[4-(трифторметил)-фенил]пропин-2-ол-1 (**2**-74%) и 1-(4-(третбутил)-3-фенилпропин-2-ол-1 (**3**-89%) были синтезированы.

Литературы

- [1] B. Werne, N. Thomas, WO2012175398. **2012**.
- [2] V.R. Preedy. Chemistry, Analysis, Function and Effects, RSC Publishing: Cambridge. **2012**.
- [3] M. Eggersdorfer, D. Laudert, U. Létinois, T. McClymont, J. Medlock. Chem. Int. Ed. **2012**, 51, 12960.
- [4] M. Rosenberger, P. McDougal and J. Bahr, J. Org. Chem. **1982**, 47, 2130.
- [5] E. Hansgeorg and D. Walter. US Patent 5455362. **1995**.

Управление зарядово-транспортными характеристиками новых донорно-акцепторных молекул посредством термической обработки

М. Сидельцев,¹ И. Кузнецов,¹ А. Пирязев,^{1,2} А. Ф. Ахьямова,^{1,2} А. В. Аккуратов¹

¹Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
РАН, 142432, Россия, г. Черноголовка, пр. Академика Семенова, 1

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 19991, Россия,
г. Москва, Ленинские горы, 1

E-mail: Sideltsev.max@yandex.ru

Уже несколько десятилетий органические полупроводники (ОП) не теряют актуальность [1], позволяя разрабатывать гибкие, легкие, прозрачные устройства для современной электроники. Одним из ключевых параметров, определяющих эффективность таких устройств, является подвижность носителей зарядов, которая, как правило, зависит от морфологии пленок ОП [2]. В данной работе были разработаны две новые донорно-акцепторные малые молекулы M1 и M2 на основе бензотиадиазола, бензола и тиофена (Рисунок 1а), способные к самоорганизации в пленках под действием термической обработки.

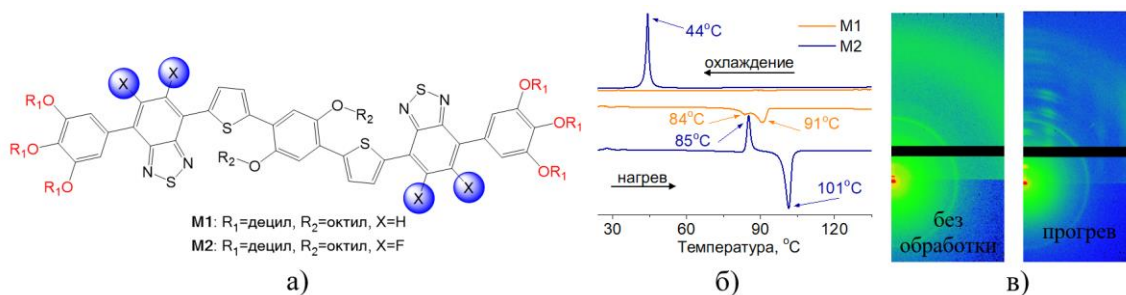


Рисунок 1 – а) молекулярные формулы M1 и M2; б) ДСК кривые; в) данные GIWAXS

Исследование оптоэлектронных свойств соединений показало, что они имеют большой потенциал применения в устройствах органической фотовольтаики (Таблица 1). Соединения M1 и M2 обладают полиморфизмом, что позволяет улучшать морфологию тонких пленок на их основе посредством прогрева и значительно повысить зарядово-транспортные характеристики.

Таблица 1 – Оптоэлектронные и физико-химические свойства M1 и M2

	E_g^{opt} , эВ	E_{onset}^{ox} , эВ	ВЗМО, эВ	НСМО, эВ	$\mu_n^{25^\circ C}$, $cm^2V^{-1}s^{-1}$	$\mu_n^{88^\circ C}$, $cm^2V^{-1}s^{-1}$
M1	2,00	0,19	-4,99	-2,99	$7,76 \cdot 10^{-4}$	$8,21 \cdot 10^{-4}$
M2	2,01	0,34	-5,14	-3,13	$2,13 \cdot 10^{-4}$	$1,52 \cdot 10^{-3}$

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (122111700041-8)

Литература

- [1] O. Inganäs, Adv. Mater. **2018**, 30, 1800388
[2] Z. He, Z. Zhang, S. Bi, J. Chen and D. Li, Sci. Rep., **2020**, 10, 4344

Синтез гибридных кремнийсодержащих фитогормонов на основе амидов 1-нафтилуксусной кислоты

