



VIII МОЛОДЕЖНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ИОХ РАН,

посвященная 85-летию со дня основания ИОХ РАН, 22–23 мая 2019 г.



сборник тезисов докладов

Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского РАН



VIII МОЛОДЕЖНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ИОХ РАН

Сборник тезисов докладов

22–23 мая 2019 года

Москва



МОСКВА – 2019

Труды конференции подготовлены коллективом
Совета молодых ученых ИОХ РАН в составе:

*О. В. Битюкова, В. А. Виль, М. Н. Жаркова, А. Н. Измestьева,
Е. А. Князевой, В. Б. Крылова, А. С. Максименко,
Е. А. Сильяновой, В. В. Парахина, Л. Л. Ферштата, И. А. Ярёменко*

VIII Молодежная конференция ИОХ РАН: сборник тезисов докладов : 22–23 мая
2019 г., Москва . – Москва : МАКС Пресс, 2019. – 184 с.

ISBN 978-5-317-06145-6

e-ISBN 978-5-317-06146-3

В настоящем сборнике представлены тезисы пленарных, устных, смешанных и стендовых докладов участников VIII Молодежной конференция ИОХ РАН. Тематика работ охватывает актуальные вопросы органического синтеза, изучения механизмов реакций, химии природных соединений, катализа, физико-химических методов анализа и теоретические исследования.

Сборник представляет интерес для научных работников, преподавателей, аспирантов и студентов химических вузов.

УДК 54
ББК 24

VIIIth Youth Conference of the Institute of Organic Chemistry (IOC) of the Russian Academy of Sciences : Book of Abstracts : May 22nd–23rd 2019, Moscow. – Moscow : MAKS Press, 2019. – 184 p.

ISBN 978-5-317-06145-6

e-ISBN 978-5-317-06146-3

This book contains proceedings of plenary, oral and poster presentations of participants of the VIII Youth conference ZIOC RAS. The scope of work covers topical issues of organic synthesis, study of reaction mechanisms, chemistry of natural compounds, catalysis, physical-chemical methods of analysis and theoretical investigations.

The book could be useful for researchers, teachers, postgraduates and students.

*Электронная версия сборника тезисов конференции доступна на веб-сайте:
<http://zioc.ru/events/conferences/2019/molconf>*

*Electronic version of the book of conference abstracts is available on the web-site:
<http://zioc.ru/events/conferences/2019/molconf>*

VIII МОЛОДЕЖНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

ИОХ РАН

22-23 мая 2019 г. Москва

Научный комитет

Егоров М.П.	<i>академик</i>	Никишин Г.И.	<i>член-корр. РАН</i>
Анаников В.П.	<i>член-корр. РАН</i>	Нифантьев Н.Э.	<i>член-корр. РАН</i>
Бубнов Ю.Н.	<i>академик</i>	Стахеев А.Ю.	<i>д.х.н., профессор</i>
Верещагин А.Н.	<i>д.х.н.</i>	Тартаковский В.А.	<i>академик</i>
Дильман А.Д.	<i>д.х.н., профессор РАН</i>	Терентьев А.О.	<i>член-корр. РАН</i>
Злотин С.Г.	<i>д.х.н., профессор</i>		

Организационный комитет

Председатель:

Егоров М.П. *академик, директор ИОХ РАН*

Заместитель председателя:

Ярёменко И.А. *к.х.н.*

Члены оргкомитета:

Битюков О.В.	<i>асп.</i>	Крылов В.Б.	<i>к.х.н.</i>
Виль В.А.	<i>к.х.н.</i>	Максименко А.С.	<i>асп.</i>
Жарков М.Н.	<i>к.х.н.</i>	Сильянова Е.А.	<i>асп.</i>
Изместьев А.Н.	<i>к.х.н.</i>	Парахин В.В.	<i>к.х.н.</i>
Князева Е.А.	<i>к.х.н.</i>	Ферштат Л.Л.	<i>к.х.н.</i>

При поддержке:



Совет молодых
ученых ИОХ РАН





ЕГОРОВ МИХАИЛ ПЕТРОВИЧ

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



Дорогие друзья!

Я рад приветствовать Вас – участников Молодежной конференции ИОХ РАН, регулярного научного мероприятия, уже в восьмой раз проводимого в стенах нашего Института.

Молодежная конференция ИОХ РАН неизменно вызывает высокий интерес и привлекает большое количество молодых ученых из самых разных научных центров России и стран СНГ, и их число с каждым разом растет. В этом году свои научные достижения представят более чем 150 молодых химиков, что свидетельствует о востребованности и признании авторитета Конференции со стороны молодой научной общественности.

По сложившейся традиции программа конференции включает устные и стендовые сообщения молодых ученых, а также несколько пленарных лекций по актуальным направлениям в современной химии. Мне кажется, что личное общение студентов, аспирантов и научных сотрудников, а также широкое научное обсуждение представленных докладов будут способствовать успешной научной деятельности.

Желаю участникам конференции продуктивной работы, интересных дискуссий, новых знакомств и открытия новых перспектив для сотрудничества!



VIII МОЛОДЕЖНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ИОХ РАН

22-23 мая 2019 г. Москва

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ.....	6
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ.....	11
КОРОТКИЕ УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ.....	50
ПОСТЕРНЫЕ ДОКЛАДЫ.....	77

ПЛЕНАРНЫЕ

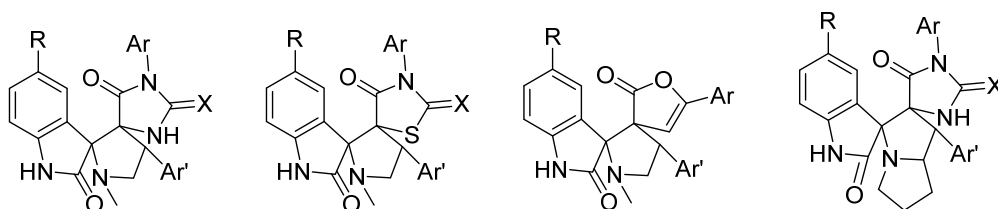
ДОКЛАДЫ

ДИСПИРОПРОИЗВОДНЫЕ ИНДОЛИНОНОВ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ИНГИБИТОРЫ P53-MDM2 ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Е.К. Белоглазкина

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет
119991, РФ, Москва, Ленинские горы, 1/3 E-mail: bel@org.chem.msu.ru

Ингибиторы p53-MDM2 взаимодействия, содержащие в своей структуре спироиндолиноновое ядро представляют собой перспективный класс противоопухолевых препаратов [1]. В докладе представлены синтетические подходы к получению диспироиндолинонов на основе реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения к 5-арилиден-тиогидантоинам, гидантоинам, роданинам и оксазолонам, в том числе – содержащих хиральные заместители в различных положениях молекулы [2,3].



X=O,S; R=H, Br, Cl

Полученные соединения демонстрируют высокую цитотоксичность на раковых клеточных линиях и низкую общую токсичность в экспериментах *in vitro* и *in vivo*.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 19-03-00201 и 18-33-01159).

Список литературы:

1. Ding, K.; Lu, Y.; Nikolovska-Coleska, Z.; Wang, G.; Oiu, S.; Shangary, S.; Gao, W.; Oin, D.; Stuckey, J.; Krajewski, K.; Roller, P. P.; Wang, S. *J. Med. Chem.* **2006**, *49*, 3432.
2. Ivanenkov, Y.; Vasilevski, S.; Beloglazkina, E.; Kukushkin, M.; Machulkin, A.; Veselov, M.; Chufarova, N.; Vanzcool, A.; Zyk, N.; Skvortsov, D.; Khutornenko, A.; Rusanov, A.; Tonevitsky, A.; Dontsova, O.; Majouga, A.. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2015**, *25*, 404.
3. Белоглазкина, А. А.; Скворцов, Д. А.; Тафеенко, В. А.; Мажуга, А. Г.; Зык, Н. В.; Белоглазкина, Е. К. *Изв. АН, Сер. Хим.* **2018**, 562.

ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ ГИДРАЗОНЫ ТИОГИДРАЗИДОВ В СИНТЕЗЕ N,S-ГЕТЕРОЦИКЛОВ

Ю.А. Волкова, А.С. Комендантова, М.А. Козлов, А.В. Комков, И.В. Заварзин

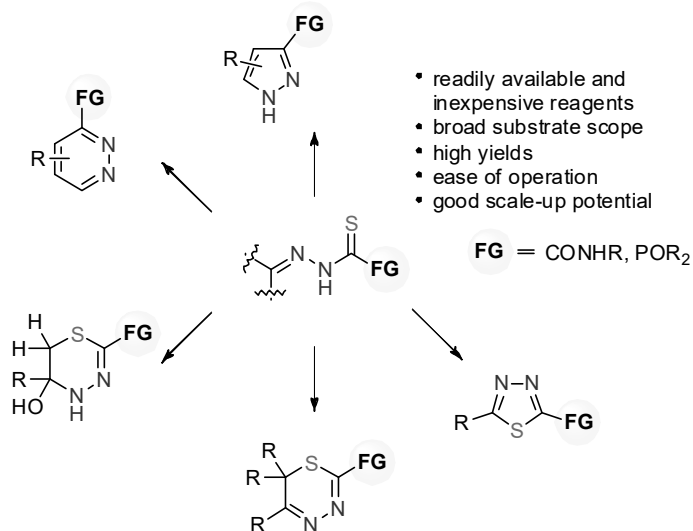
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Функционализированные гидразоны – один из важнейших классов органических соединений не только представляющих самостоятельный интерес как хелатирующие агенты и физиологически активные вещества, но и широко используемый в синтезе гетероциклических структур [1].