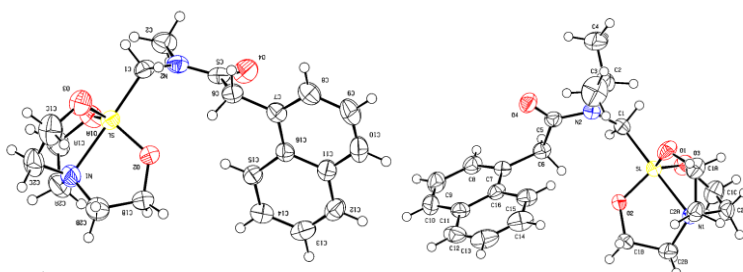
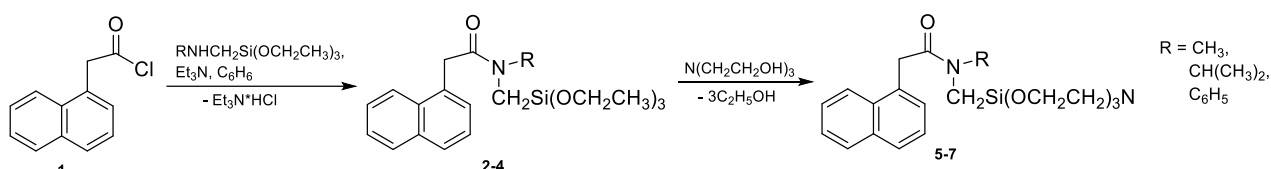
А. Солдатенко¹, М. Молокеев², Н. Лазарева¹

¹Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского, 664033, Россия, Иркутск, Фаворского, 1

²Институт Физики им. Л.В. Киренского, 660036, Россия, Красноярск, Академгородок 50, 38

E-mail: nataly_lazareva@irioc.irk.ru

В последнее время наблюдается повышенное внимание к изучению химии, биохимии и агрохимии фитогормонов [1-3], однако их Si-содержащие производные малоизучены. Известно, что триорганилсилиловые эфиры 1-нафтилуксусной кислоты повышают урожайность риса [4, 5]. Цель нашей работы заключалась в синтезе Si-содержащих гибридных фитогормонов на основе амидов 1-нафтилуксусной кислоты. N-[(Триэтоксисилил)метил]амиды 1-нафтилуксусной кислоты **2-4** синтезированы взаимодействием ее хлорангидрида **1** с α -силиламинами. Переэтерификацией амидов **2-4** триэтаноломином получены соответствующие N-(силатранилметил)амиды **5-7**. Строение соединений **2-7** подтверждено методами мультитядерной спектроскопии ЯМР, для силатранов **5 и 6** получены данные РСА.



Синтезированные соединения **2-7** перспективны в качестве кремнийсодержащих фитогормонов для использования в сельском хозяйстве и лесовосстановлении.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФ (грант № 23-23-00278) с использованием аналитического оборудования Байкальского и Красноярского центров коллективного пользования СО РАН.

Литература

- [1] U. Jha, H. Nayyar, K. Siddique, *J. Plant Growth Reg.*, **2022**, *41*, 1041
- [2] М. Ощепков, А. Калистратова, Е. Савельева, Г. Романов, Н. Быстрова, К. Кочетков, *Успехи химии*, **2020**, *89*, 787
- [3] L. Lin, R. X. Tan, *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, 2734
- [4] X. Li, L. Wang, M. Ouyang, J. Liu, *Jingxi Huagong*, **2000**, *17*, 14
- [5] X. Li, D. Wang, Y. Chen, M. Ouyang, J. Liu, J. Yi, Y. Huang, *Huaxue Shiji*, **2001**, *23*, 28

Влияние структурных факторов на каталитическую активность бензиламинатных *CN*-палладациклов в реакции Сузуки-Мияура

М.П. Тимеркаева

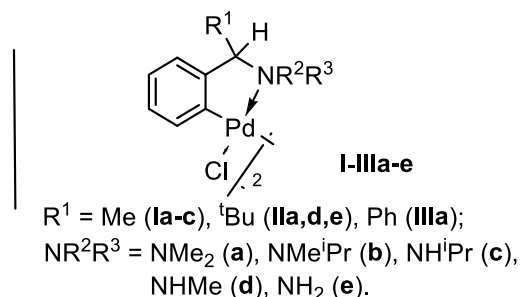
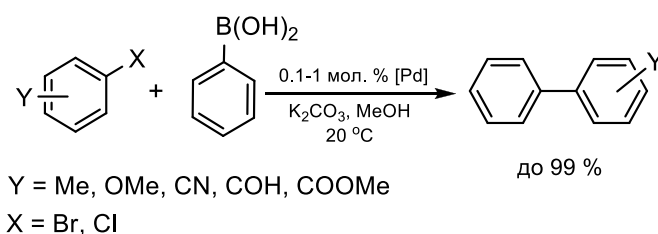
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Россия,
Москва, Миусская площадь, 9

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

E-mail: rculakowa@yandex.ru

Реакции кросс-сочетания в общем, и реакция Сузуки-Мияура, в частности, являются одними из наиболее популярных методов образования С–С связи и играют огромную роль в органическом синтезе. Циклопалладированные комплексы (ЦПК) высокой термической, окислительной и гидролитической стабильности известны как эффективные катализаторы как ахиральных, так и энантиоселективных реакций. При всем структурном разнообразии палладациклов, используемых для катализа реакции Сузуки-Мияура, бензиламинатные *CN*-палладациклы практически не применялись в этом процессе.

Цель работы – исследование каталитической активности серии бензиламинатных *CN*-палладациклов в реакции Сузуки-Мияура, а также оценка влияния структурных особенностей комплексов на их каталитическую активность. В качестве модельных (пре)катализаторов была выбрана серия рацемических димерных ЦПК **I-III**, отличающихся природой аминогруппы, а также объемом заместителя при α -атоме углерода:



В реакции кросс-сочетания арилбромидов с фенилборной кислотой, катализируемой ЦПК **I-III**, целевые биарилы образуются с выходами до 99 % при комнатной температуре. На примере реакции *para*-броманизола с фенилборной кислотой показано, что ЦПК **IIe** и **IIIa**, содержащие объемистый заместитель при α -атоме углерода, наиболее активны. Использование 1 мол. % катализатора **IIIa** позволяет ввести в реакцию кросс-сочетания даже малореакционноспособные арилхлориды с удовлетворительными выходами биариллов.

Особенности циклизации 2-((2-акридин-9-ил)тио)-1-фенилэтан-1-она в серной кислоте

Кудрявцев Т.А., Ткаченко Ю.А., Кудрявцева Т.Н., Мельниченко В.Э.
ФГБОУ ВО «Курский государственный университет» г. Курск
e-mail:julia14.02.03@mail.ru

Азотсодержащие полиядерные гетероциклические соединения обладают разнообразной биологической активностью, поэтому поиск и разработка методов синтеза новых соединений в этом ряду остается актуальной задачей.

В продолжение наших исследований по синтезу новых производных акридона [1] нами исследована возможность циклизации 2-((2-акридин-9-ил)тио)-1-фенилэтан-1-она в концентрированной серной кислоте. 2-((2-Акридин-9-ил)тио)-1-фенилэтан-1-он был получен из тиаакридона путем его взаимодействия с фенацилбромидом, в ходе которого алкилирование проходит селективно по атому серы. (I) (рисунок 1). Продукт циклизации представляет собой темно-красное кристаллическое вещество, легко растворимое в воде. На основании совокупности данных физико-химического анализа можно утверждать, что циклизация соединения 1 сопровождается сульфированием, а продукту циклизации соответствует структура (II), представленная на рисунке 1.

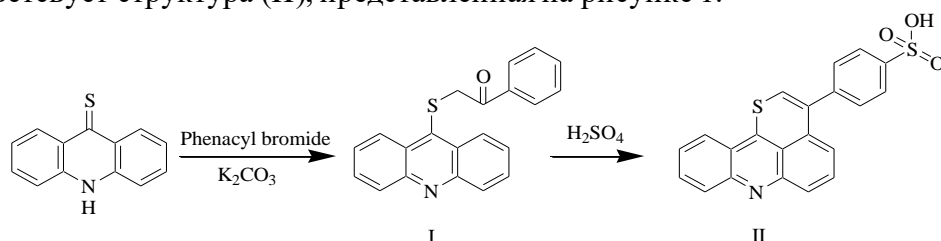


Рисунок 1 Схема получения 2-((2-акридин-9-ил)тио)-1-фенилэтан-1-она с его дальнейшей циклизацией

Соединение (II) способно окрашивать волокна белкового происхождения (шерсть и шелк) из кислых растворов как обычный кислотный краситель. При этом окрашенный материал способен к флуоресценции при облучении УФ-светом с длиной волны 365 нм (рисунки 2, 3)



А



Б

Рисунок 2 Шерстяное волокно, окрашенное продуктом циклизации 2-((2-акридин-9-ил)тио)-1-фенилэтан-1-она в серной кислоты при дневном освещении (А) и при ультрафиолетовом освещении, $\lambda=365$ нм (Б)



А



Б

Рисунок 3 Шелковая ткань, окрашенная продуктом циклизации 2-((2-акридин-9-ил)тио)-1-фенилэтан-1-она в серной кислоты при дневном освещении (А) и при ультрафиолетовом освещении, $\lambda=365$ нм (Б)

Таким образом, были получены новые производные акридина, которые представляют интерес в качестве новых биологически активных соединений.

Список использованных источников

1. Kudryavtseva, T.N., Lamanov, A.Yu., Klimova, L.G., and Nazarov, G.V., Russ. Chem. Bull., 2017, vol. 66, no. 1, p. 123. <https://doi.org/10.1007/s11172-017-1709-8>

Синтез новых пиразолов из 2-гидразинил-3,5-динитропиридина

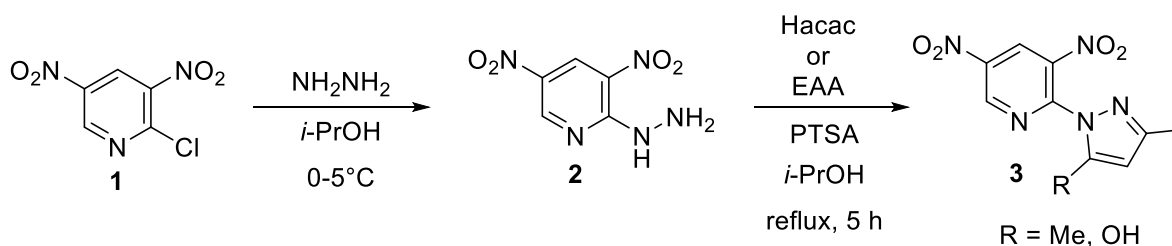
Д.В. Володин, Ю.Н. Власова, М.А. Кравченко и И.И. Устинов

Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого, 300026, Россия,
Тула, проспект Ленина, 125

E-mail: bai2688@yandex.ru

Производные пиразола находят широкое применение в медицине в качестве лекарственных средств [1]. Кроме того пиразолилпиридины представляют интерес как полидентатные лиганды [2]. При этом основной методологией синтеза пиразолов является взаимодействие 1,3-дикарбонильных соединений с гидразинами [3]. Поэтому целью настоящей работы было изучение взаимодействия 2-гидразинил-3,5-динитропиридина с β -дикарбонильными соединениями.