Синтетически легкодоступные из замещенных гидразинов и карбонильных соединений, они нашли применение в

качестве синтетических предшественников десятков различных азот-, серо- и кислородсодержащих гетероциклов. В частности, нами была показана эффективность использования гидраzoneв тиогидразида оксаминовых кислот и их фосфорсодержащих аналогов в синтезе синтетически-труднодоступных 1,3,4-тиадиазинов, тиадиазолов, пиразолов и пиридазинов [2].



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект 18-33-00913 мол_а).

Список литературы:

- Xia Y., Wang J. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46, 2306.
- (a) M. Kozlov, A. Kozlov, A. Komkov, K. Lyssenko, I. Zavarzin, Y. Volkova. *Adv. Synth. Catal.* **2019**, <https://doi.org/10.1002/adsc.201900067>. (b) A. S. Komendantova, A. N. Fakhrutdinov, L. G. Menchikov, A. Y. Sukhorukov, I. V. Zavarzin, Y. A. Volkova. *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 527. (c) Y. A. Volkova, Y. S. Antonov, A. V. Komkov, A. M. Scherbakov, A. S. Shashkov, L. G. Menchikov, E. I. Chernoburova, I. V. Zavarzin. *RSC Adv.* **2016**, 6, 42863. (d) A.V. Komkov, A.S. Komendantova, L.G. Menchikov, E.I. Chernoburova, Y.A. Volkova, I.V. Zavarzin. *Org. Lett.* **2015**, 17, 3734.

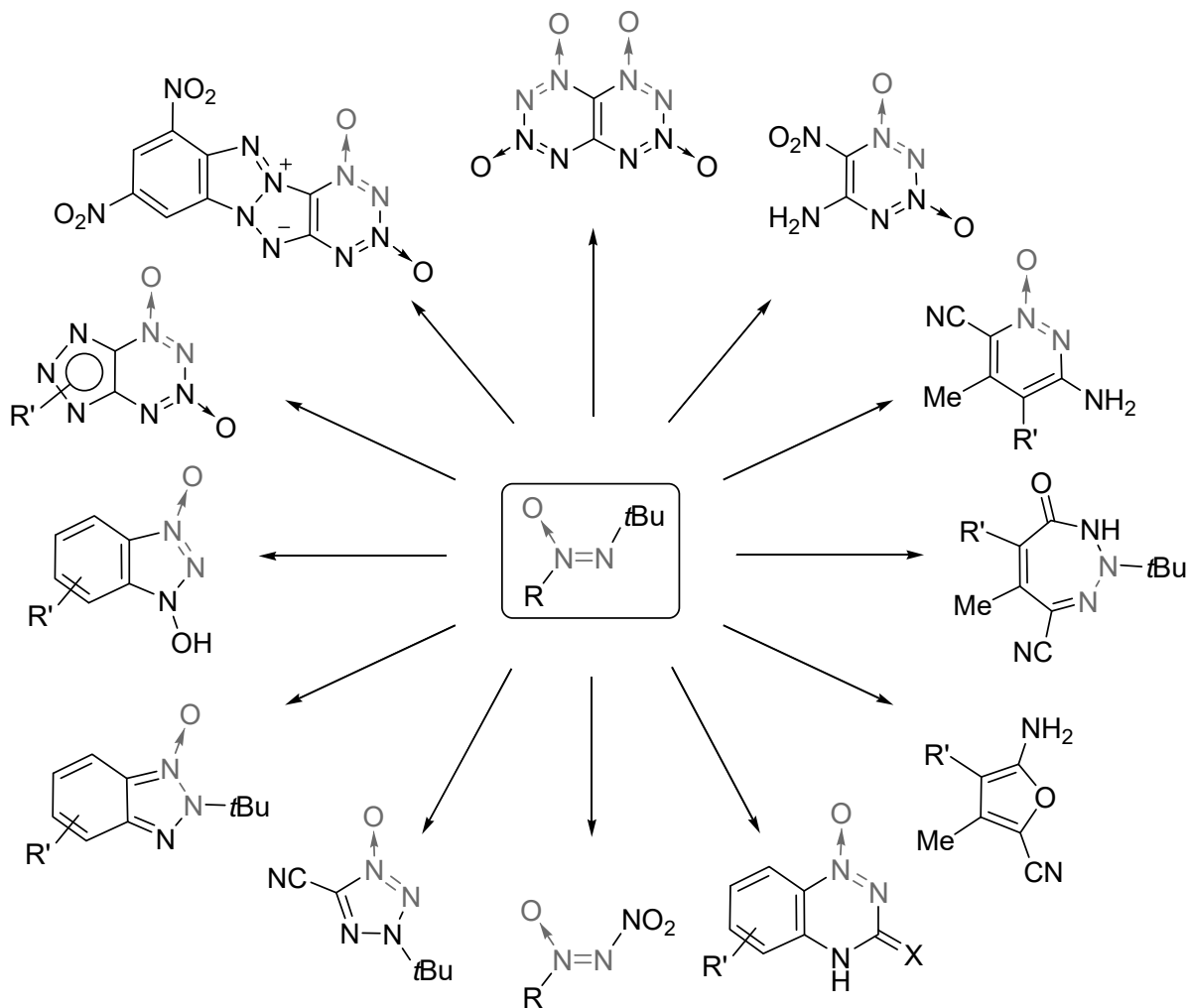
ТРЕТ-БУТИЛ-NNO-АЗОКСИГРУППА В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

М. С. Кленов, А. М. Чураков, В. А. Тартаковский

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Трет-бутил-NNO-азоксигруппа является удобным синтоном, позволяющим строить каркасы молекул, содержащие азоксифрагмент. На основе трет-бутил-NNO-азоксисоединений разработаны методы синтеза ряда новых классов веществ, таких как аннелированные и неаннелированные 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксиды, нитро-NNO-азоксисоединения, 1,2,3-бензотриазол-1-ол-3-оксиды. Вовлечение трет-бутил-NNO-азоксигруппы в реакции циклизации позволило создать новые способы синтеза N-оксидов 1,2,4-бензотриазин-3-онов, 1,2,3-бензотриазолов, тетразолов, пиридазинов, а также других веществ.



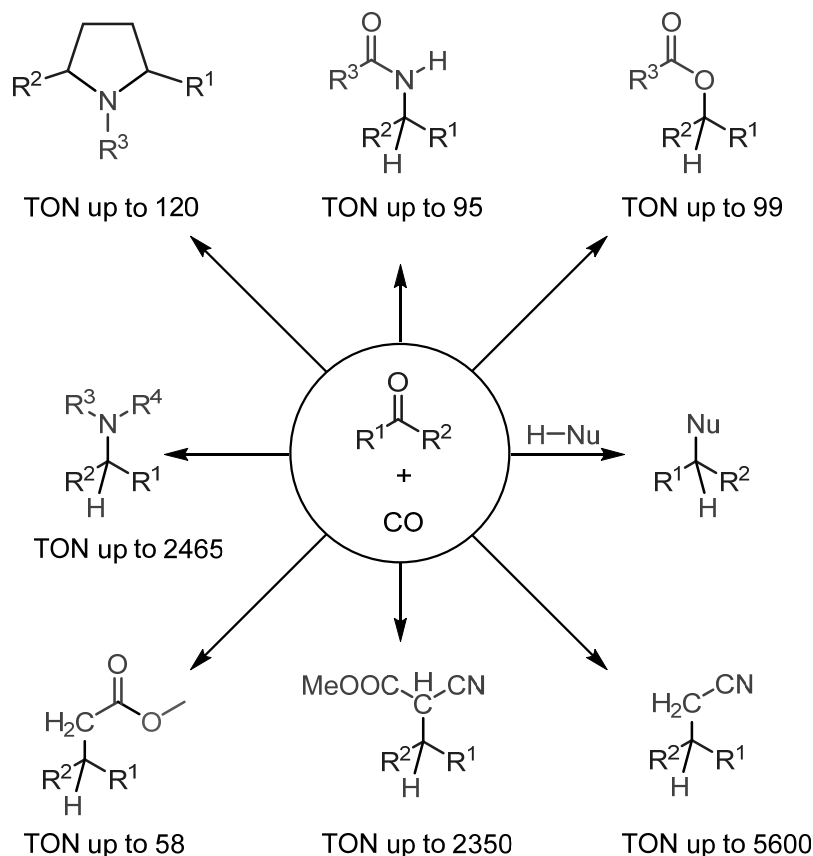
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 19-13-00276.

АВТОСТОПОМ ПО ВОССТАНОВИТЕЛЬНОМУ ПРИСОЕДИНЕНИЮД. Чусов,^a О. Афанасьев,^a С. Рунихина^a, А. Цыганков,^a Е. Подъячева,^a Е. Кучук,^a К. Муратов,^aМ. Макарова^a

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук
(ИНЭОС РАН)*

E-mail: Chden@ya.ru

В рамках работы рассматривается вариант восстановительного присоединения без внешнего источника водорода. Такой подход позволяет вводить в реакцию сложные молекулы с различными функциональными группами, которые подвергаются гидрированию классическими реагентами.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта МК-1736.2019.3

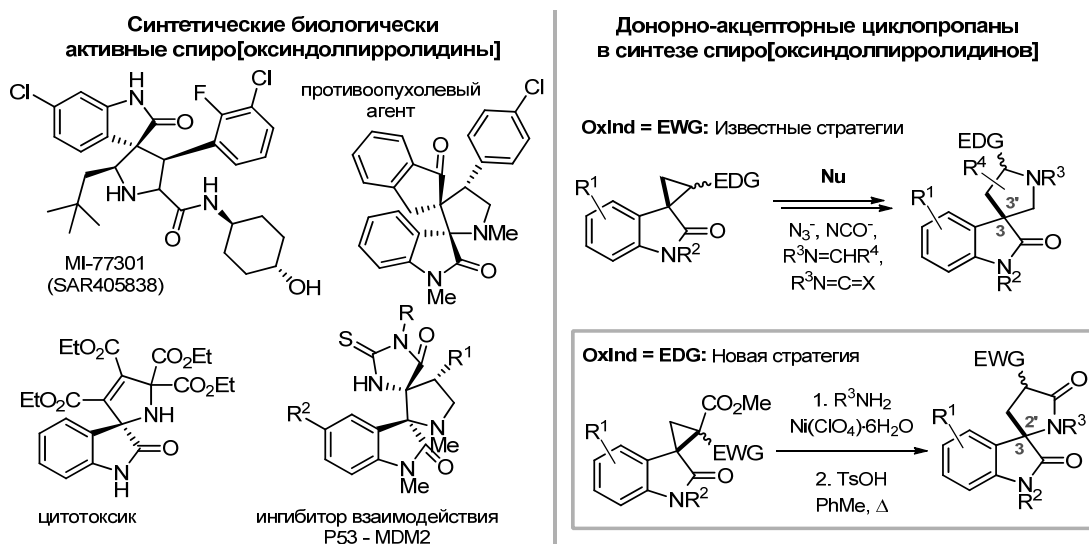
УСТНЫЕ
ДОКЛАДЫ

СПИРО[ОКСИНДОЛ-3,1'-ЦИКЛОПРОПАНЫ] В СИНТЕЗЕ СПИРО[ОКСИНДОЛ-3,2'-ПИРРОЛИДОНОВ]

А. А. Акаев, Е. М. Будынина

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет
119991 Москва, Ленинские горы 1-3. E-mail: aikai93@mail.ru

Спиро[пирролидинооксиндолы] занимают важное место среди потенциальных противораковых агентов на основе малых молекул, в связи с чем значительный интерес представляет разработка новых методов синтеза таких соединений [1]. В настоящее время существует ряд синтетических подходов к этим структурам на основе трансформаций донорно-акцепторных циклопропанов [2–5].



В данной работе мы предлагаем новый метод синтеза спиро[оксиндол-3,2'-пирролидонов], основанный на реакции нуклеофильного раскрытия спиро[оксиндол-3,1'-циклопропанов] аминами с последующей 1,5-циклизацией полученных γ -аминоэфиров.

Список литературы:

1. Yu, B.; Yu, D. B.; Liu, H. M. *Eur. J. Med. Chem.* **2015**, *97*, 673–698.
2. Marti, C.; Carreira, E. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11505–11515.
3. Akaev, A. A.; Villemson, E. V.; Vorobyeva, N. S.; Majouga, A. G.; Budynina, E. M.; Melnikov, M. Ya. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 5689–5701.
4. Zaytsev, S. V.; Ivanov, K. L.; Skvortsov, D. A.; Bezzubov, S. I.; Melnikov, M. Ya.; Budynina, E. M. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 8695–8709.
5. Akaev, A. A.; Bezzubov, S. I.; Desyatkin, V. G.; Vorobyeva, N. S.; Majouga, A. G.; Melnikov, M. Ya.; Budynina, E. M. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 3340–3356.

1-ЗАМЕЩЕННЫЕ ИМИДАЗОЛОНЫ В СИНТЕЗЕ ГЛИКОЛЬУРИЛОВ И ИХ ГЕТЕРОАНАЛОГОВ

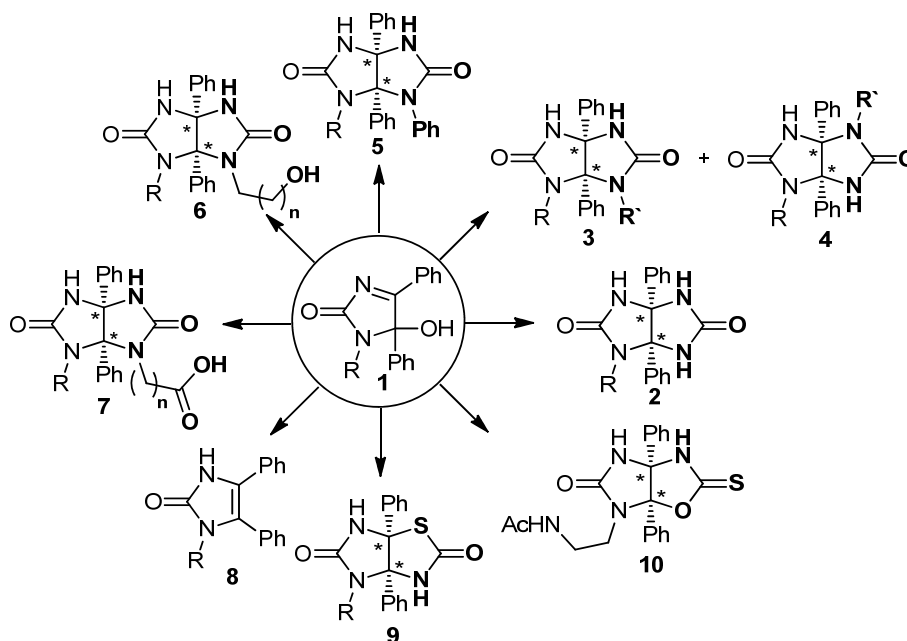
В. В. Баранов, А. Н. Кравченко

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: Ase1313@mail.ru

Гликольурилы или бициклические бисмочевины и их производные широко используются в различных областях: в медицине, сельском хозяйстве, текстильной промышленности и органическом синтезе, поэтому синтез различных производных гликольурилов на основе новых предшественников продолжает быть актуальным.

В работе впервые изучены химические свойства 1-замещенных 4,5-дифенилимидазолонов **1** в реакциях с различными мочевинами, тиомочевинной и KSCN + AcOH. На основе конденсации соединений **1** с мочевиной синтезированы недоступные ранее 1-замещенные гликольурилы **2**. Показано, что при конденсации соединений **1** с 1-алкилмочевинами образуются 1,6- и 1,4-диалкилзамещенные гликольурилы **3,4**, тогда как конденсация с другими 1-замещенными мочевинами проходит с более высокой региоселективностью, что позволило разработать общий метод получения 1-алкил-6-(фенил, гидроксиалкил, карбоксиалкил)гликольурилов **5-7**. Большой неожиданностью оказалось, что при взаимодействии имидазолонов **1** с тиомочевинной и соляной кислотой образование тиогликольурилов не происходило, а основными продуктами реакции являлись соответствующие 1-замещенные 4,5-дифенилимидазолиноны **8**. Предложен оригинальный подход к синтезу 4-замещенных имидазотиазолонов **9**, основанный на взаимодействии имидазолонов **1** с KSCN и AcOH. Использование 1-(2-(ацетиламино))этилимидазона в подобной реакции неожиданно привело к образованию имидазооксазолтиона **10**.