Синтез 2-гидразинил-3,5-динитропиридина (**2**) был осуществлен взаимодействием 2-хлор-3,5-динитропиридина (**1**) с гидразин гидратом в изопропанол при охлаждении (схема). Реакцию осуществляли медленным добавлением раствора пиридина **1** в спирте к гидразину для предотвращения побочных процессов, в первую очередь образования бис(динитропиридил)гидразина. В результате выход соединения **2** составил 85%.



Далее была изучена реакционная способность пиридина **2** с 1,3-дикарбонильными соединениями (ацетилацетон, ацетоуксусный эфир). Установлено, что 2-гидразинил-3,5-динитропиридин проявляет умеренную активность в реакции с 1,3-дикетонами. Так, кипячение соединения **2** с указанными дикетонами в пропанол-2 в присутствии катализатора – *para*-толуолсульфокислоты приводит к 2-(3-метил-5-R-1*H*-пиразол-1-ил)-3,5-динитропиридинам (**3**) с выходом 60-65%. Полученные соединения **3** будут изучены на предмет комплексообразования с переходными металлами.

Литература

- [1] Md.J. Alam, O. Alam, P. Alam, M.J. Naim, *International Journal of Pharma Sciences and Research*. **2015**, 6, 1433-1442.
- [2] A. Abhervé, M. Mastropasqua Talamo, N. Vanthuynne, F. Zinna, L. Di Bari, M. Grasser, B. Le Guennic, N. Avarvari, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2022**, 11, e202200010
- [3] F. Gosselin, P.D. O Shea, R.A. Webster, R.A. Reamer, R.D. Tillyer, E.J.J. Grabowski, *Synlett*. **2006**, 19, 3267-3270

Каскадное сульфонирование/циклизация/дегидратация ацилпропаргиламинов в системе S₈/KOH/EtOH: одnoreакторный синтез 1,2-дигидро-3H-пиррол-3-тионов

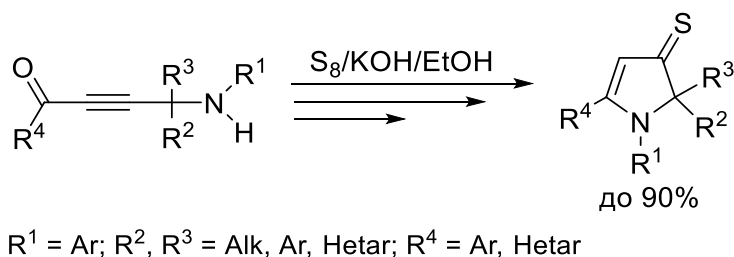
Е.М. Вый, П.А. Волков

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, 664033,
Россия, Иркутск, ул. Фаворского, 1; e-mail: vyi@irioch.irk.ru

Ацетиленовые кетоны являются высоко востребованным классом электронодефицитных ацетиленов и широко применяются в области органического синтеза. Особое значение имеют функциональные ацетиленовые кетоны, содержащие реакционноспособные гидрокси- и аминогруппы.

Недавно нами была разработана хемоселективная реакция кросс-сочетания пропаргиламинов с ацилхлоридами в присутствии системы PdCl₂/Ph₃P/CuI/Et₃N с образованием соответствующих ацилпропаргиламинов [1]. Последние подвергаются легкой основно-каталитической внутримолекулярной циклизации/перегруппировке, приводящей к формированию дигидро-3H-пиррол-3-онов.

В рамках дальнейшего изучения синтетического потенциала этого типа электрофильных ацетиленов нами был успешно реализован направленный метод синтеза 1,2,5-триарил(гетарил)-1,2-дигидро-3H-пиррол-3-тионов в присутствии системы S₈/KOH/EtOH. Метод основан на расщеплении элементарной серы под действием основания с формированием *in situ* сульфида калия и его последующем взаимодействии с ацилпропаргиламинами.



Таким образом, получена фундаментальная информация о направленном методе синтеза 1,2-дигидро-3H-пиррол-3-тионов на основе каскадной реакции сульфирования/циклизации/дегидратации ацилпропаргиламинов в системе S₈/KOH/EtOH. Реакцию отличают высокие препаративные выходы целевых продуктов, простые и доступные реагенты.