ЭЛЕКТРОНОДЕФИЦИТНЫЕ 5-ГИДРОКСИ-1,2-ДИГИДРОИЗОХИНОЛИН-2-ОНЫ – НОВЫЙ КЛАСС ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

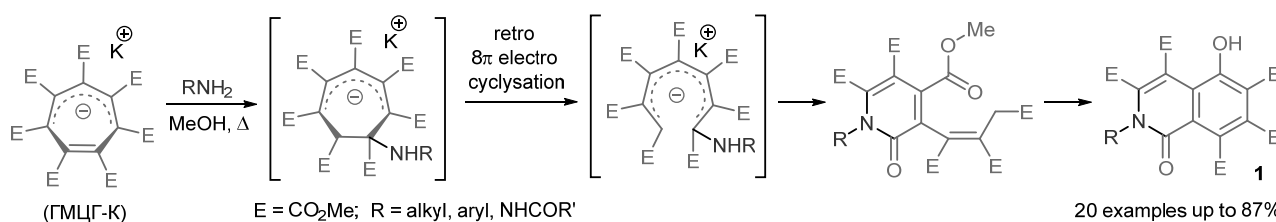
А. Ю. Белый,^a Д. Н. Платонов,^a А. Д. Соколова,^b Ю. В. Томилов^a

^aИнститут органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН. E-mail: duospirit@gmail.com

^bРоссийский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

Флуоресцентные соединения, чувствительные к разным средам, в последнее время находят широкое применение во флуоресцентных датчиках и индикаторах. Большинство флуоресцентных индикаторов отличаются отсутствием сложной пробоподготовки, низким временем ответа и возможностью применения в биологических средах. Важным классом таких индикаторов являются рН-зависимые индикаторы, играющие большую роль в биологических и химических процессах.

Ранее в нашей лаборатории было показано, что гепта(метоксикарбонил)циклогептатриенид калия (ГМЦГ-К) способен реагировать с некоторыми аминами с образованием замещённых дигидроизохинолинонов **1**. В настоящее время за счёт оптимизации условий удалось существенно расширить число субстратов, вступающих в данную реакцию, и вовлечь в эту реакцию широкий круг алкиламинов (за исключением пространственно затруднённых), а также замещённых анилинов и даже гидразиды кислот. Интересен механизм данного процесса, начинающийся с нуклеофильной атаки на анион ГМЦГ (а на самом деле на одну из электрофильных двойных связей семичленного цикла), после чего происходит электроциклическое раскрытие образующегося аддукта и две последовательные циклизации, приводящие к образованию производных дигидроизохинолин-2-онов **1**.



Ключевой особенностью данных структур является их способность флуоресцировать в депротонированной форме, причём флуоресцентные свойства дигидроизохинолин-2-онов в литературе не упоминаются. Таким образом, полученные соединения со структурой **1** являются новым классом “alkali on-acid off” люминофоров с квантовым выходом до 0.59 и Стоксовым сдвигом более 115 нм. Преимущество красителей с большим Стоксовым сдвигом (>80 нм) позволяет уменьшить перекрывание между источником возбуждения и излучаемым светом, что позволяет получить высокое соотношение сигнал/шум. В сочетании с высокой химической стабильностью представленных соединений это позволяет использовать их в качестве рН-детектора, а также флуоресцентных меток в биологических исследованиях.

НОВЫЕ ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ИНГИБИТОРЫ КАРБОКСИЛЭСТЕРАЗЫ В РЯДУ ПОЛИФТОРАЛКИЛ-2-АРИЛГИДРАЗОНО-3-ОКСОЭФИРОВ

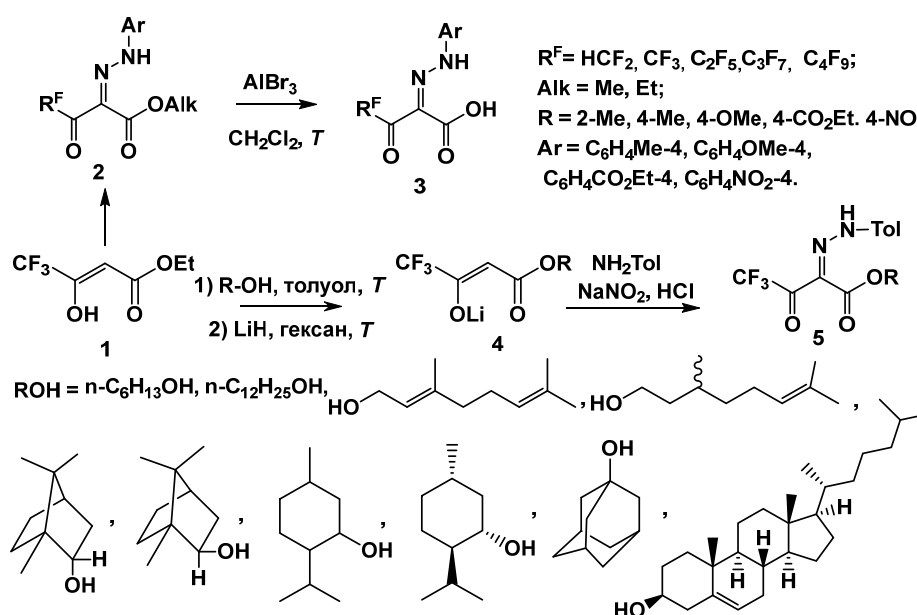
Н.А. Елькина, Е.В. Щегольков, О.Г. Худина, Я.В. Бургарт, В.И. Салоутин

Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН

620990 Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22/Академическая, 20.

E-mail: natali741258@mail.ru

Ингибиторы карбоксилэстеразы (КЭ) имеют большое инновационное значение, поскольку КЭ являются ключевыми ферментами гидролитического метаболизма лекарственных препаратов, содержащих сложноэфирную или амидную группу. С целью поиска ингибиторов этого класса нами разработаны методы модификации остова полифторалкил-2-арилгидразоно-3-оксоэфиров **2**, в ряду которых ранее были обнаружены соединения с высокой анти-КЭ активностью. Путем деалкилирования алкиловых эфиров **2** под действием $AlBr_3$ получены 2-арилгидразоно-3-оксобутановые кислоты **3**. Разработан также метод синтеза 2-арилгидразоно-4,4,4-трифтор-3-оксобутаноатов **5**, имеющих остаток высшего или природного спирта, через азосочетание солей арилдиазония с оксоэфиратами лития **4**, в которые предварительно был введен фрагмент такого спирта. Анализ эстеразного профиля новых соединений **2** и **5** показал высокую их анти-КЭ активность (ингибирование КЭ при 20 мкМ до 92.5%), причем введение остатка природного спирта привело к увеличению селективности ингибирования КЭ по сравнению со структурно и функционально близкими эстеразами. Кроме того, для 2-арилгидразоно-3-оксокислот **3** установлена высокая антирадикальная активность (TEAC до 1.97).



Работа выполнена в рамках государственного задания АААА-А19-119011790130-3.

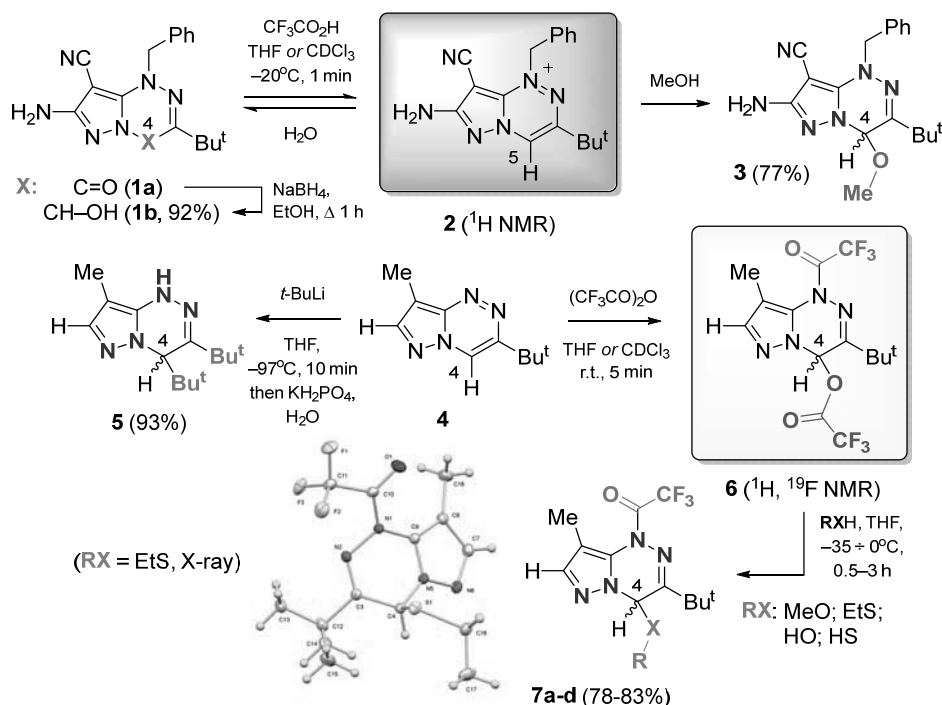
ГЕНЕРИРОВАНИЕ И СОЛЬВОЛИЗ КАТИОНОВ ПИРАЗОЛО[5,1-с] [1,2,4]ТРИАЗИН-1(5)-ИНИЯ

С.М. Иванов

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: sergey13iv1@mail.ru

Обработка соединения **1b** $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ при -20°C привела к генерации катионов пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазин-1(5)-иния, которые впервые были зафиксированы с помощью ЯМР спектроскопии. Добавление H_2O ведёт к регенерации исходного субстрата, однако сольволиз с использованием метанола привёл к 4-Оме-замещённому производному **3** с хорошим выходом.



Взаимодействие соединения **4** с $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ привело к образованию промежуточного ковалентного трифторацетата **6**, которое удалось зафиксировать методами ^1H и ^{19}F ЯМР-спектроскопии. Соединение **6** не взаимодействовало с сильными нуклеофилами (N_3^- , CN^- , AlkO^-), однако обработка некоторыми спиртами и тиолами быстро вела к образованию продуктов сольволиза **7a-d** [1]. Строение соединений подтверждено данными HRMS, ИК, ЯМР-спектроскопии и монокристалльного РСА.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 18-33-00019 мол_а.

Список литературы:

1. Ivanov, S.M.; Lyssenko, K.A.; Dmitrenok, A.S.; Semenov, V.V., Shestopalov, A.M. *J. Heterocycl. Chem.*, submitted.

НОВЫЕ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ ХРОМОФОРЫ С ИНДОЛИЗИНОВЫМ ДОНОРНЫМ ФРАГМЕНТОМ: СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Л. Н. Исламова, Г. М. Фазлеева, Т. И. Бурганов, Г. Р. Шайхутдинова, М. А. Смирнов, А. Ш.

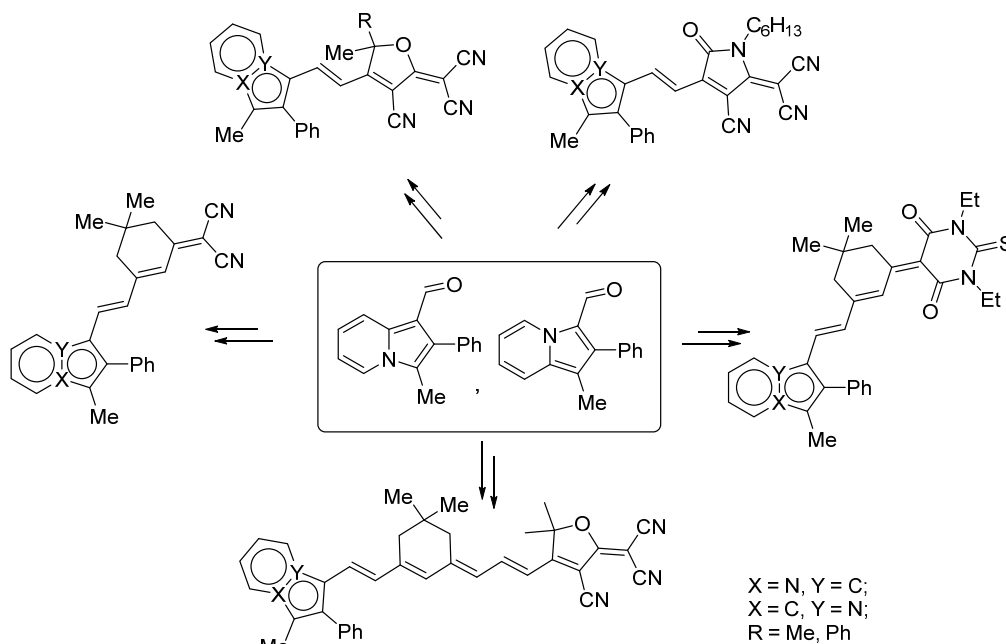
Мухтаров, Т. А. Вахонина, А. А. Калинин, М. Ю. Балакина

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

Республика Татарстан, 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, 8.

E-mail: lilislamova@iopc.ru

Органические хромофоры являются молекулярными источниками квадратичной нелинейно-оптической (НЛО) активности композиционных полимерных материалов, применяемых для создания оптоэлектронных устройств. Здесь мы представляем синтез и комплексное исследование новых перспективных НЛО хромофоров [1-3]. Хромофоры содержат изомерные 1(3)-метил-2-фенилиндолизин-3(1)-ильные донорные и разнообразные акцепторные фрагменты, которые связаны между собой π -электронными мостиками различной длины.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 16-13-10215.

Список литературы:

1. Kalinin, A.; Smirnov, M.; Islamova, L.;...; Balakina, M. *Dyes Pigm.*, **2017**, *147*, 444.
2. Kalinin, A.; Yusupova, G.; Burganov, T.;...; Balakina, M. *J. Mol. Struct.*, **2018**, *1156*, 74.
3. Kalinin, A.; Fazleeva, G.; Burganov, T.; Islamova, L.;...; Balakina, M. *J. Photochem. Photobiol.*, **2018**, *364*, 764.

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ СКЕЛЕТНАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА БИЦИКЛО[4.2.2]ДЕКА-2,4,7,9-ТЕТРАЕНОВ В БИЦИКЛО[4.3.1]ДЕКА- 2,4,8-ТРИЕН-7,10-ДИОЛЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ м-ХЛОРНАДБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Кадикова Г.Н., Дьяконов В.А., Газизуллина Г.Ф., Джемилев У.М.

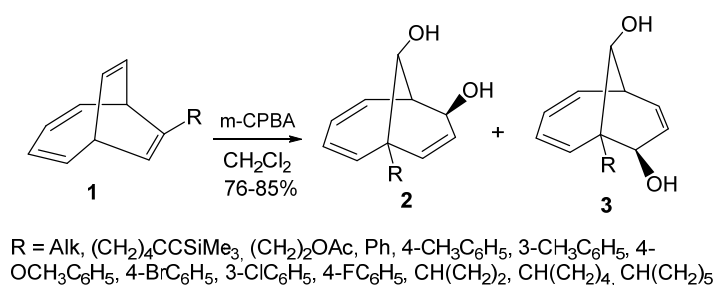
Институт нефтехимии и катализа РАН

450075 Уфа, пр. Октября, 141. E-mail: Kad.Gulnara@gmail.com

Ранее нами обнаружено [1], что бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраены способны подвергаться реакциям скелетной перегруппировки под действием м-хлорнадбензойной кислоты с образованием бицикло[4.3.1]дека-2,4,7-триенов. Важно отметить, что бицикло[4.3.1]декановый каркас является распространенным структурным звеном большого числа природных соединений, проявляющих широкий спектр биологической активности.

В развитие исследований по разработке эффективных методов синтеза практически важных бицикло[4.3.1]дека-2,4,7-триенов, а также с целью расширения области приложения открытой перегруппировки мы изучили реакцию окисления бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов под действием м-хлорнадбензойной кислоты. Обнаружено, что окисление алкил-, арил-, циклоалкил-замещенных бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов **1** м-хлорнадбензойной кислотой взятых в соотношении 1:1.4 сопровождается скелетной изомеризацией, с получением целевых бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диолов **2** и **3** с высокими выходами (76-85%) в виде двух региоизомеров (Схема 1):

Схема 1



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 17-73-10096).

Список литературы:

1. Dyakonov, V.A.; Kadikova, G.N.; Dzhemileva, L.U.; Gazizullina, G.F.; Ramazanov, I.R.; Dzhemilev, U.M. *J. Org. Chem.* **2017**, *82(1)*, 471.

КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ С ДИАМИНОКАРБЕНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

М. А. Кинжалов

Санкт-Петербургский государственный университет

199034 Санкт-Петербург, Университетская набережная 7–9. E-mail: m.kinzhalov@spbu.ru

Ациклические диаминокарбены (ADC) представляют собой ближайшие аналоги N-гетероциклических производных (NHC), они высоко вариабельны и характеризуются широким интервалом стерических и донорных свойств. Для синтеза этих производных разработан ряд экспериментальных методов, наиболее эффективный из которых основан на металлопромотируемом нуклеофильном присоединении к изоцианидам и позволяет посредством выбора нуклеофилов и изоцианидов варьировать в широком интервале свойства ADC лигандов и комплексов на их основе [1, 2]. Комплексы с ADC лигандами обладают ярко выраженными каталитическими свойствами, нечувствительны к присутствию кислорода воздуха и влажности, поэтому зарекомендовали себя как одни из наиболее перспективных катализаторов нового поколения широкого круга органических превращений [1, 2]. Однако изложенные свойства ADC лигандов придают их комплексам необходимые характеристики для применения в других отличных от катализа областях, в частности в фотофизике, биомедицине и инженерии кристаллов. Кроме того, ADC-лиганды не являются химически инертными и могут в дальнейшем превращаться в различные пост-функционализированные производные, что также расширяет их сферу применения [3]. В докладе будет проанализированы реакционная способность ADC лигандов в комплексах платиновых металлов и современные применения этих соединений.

Исследования выполнены при поддержке РФФИ (18-33-20073 мол_а_вед) и Совета по грантам Президента РФ (МК-4457.2018.3) и проведены с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Методы анализа состава вещества».