Литература

[1] P. A. Volkov, K. O. Khrapova, A. A. Telezhkin, I. A. Bidusenko, E. Yu. Schmidt, A. I. Albanov and B. A. Trofimov, *Adv. Synth. Catal.*, **2023**, 365, 53–67.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Arikan Akdağlı S.	78	Баев Д. С.	179
Bennati M.	109	Басанова Е.И.	83, 110
Gülmez Kıvanç D.	78	Басов Н. В.	111
Kehl A.	109	Бачурин С.	210
Koldobskii A.B.	73	Беликов Ю.А.	112
Meyer A.	109	Белоконь Ю.	46
Özadali Sari K.	78	Белоусов С.Ю.	223
Sabuncuoğlu S.	78	Белоусов Ю.А.	194, 226
Sari S.	78	Бельская Н.П.	138
Shilova O.S.	73	Бережная Я.Д.	113
Wang J.	71, 90, 102, 158	Бирин К.П.	59, 148
Абдулаева И.А.	59	Бирюкова Т.А.	214
Аблакулов Л.	208, 241	Битюков О.В.	150
Абронина П.И.	87	Блохин М.Е.	160
Агранат А.С.	63	Богданов И.М.	115
Адамов Г.Е.	229	Богданов Н.Е.	121, 163
Адекенов С.М.	145	Богданова И.Н.	217
Адонин Н.Ю.	114	Богомяков А.	35
Адюков И.С.	209	Бойко Д.А.	124
Аккуратов А.В.	76, 133, 242	Бойтемиров О.Э.	42
Аксиненко А.	210	Болдырева Е.В.	121, 163
Александрова Г.П.	41	Болотин Д.С.	200
Александрова Е.А.	234, 239	Болотова Ю.А.	116
Александрова Ю.Р.	82	Борисов А.В.	212
Алексеев М.	107	Борисов Д.Д.	60
Алексеева Н. А.	85	Борисов С.А.	51
Алешкова М. А.	111	Борисова Г.Н.	212
Аманжан А.	145	Борисова Т.Н.	233
Анаников В.П.	23, 92, 124, 141	Борисова Ю.Г.	235
Андреев Р.В.	93, 125, 132	Бормотов Н.И.	83, 110, 144, 159
Аникьев Д.	162	Бородкин Г.И.	206
Антипин И.С.	115	Бородкин Г.С.	222
Антонова А.С.	108, 157, 176, 205	Бочанов А.В.	114
Аньков С.В.	171	Боченкова А.В.	118
Арсеньев М.	152	Бояндин А.Н.	61
Артемьев А.	24	Брусина М.А.	225, 231
Архипов С. Г.	121	Брызгалов А. О.	192
Асанбаева Н.	109	Будехин Р.А.	120
Асилова Н.	211	Буев Е.М.	195
Аскеров Р.К.	212	Булгаков Н.А.	175
Астахова В. В.	81	Буриев Ф.Х.	42
Афанасьев О.И.	53, 58	Бурилов А.Р.	65, 67
Ахкямова А. Ф.	242	Бурилов В.А.	115
Багрянская Е.Г.	72, 109, 127, 175, 181, 191	Бурцев И.Д.	63
Багрянская И.Ю.	79, 93, 102, 185	Бухтиярова М. В.	85

Бухтоярова А.Д.	164	Гривин В.П.	112
Быков В.Н.	117	Григорьев В.	210
Ван С.	43	Грин М.А.	103, 211
Васильев А.В.	25, 190, 196	Грицан Н.	35
Васильев К.А.	108, 157, 176, 205	Гриценко В.А.	54
Васильченко Л.	204	Гриценко С. Ю.	182
Вацадзе С.	26, 143	Грудова М.В.	92
Вербицкий Е.В.	27	Гульман М.М.	62
Верочкина Е. А.	64	Гурская Л.Ю.	71, 164
Верхов Ф.К.	90, 93	Далингер А.	143
Виль В.А.	34, 150	Джарлкасов Р. И.	214
Виноградов А.С.	127, 185	Дивсейкина А.А.	119
Власова Ю.Н.	246	Добрынин С.А.	62, 155
Войнов В.А.	235	Докичев В.А.	68
Волков П.А.	247	Доронин М.	159
Волобуева А.С.	71, 102	Дорофеев И. А.	105
Вологжанина А.В.	117	Дубинина Т.В.	63, 142
Володин Д.В.	246	Дудко Е.Р.	91
Волошин Я.З.	28	Дырхеева Н.С.	48
Волошина А.Д.	67	Дюняшева Э. Э.	234
Волчков Н.С.	108, 157, 176, 205	Дян О.Т.	206
Волчо К.П.	48, 78, 82, 137, 143, 153, 170, 204	Егоров Д.	215
Воробьев А.Ю.	40, 186, 187	Езерницкая М.Г.	118
Воробьева Д.В.	104	Еланов И.Р.	206
Вчисло Н. В.	64	Елисеева Т.Ф.	79
Вый Е.М.	247	Елтышев А.К.	138
Гаврилов И.	168	Елшин И.А.	131
Газизов А.С.	65	Емельянова Н.С.	89, 188
Гайдамака А. А.	121	Ендуткин А.	181
Гайслер Е. В.	111	Еремеев Р.О.	63
Гараган И. А.	81	Ермакова О.В.	239
Гатилов Ю.В.	75, 125, 173, 192	Ертилецкая Н.Л.	61
Генаев А.М.	109, 132, 206	Ефимова Ю.А.	103
Герасимова Т.П.	66	Жарков Д.О.	175, 181
Гибадуллина Н.Н.	68	Жданкин В.В.	38
Гибадуллина Э.М.	67	Живчикова А.Н.	76, 133
Гисматулин А.А.	54	Жилина Е. Ф.	84
Гладкова Е.Д.	51	Жилицкая Л. В.	105
Глазачев Ю.И.	72	Жукова Н.А.	51, 189
Глебов Е.	69, 95, 151, 167	Забродин В.В.	223
Головаш С.Р.	216	Заикин П.А.	165, 206
Голохвастова Д.С.	122	Зайкова Н.	78
Гольфарб-Абрамов В.О.	159	Зайковская А.	137
Гончаренко В.Е.	194	Закусило Д.Н.	190
Горбачук Е.В.	56	Зарубаев В.В.	71, 102
Горбунов Д.	35	Захаренко А.Л.	48, 153, 170
Горбунова Ю.Г.	59	Захаров Б.А.	121, 163
Грабельных В.А.	217	Заякин И.	35
Грабовский С. А.	70	Зверева М.В.	41
Гребенников Е.П.	229	Зиядуллаев О.Э.	42, 208, 241
Гребенников Н.О.	124	Золотов А.	107
		Зонов Я.В.	43, 122, 129