Список литературы:

1. Boyarskiy V.P., Luzyanin K.V., Kukushkin V.Y. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, 256, 2029–2056; Kinzhalov M.A., Boyarskii V.P., *Russ. J. Gen. Chem.*, **2015**, 85, 2313–2333.
2. Slaughter L.M. *ACS Catal.* **2012**, 2, 1802–1816.
3. Kinzhalov M. A. et al. *Organometallics* **2013**, 32, 5212–5223; Kinzhalov M. A. et al. *Organometallics* **2016**, 35, 218–228; Mikherdov A. S. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 14129–14137; Mikherdov A. S. et al. *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 6722–6733.

СТРУКТУРА И ДИНАМИКА КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ С ПОЛИДЕНТАТНЫМИ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ

С. А. Кондрашова, Ш. К. Латыпов, Ю. С. Ганушевич,

В. А. Милюков, О. Г. Синяшин

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова

ФИЦ Казанский научный центр РАН

420088 Казань, ул. Академика Арбузова 8 E-mail: kondrashovamail@gmail.com

Органические реакции, катализируемые комплексами переходных металлов, занимают значительное место в современной химии, что обусловлено важностью данных процессов как в технологических, так и в некоторых биологических процессах. При этом важную роль играет природа лигандов, используемые в таких комплексах, так как их модификация позволяет проводить тонкую настройку системы для получения необходимых характеристик. Особенный интерес представляют лиганды с электрон донорными гетероатомами и кратными связями, что обуславливает реализацию разнообразных типов координации металл-лиганд. В случае циклических диеновых систем, особенно в гетероароматических лигандах, число возможных вариантов связывания возрастает, и как результат структура и динамика таких комплексов не всегда однозначна, особенно в растворах. В этом отношении 1-алкил-1,2-дифосфолы представляют особый интерес, поскольку в этой системе представлены многие из вышеупомянутых особенностей. Поэтому целью данной работы является исследование структуры и динамики комплексов $[\text{Ni}(1\text{-алкил-1,2-дифосфол})(\text{dtbpe})]$ в растворе.

Методами ДЯМР и квантовой-химии (GIAO, NBO) установлено, что в растворе комплексы находятся в равновесии двух η^2 -координированных по Р-Р связи изомеров. В низкоэнергетическом изомере реализуется необычный η^2 -тип координации по $\text{P}_2\text{-P}_1$ связи, по-видимому, за счет вицинальной π -системы $\text{P}_2\text{-C}_1$. Этот изомер может быть охарактеризована как фосфаметаллоцикл с локализованными связями между Ni и двумя атомами фосфора 1-алкил-1,2-дифосфольного лиганда. Во втором изомере связь Ni с лигандом осуществляется через взаимодействие с двумя НЭП фосфоров лиганда. Соответственно, в этом изомере тип координации следует определять как η^1, η^1 . Химический сдвиг P_2 сильно зависит от изомерной структуры и может использоваться для контроля заселенности этих изомеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Татарстан в рамках научного проекта №18-43-160003.

**C₂-СИММЕТРИЧНЫЕ ХИРАЛЬНЫЕ СКВАРАМИДЫ –
РЕГЕНЕРИРУЕМЫЕ ОРГАНОКАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ СИНТЕЗА
ПРОИЗВОДНЫХ КОЙЕВОЙ КИСЛОТЫ**

А. А. Костенко, А. С. Кучеренко, С. Г. Злотин

*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Российская
Федерация, 119991 Москва, Ленинский просп., 47. Email: alexkostenko93@yandex.ru*

Асимметрическое присоединение по Михаэлю в присутствии хиральных органокализаторов является эффективным методом синтеза биологически активных соединений и их аналогов. Мы синтезировали серию новых C₂-симметричных органокализаторов на основе хирального 2-(пиперидин-1-ил)циклогексиламина, которые продемонстрировали высокую эффективность в реакции присоединения производных койевой кислоты и ацетилацетона к различным нитроолефинам и непредельным кетозфирам, в том числе в «зеленых» средах, таких как вода и этанол. Продукты в указанных реакциях получены с *ee* до 99%.

Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ 18-33-00930

Список литературы.

1. А. А. Kostenko, А. S. Kucherenko, S. G. Zlotin, *Tetrahedron*, 2018, **74**, 4769
2. А. А. Kostenko, А. S. Kucherenko, А. N. Komogortsev, В. Lichitskii, S. G. Zlotin. *Org. Biomol. Chem.*, 2018, **16**, 9314-9318.
3. А. S. Kucherenko, А. А. Kostenko, А. N. Komogortsev, В. Lichitskii М. Yu. Fedotov, S. G. Zlotin. *JOC*, 2019 DOI: 10.1021/acs.joc.9b00252

СЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ 1,3-БУТАДИЕНА ИЗ ПРОПИЛЕНА И ФОРМАЛЬДЕГИДА НА ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

П. А. Коц, Н. А. Артюшевский, И.И. Иванова.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

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

E-mail: pavelkots@gmail.com

1,3-Бутадиен является одним из наиболее востребованных мономеров химической промышленности, который необходим в производстве различных каучуков и изделий на их основе. На сегодняшний день бутадиен получают как побочный продукт синтеза этилена при пиролизе нефти (рис. 1). Этот процесс отличается большими энергозатратами и использованием ископаемого сырья. Более перспективным и устойчивым способом получения бутадиена является хорошо известная реакция Принса с использованием в качестве стартовых реагентов пропилена и формальдегида. В связи с этим, целью данной работы являлась разработка гетерогенного катализатора синтеза бутадиена и изучение механизма реакции.

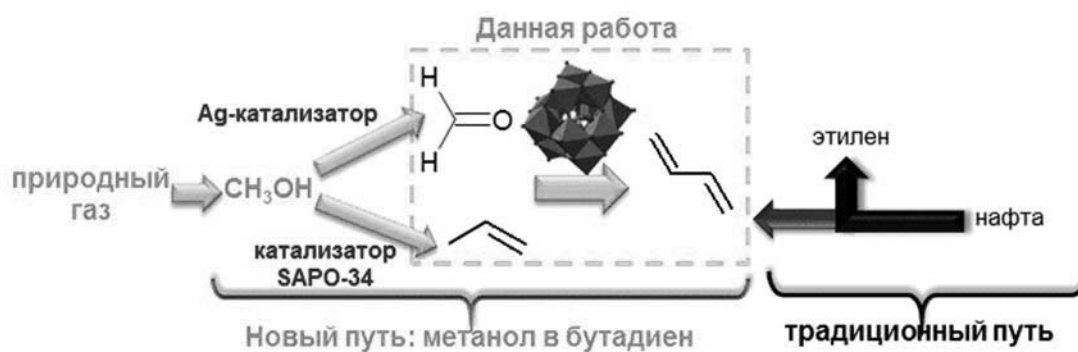


Рис. 1. Новый способ получения бутадиена в рамках процесса “метанол в бутадиен”.

В качестве катализаторов использовали гетерополиокислоты (ГПК) на основе вольфрама и молибдена, нанесенные на пористые оксиды (SiO_2 , Al_2O_3 , CeO_2 и др.). Состояние ГПК изучали методом ИК-спектроскопии молекул зондов, термодесорбции аммиака, электронной микроскопии и твердотельной ЯМР-спектроскопии на ядрах ^1H . Каталитические свойства изучали в проточном реакторе и дифференциальном микрореакторе. Применялись также методы ИК-спектроскопии и термогравиметрии в режиме *in situ* для изучения разработки и коксования катализатора.

Установлено, что селективность реакции не зависит от массовой доли ГПК на носителе. Однако активность линейно увеличивается с ростом концентрации поверхностных кислотных центров. Показано, что интенсивное образование тяжелых отложений на катализаторе приводит к росту селективности за счет блокировки ароматизации пропилена.

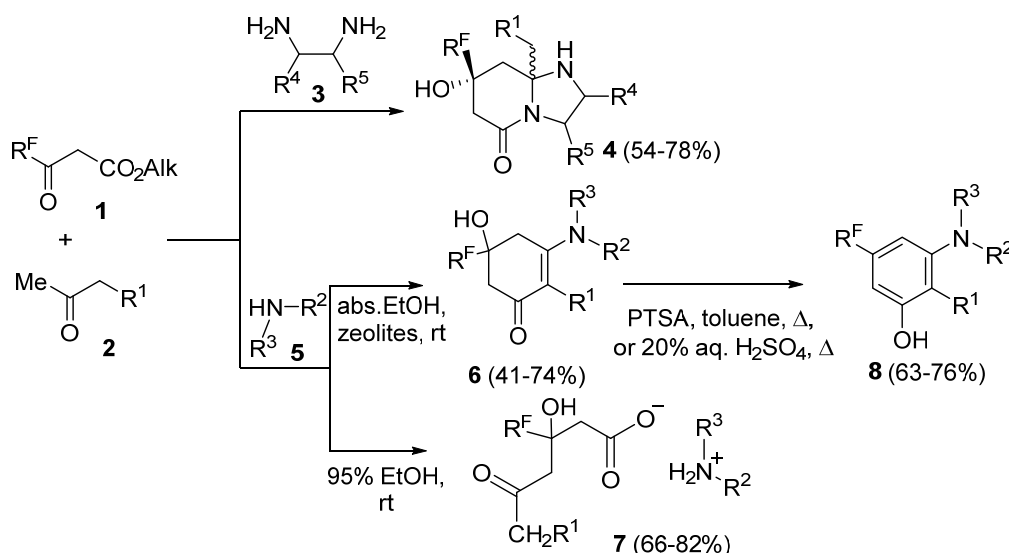
НОВЫЙ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЙ ПОДХОД К 3-АЛКИЛАМИНО-5-ГИДРОКСИ-5-ПОЛИФТОРАЛКИЛЦИКЛОГЕКС-2-ЕН-1-ОНАМ

С. О. Кушч, М. В. Горяева, Я. В. Бургарт, О. Г. Худина, В. И. Салоутин

Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН

620137 Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22. E-mail: kushch.sv@gmail.com

Недавно нами была найдена новая трехкомпонентная циклизация полифторалкил-3-оксоэфиров **1**, метилкетонов **2** и этандиаминов **3**, приводящая к образованию гексагидроимидазо[1,2-*a*]пиридинов **4** [1]. В настоящей работе установлено, что замена диамина **3** на моноамин **5** приводит к образованию аминокциклогексенонов **6** [2]. Однако в присутствии воды реализуется конкурентный маршрут взаимодействия оксоэфиров **1** с кетонами **2** и аминами **5**, приводящий к алкиламмонийным солям **7**. Дегидратация аминокциклогексенонов **6** открывает путь к синтезу 3-алкиламино-5-полифторалкилфенолов **8**, которые проявили умеренную антифунгицидную активность против 8 патогенных штаммов грибов.



R^F = HCF₂, CF₃, H(CF₂), C₂F₅, C₃F₇; R¹ = H, Me, Pr; R² = H, R³ = *n*-C₃H₅, *n*-C₆H₁₁, C₈H₁₇, C₁₂H₂₅, (CH₂)₂N(Me)₂, CH₂Ph, CH₂C₆H₄F, CH₂C₆H₃(OMe)₂, furfuryl; R², R³ = pyrrolidinyl, piperidinyl; R⁴ = H, Me, Ph; R⁵ = H, Ph.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-03-00342).

Список литературы:

- Goryaeva, M.V.; Burgart, Ya.V.; Kudyakova, Yu.S.; Ezhikova, M.A.; Kodess, M.I.; Slepukhin P.A. and Saloutin V.I. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 28, 6306-6314.
- Goryaeva M.V., Kushch S.O., Khudina O.G., Burgart Y.V., Kudyakova Yu.S., Ezhikova M.A., Kodess M.I., Slepukhin P.A., Sadretdinova L.Sh., Evstigneeva N.P., Gerasimova N.A. and Saloutin V.I. *Org. and Biomol. Chem.*, **2019**, принята в печать

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ ИСКУССТВЕННОГО ИНТЕЛЛЕКТА В СИНТЕТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. И. Маджидов, Р. И. Нугманов, Т. Р. Гимадиев, В. А. Афолина, А. А. Фатыхова, Р. Н.

Мухаметгалеев, А. Рахимбекова, А. А. Хакимова, И. И. Баскин, А. Варнек

Казанский (Приволжский) федеральный университет

420008 Казань, Кремлёвская ул. 18. E-mail: timur.madzhidov@kpfu.ru

Увеличение скорости работы в синтетической химии, особенно заметное в последние несколько десятилетий, привело к большому накоплению данных. Это, в свою очередь, открывает возможности применения методов анализа больших данных и искусственного интеллекта [1] для извлечения знаний и создания практически полезных инструментов.

Целью доклада является краткий обзор некоторых применений технологий хемоинформатики и искусственного интеллекта для решения задач синтетической химии, как на основе анализа литературы, так и собственного опыта.

Будут рассмотрены основные методы планирования синтеза, основанные на использовании ретросинтетического подхода и правил, а также последние наработки в этой области, включая те, что базируются на использовании методов искусственного интеллекта.

Будет показано, как методы машинного обучения могут быть использованы для предсказания характеристик реакций, таких как константы скорости и равновесия. Особенно интересным и полезным является предсказание оптимальных условий для интересующих химических реакций. Будут рассмотрены имеющиеся подходы к моделированию условий протекания реакций. В том числе будет рассказано о наших разработках по предсказанию оптимальных условий реакций гидрирования.

Анализ содержимого баз данных реакций позволяет увидеть основные тенденции, наблюдающиеся в синтетической химии. Будет показано, как использование методов снижения размерности позволяет создать карту химического пространства реакций и с ее помощью изучить эволюцию органической химии.

Работа финансируется в рамках проекта, поддержанного Министерством образования молодежи и спорта Чешской республики, соглашение MSMT-5727/2018-2, а также Министерством науки и высшего образования РФ, соглашение 14.587.21.0049 (уникальный идентификатор проекта RFMEFI58718X0049).

Список литературы:

1. *Baskin, I. I.; Madzhidov, T. I.; Antipin, I. S.; Varnek, A. A. Russ. Chem. Rev. 2017, 86, 1127.*

РАЗРАБОТКА СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОДХОДОВ К СОЗДАНИЮ ГИБРИДНЫХ МОЛЕКУЛ С ЦИТОСТАТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

А. А. Моисеева

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН

119991 (119334) Москва, ул. Вавилова, 28. E-mail: ma@ineos.ac.ru

Даунорубицин и другие антрациклиновые антибиотики, выделенные в 60-е годы XX века из *Streptomyces peucetius*, в настоящее время широко используются в терапии онкологических заболеваний и входят в перечень ЖНВЛП. Однако они обладают рядом побочных эффектов, таких как кардиотоксичность и способность развития лекарственной резистентности¹.

В связи с этим целью данной работы является синтез новых противораковых агентов – производных даунорубицина с улучшенными свойствами. Для этого даунорубицин модифицировали по даунозаминной части молекулы (схема 1), используя подходы I – VII: восстановительное аминирование с использованием ароматических альдегидов^{2,3}, синтез амидов, применение подходов «клик»-химии (в т. ч. с применением различных фосфорсодержащих азидов и ацетиленов), а также введение в молекулу остатков полифторированных спиртов посредством получения смешанных уретанов⁴.

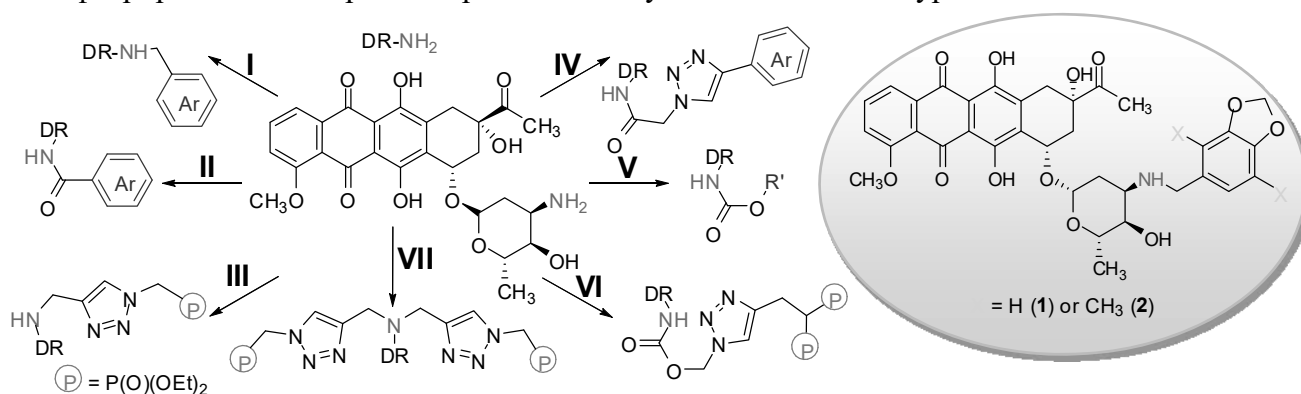


Схема 1.

Все синтезированные нами производные даунорубицина испытаны на противоопухолевую активность в ИФАВ РАН г. Черноголовка. Соединения **1**, **2** оказались наиболее перспективными в качестве антипролиферативных препаратов³, исследования с учетом полученных результатов в этой области продолжаются.

Список литературы:

1. Moiseeva A.A. *INEOS OPEN*. **2019**, 2(1), 9.
2. Artyushin, O.I.; Sharova E.V.; Moiseeva, A.A. *et al. Russ. J. Gen. Chem.* **2017**, 87(6), 1323.
3. Пат. 2642068 РФ, МПК C07H 15/22. Заявл. 26.04.2017; опубл. 24.01.2018, Бюл. №3. – 2 с.
4. Brel, V.K.; Artyushin, O.I.; Moiseeva, A.A. *et al. J. Fluor. Chem.* **2019** (in print).

СИНТЕЗ И РЕАКЦИИ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ ХЛОРАНГИДРИДА 2-ОКСО-4-ХЛОРБУТ-3-ИНОВОЙ КИСЛОТЫ

С.М. Морозова, О.С. Шилова, А.Б. Колдобский.