Зубин Е.....	211	Королев В.Л.....	223
Зубков Ф.И.....	108, 157, 176, 205	Корчевин Н.А.....	217
Зуева Е.М.	56	Костюкович А.Ю.	141
Иванкин Д.И.....	170, 220	Кощев Б.В.	74
Иванов Д.Е.....	216	Кравченко М.А.....	246
Иванова А. Г.....	121	Краснов В.И.....	93, 132, 185
Иванова О.	50	Кривощапов Н.В.....	130, 135
Иванькина М. А.....	84	Кропачева П.П.....	225
Идрисова С.	219	Крылов И.Б.....	34
Ильин М.В.....	218	Куаме К. Э.	172
Ильина П.....	71, 102	Кудрявцев Т.А.....	223, 232, 245
Ильиных Д.....	126	Кудрявцева Т.Н.....	232, 245
Исламов Д.....	219	Кузнецов Д.А.....	72
Исламова Л.Н.	66	Кузнецов И.Е.....	76, 133, 242
Ищенко А.....	169	Кузнецова Е.А.....	65
Йошимура А.	38	Кукина Т.П.....	131
Казанцев М.	44	Куликов А.В.....	89, 183
Казаченко А. С.....	113	Куликов В.Н.....	226
Калашникова В.М.	221	Куликова Е.....	110
Калетина П.М.....	127	Култай Ж.М.....	239
Калинин А.А.....	66	Куранов С.О.....	174, 189
Калинин М.....	26	Кучкаев А.М.....	56
Каргаполова И.....	169	Кушбаков Ф.З.....	42
Кармацких О.Ю.....	79	Лавренова Л.Г.....	77
Карогодина Т.Ю.....	40, 186	Лаврик О.И.....	48, 153, 170
Карпов В.М.....	43, 122, 129	Лазарева Н.	107
Карпова Е.....	93, 132	Лапшина М.....	210
Кацюба С.А.....	66	Ларионов В.А.....	46, 101
Качермина А.....	211	Латыпова Л.Р.....	227
Квашнин Ю.А.....	27	Левченко К.С.....	229
Келбышева Е.С.....	118	Ли Ц.....	132
Кирилин А.Д.....	229	Ли-Жуланов Н.С.....	78, 143, 204
Кирилюк И.А.....	45, 62, 72, 155, 175	Липенский В.М.	228
Клименко Л.С.....	117	Липунова Г. Н.	84
Клюев Ф.С.....	53, 58	Литвинов И.А.....	175, 209
Кобякова М.Е.	223	Лобанова А.В.....	229
Ковалева К.С.....	55, 75, 140, 162	Лобов А.Н.....	197
Ковтонюк В.Н.....	125, 173	Логвиненко Н.А.....	108, 157, 176, 205
Козлов А.С.....	53	Лолаева А.В.....	133
Кокуев А. О.....	49	Ломанович К.А.....	62, 191
Колесов В.И.....	223	Ломзов А.....	109
Колодина А.А.....	222	Ломовский И.	126, 178
Колос А.В.....	128	Ломовский О.	178
Комаров В.В.	129	Лопатков А.Ю.	166, 180
Кононов Л. О.....	87	Лоторев Д.С.....	223
Контоджиорджес Дж.	201	Лузина О.А. 51, 119, 160, 170, 174, 189, 220	
Копотилова А. Е.....	84	Лутошкин М.А.....	134
Корженко К.С.....	224	Лысенко Е. А.....	230
Корлюков А.....	35	Лысенко К.А.....	116, 135, 167, 172
Кормухина А.Ю.	89	Львов А.Г.....	69, 95, 116, 117, 146, 167, 172, 199
Корниенко Т.Е.....	48, 153		
Коробков С.М.....	59		

Люлин С.....	29	Нелюбина Ю.В.....	128, 199
Лякишева И. В.....	40	Немытов А.И.....	138
Макаренко С.В.....	209	Ненайденко В.Г.....	31
Макаров А.Ю.....	79	Нерябова Е.С.....	103
Максимов А.М.....	74, 177	Нефёдов А.А.....	125, 143
Малахов И.....	168	Никитина П.А.....	83, 110, 144, 159
Малеев В.....	46	Никишин Г.И.....	156
Малыхин Р. С.....	49	Николаева А.....	50
Мамылов С.....	178	Николаева Е.....	215, 236
Маренина М.К.....	51	Николаенкова Е. Б.....	182
Маренина М.Л.....	189	Новиков А.С.....	76
Мартемьянов В.В.....	166	Новиков Р.А.....	60
Марьина А.В.....	183	Новикова В.О.....	89, 139, 183
Маслов М.А.....	228	Новопашина Д.....	109
Матвеевская В.В.....	91	Новосадов Б. К.....	237
Махаматханова А.....	80	Носова Э. В.....	84
Мацулевич Ж.В.....	212	Нуждин А. Л.....	85
Медведев М.Г.....	30, 118, 130, 135	Овчеренко С.С.....	175, 181
Медведько А.....	26	Одинцов Д.С.....	54
Меженкова Т.В.....	43, 122, 127, 129	Олейник И.В.....	86, 184
Мезенцев И.А.....	135	Олейник И.И.....	86, 184
Мельников А.....	69, 95	Орешко В.В.....	140
Мельниченко В.Э.....	232, 245	Орлова Н.....	168
Меньшиков М.А.....	231	Осипов С.Н.....	104
Меренкова А.М.....	232	Османов В.К.....	212
Метелица А.В.....	222	Островерхов П.В.....	103
Мешкова Ю.В.....	51, 179, 189	Островский В.С.....	53
Миняев М.Е.....	26, 141	Оськина И.А.....	54, 77, 185
Миронов М.Е.....	136, 147	Осянин В.А.....	224
Миронова Д.А.....	115	Отамухамедова Г.К.....	42, 208, 241
Миронова И.А.....	38	Охина А.....	143
Мирошников В.С.....	144	Павельев С.А.....	34, 156
Мифтяхова А.Р.....	233	Павлов Д.И.....	91
Михальский М.....	71, 102	Павлова А.В.....	48
Можайцев Е.С.....	48, 137, 143	Панова М. В.....	87
Молокеев М.....	107, 243	Панфилов М.А.....	40, 186
Мординова Е.....	137	Паньков Р.О.....	141
Мордвинцев А.А.....	149	Пархоменко Д.А.....	127
Морозов Д.А.....	72	Патрушев Ю. В.....	111
Морозов С.В.....	166, 180	Пелипко В.В.....	209
Москаленский А.Е.....	40, 186	Перевалов В.П.....	110, 144
Москалик М. Ю.....	81	Перекалин Д.С.....	128
Мошкин В.С.....	195	Петров Л.В.....	238
Мошкина Т. Н.....	84	Петров Н.Х.....	88
Мулина О.М.....	34, 159	Петунин П.....	35
Мункуев А.А.....	48, 82	Петухова А. А.....	142
Мурзюкова А.С.....	226	Пирязев А.....	242
Мусин А.И.....	235	Платонов В. Е.....	185
Мустафин А.Г.....	227	Плотникова А.С.....	79
Мухина Ю. В.....	234	Плюснин В.Ф.....	112
Насонов Д.....	181	Подъячева Е.С.....	53
Неганова М.Е.....	82	Поздняков И.П.....	69, 95, 112, 154

Покидова О.В.	89, 139, 183, 188	Селиванов Б. А.	185
Покровский А. Г.	111	Селиванова Г.	93, 132
Поливановская Д.А.	148	Селютина О.Ю.	201
Поливановская Д.П.	59	Семенов Н.А.	47
Полиенко Ю.Ф.	62	Семенова М.Д.	193
Политанская Л.В.	71, 90, 102, 158	Семенова Н.В.	94
Поляков Н.Э.	201	Семерикова А. И.	121
Пономарев К.Ю.	48, 137, 143	Семионова В.	69, 95, 167
Понькина Д.А.	189	Сергеева Е.С.	116, 146
Попадюк И.И.	179	Серова О.А.	83, 110, 144, 159
Попов С.А.	193	Сидаков М.Б.	233
Порываев А.С.	36	Сидельцев М.	242
Поспелов Е. В.	49	Синяшин О.Г.	56, 66
Постников П.С.	35, 38	Сиразиева А.Р.	66
Потапов А.С.	91	Скокова К.В.	150
Прима Д.О.	92, 124, 141	Сколяпова А.	93
Приходько С.А.	114	Смирнова Е. С.	121
Пронкина А.С.	144	Смолобочкин А.В.	65
Психа Б.Л.	188, 238	Смородина А.А.	195
Пудовик М.А.	65	Снытникова О.А.	112, 154
Пузанов А.И.	190	Собенина Л.Н.	198
Пчельникова Т.Г.	180	Соколов В.А.	196
Рагулин В.В.	216	Соколова А.С.	98, 202
Радюш Е.А.	47	Солдатенко А.	243
Райзвих А.Е.	191	Солдатова Н.С.	38
Раскильдина Г.З.	235	Соловьева С.Е.	115
Ращенко С. В.	121	Соляников В.М.	238
Рейх Э.А.	79	Сорокина В.А.	197
Рогачев А.Д.	111, 143	Сорокина И.В.	48, 179
Рогожникова О.	109	Сосновских В.Я.	195
Розенцвейг И.Б.	32, 217	Сотникова Ю. С.	111
Розмарицын Д. Д.	234	Стегленко Д. В.	222
Романов А.С.	226	Степанов А.В.	116, 199
Романов В.	132	Степанова С.А.	198
Рудаков А.С.	239	Стерхова И. В.	97
Румянцева Е.	132	Стоянов Е. С.	99
Русаков Ю.Ю.	240	Стрелкова Т.В.	118
Русакова И.Л.	240	Субботина А.О.	166
Русинов Г.Л.	27	Суворов Н.В.	103
Рыбалова Т.В.	72, 136	Суздаев К. Ф.	230
Рыжкова Ю.Е.	221	Суслов Е.В.	48, 82, 137, 143
Савельев В.А.	145, 185	Суханов А.	109
Салахутдинов Н.Ф.	33, 48, 51, 55, 75, 78, 98, 111, 119, 137, 140, 143, 153, 160, 162, 170, 174, 179, 189, 202, 204, 220	Суханова А.А.	61
Салахутдинов Р.	219	Сухов А.В.	56
Саломатина О. В.	179	Сухоруков А. Ю.	49
Сальников Г.Е.	206	Сысоева А.А.	200
Саматов С.	208, 241	Тайдаков И.В.	100, 134
Самсонов В. А.	192	Таможникова В.	151
Санина Н.А.	89, 139, 183, 188	Тараканова А.	152
Сафиуллин Р. Л.	70	Татьяненко Л.В.	188
		Телегина Л.Н.	118
		Теплякова М.М.	76

Терентьев А.О.	34, 120, 150, 156, 159	Хорошунова Ю.В.....	72
Тимеркаева М.П.	244	Храпковский Г.	215, 236
Тимошников В.А.....	201	Цивадзе А.Ю.	59
Титов А. А.....	101	Цун Ц.	173
Тихонов А. Я.	77, 182, 185	Цыганков А.А.....	58
Тихонов С.	211	Цыпышев Д.О.....	153
Тищенко С.А.....	202	Цыпышева И.П.....	197
Ткачева Н.И.	180	Чалый В.А.....	118
Ткаченко Ю.А.....	245	Чарушин В.Н.....	27
Толстикова Т.Г.	48, 51, 111, 171, 179, 189	Чачков Д.	215, 236
Томилин Д.Н.....	198	Чепанова А.А.	48
Томилов Ю.В.....	60	Черникова Е.....	52
Тормышев В.М.	109, 191	Черновский Н.Д.	165
Третьяков Е.....	35	Черняк Е.И.....	166, 180
Тришин Ю.Г.	234, 239	Чесноков С.....	152
Трофимов Б.А.....	198	Чжао Т.	177
Трошкова Н.М.	102, 158	Чипинский Е.В.....	212
Трушков И.	50	Чиркина Е.....	213
Тулябаева Л.	219	Чиркова В.	137
Тюлькина Е.Н.....	61	Чугунова Е.А.....	65
Тюмкина Т.	80, 219	Чуйков И.П.....	102
Тютерева Ю.	154	Чуланова Е.А.....	47
Усатов М.С.	155	Чупахин О.Н.....	138
Усачёв М.Н.	103	Чусов Д.А.	53, 58
Усманова Г.С.....	227	Шаинян Б. А.....	81, 96, 97
Устинов И.И.	246	Шакиров А.М.....	67
Устюжанин А.О.....	116, 156	Шамов А.	215, 236
Утепова И.А.....	138	Шапаренко Н.О.....	127
Уханев С.А.....	117, 203	Шарыгин А.А.....	156
Учускин М.....	50	Шатрова А.	167
Ушаков И.А.	116, 146, 167	Шевень Д.Г.....	112
Фадеева А.....	211	Шелковников В.В.	37, 164, 168, 169
Фазлеева Г.М.	66	Шемякина О.А.	149
Файзрахманова А.А.	116, 167	Шернюков А.....	109, 181
Фаткулин А.Р.....	53, 58	Шикин Д.Д.....	194
Федин М.В.....	35, 36	Шинкаренко Е.М.	147
Федоров С.В.	203	Шинкарь Е.В.	214
Федосеева В. Г.....	64	Ширинян В.	69, 95, 151
Федотова М.С.....	51	Шишкина Л.Н.....	83, 110, 144, 159
Федунов Р.Г.....	112, 154	Шмелин П.С.....	229
Филимонов А.С.....	119	Шнайдер Т.А.	98
Филиппов И.Р.....	187	Шорохов В.....	50
Филиппов О.А.....	101	Шремзер Е.С.....	59, 148
Фоменко В.В.....	160	Шубина Е. С.....	101
Фоменков Д.И.....	120	Шульгин Р.С.....	149
Хай Ю.....	116	Шульц Э.Э.....	136, 145, 147, 193
Халикова Д.А.....	171	Шундрин Л.А.....	54
Хамалетдинова Н.	152	Шундрин И.К.....	54, 86, 132, 184
Хань Х.....	125	Шустиков А.А.....	66
Хвостов М.В.....	51, 189	Щурова И. А.....	85
Ходыкина Е.С.....	222	Элинсон М.Н.....	221
Хоменко Т.М.	153	Ю. Л.....	116

Юсубов М.С.....	38	Ярош Н. О.....	105
Ярёменко И.А.....	120	Яхваров Д.Г.....	56
Яровая О.И.....	55, 75, 98, 111, 137, 140		