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН

119991 Москва, Вавилова, 28. E-mail: sofionova@yandex.ru

Ранее нами было показано, что галогенацетилены, активированные мезомерным заместителем обладают уникальными свойствами в реакциях циклоприсоединения. В представленной работе сообщается об удобном, безопасном методе синтеза ранее неизвестного 1-хлороксалил-2-хлорацетилен (рис. 1, **3**). Обнаружено, что хлористый оксалил экзотермично реагирует с бис(триэтилстаннил)ацетиленом (рис. 1, **1**), с высоким выходом образуя моноацилированный продукт **2**. Дальнейшее хлорирование соединения **2** проводится без выделения и приводит к целевому ацетилену **3**, который является термически устойчивым, перегоняется в вакууме и хранится долгое время (>2 месяцев) при -10°C без разложения.

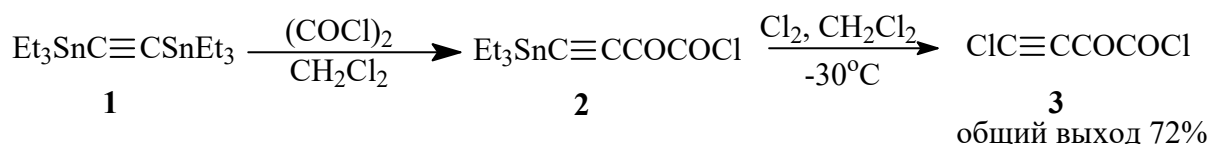


Рис. 1. Синтез хлорангидрида 2-оксо-4-хлорбут-3-иновой кислоты.

Ацетилен **3** проявляет свойства супердиенофила в реакциях Дильса-Альдера и реагирует с циклопентадиеном и циклогексадиеном даже при низких температурах, с высокими выходами образуя соответствующие аддукты **4a,b** (рис. 2).

Уникальной особенностью ацетилена **3** является способность вступать в орбитально запрещенные реакции [2+2]-циклоприсоединения в отсутствие катализатора с неактивированными алкенами в мягких условиях (с 1,2-незамещенными алкенами при 20-36°C, с 1,1-незамещенными алкенами - ниже 0°C) (рис. 2).

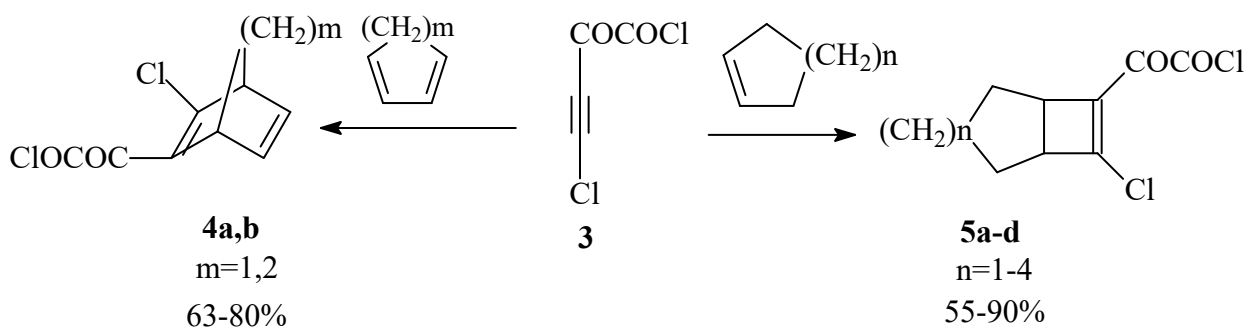


Рис. 2. Реакции циклоприсоединения ацетилена **3**.

ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОБРАЗОВАНИЯ СВЯЗЕЙ УГЛЕРОД-СЕРА И СЕРА-ГЕТЕРОАТОМ

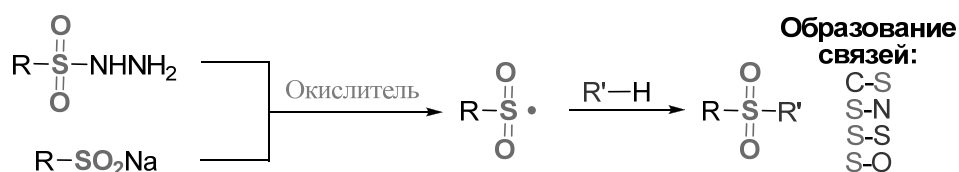
О. М. Мулина, Д. А. Пиргач, В. Д. Паршин, А. О. Терентьев

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Сульфонил радикалы, известные с 20-х годов прошлого века, отличаются уникальным соотношением стабильности и реакционной способности. Ранее было показано, что сульфонил радикалы могут быть получены из сульфоновых кислот и их солей, а также сульфонил гидразидов под действием окислителей различной природы в мягких условиях.

В настоящей работе разработан ряд методов окислительной функционализации алкенов [1,2], аминов [3], дикарбонильных соединений, тиолов [4], *N*-гидрокси соединений [5] с образованием связей углерод-сера и сера-гетероатом с участием сульфидов натрия и сульфонил гидразидов в качестве S-реагентов. Соли металлов переменной валентности, а также электрический ток выступали в качестве окислителей.



Процессы протекают в мягких условиях, целевые продукты образуются с выходами от умеренных до высоких.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-33-00693.

Список литературы:

1. Terent'ev, A.; Mulina, O.; Piryach, D.; Demchuk, D.; Syroeshkin, M.; Nikishin, G. *RSC Adv.*, **2016**, 6, 93476.
2. Terent'ev, A.; Mulina, O.; Piryach, D.; Plovaisky, A.; Syroeshkin, M.; Kapustina, N.; Nikishin, G. *Tetrahedron*, **2017**, 73, 6871.
3. Terent'ev, A.; Mulina, O.; Piryach, D.; Syroeshkin, M.; Glinushkin, A.; Nikishin, G. *Mendeleev Commun.*, **2016**, 26, 538.
4. A. O. Terent'ev, O. M. Mulina, A. I. Plovaisky, V. A. Kokorekin, G. I. Nikishin *Mendeleev Commun.*, **2019**, 29, 80-82
5. Terent'ev, A.; Mulina, O.; Parshin, V.; Kokorekin, V.; Nikishin, G. *Org. Biomol. Chem.*, **2019**, DOI: 10.1039/c8ob03162b.

МОДИФИКАЦИЯ КАЛИКС[4]АРЕНОВОЙ ПЛАТФОРМЫ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ИОН-СЕЛЕКТИВНЫХ ПЛЕНОК И ПРОТИВООПУХОЛЕВЫХ ПРЕПАРАТОВ

А. А. Муравьев^а, А. С. Агарков^а, А. Т. Якупов^б, Е. А. Трушина^в, Ф. Б. Галиева^б, С. Е. Соловьева^{а,б}, И. С. Антипин^{а,б}

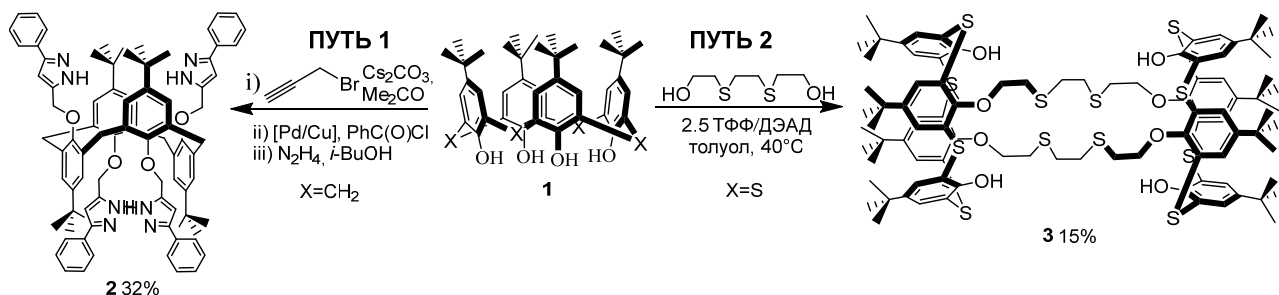
^а ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН
420088 Казань, ул. Арбузова 8. E-mail: artem.agarkov@iorc.ru

^б Казанский федеральный университет
420008 Казань, ул. Кремлевская 18.

^в Уральский федеральный университет им. первого президента России Б. Н. Ельцина
620002 Екатеринбург, ул. Мира 19.

Влияние (супра)молекулярной организации на избирательную рецепторную способность не требует доказательств и иллюстрируется такими примерами, как действие ферментов и перенос генного материала в живых организмах. Поэтому для создания селективных сенсоров, а также биомиметических моделей большой интерес вызывают каликсареновые макроциклы, имеющие несколько реакционных центров и стереоизомерных форм, которыми можно управлять методами синтеза и формировать центр связывания.

В данной работе предложено два подхода к предорганизации рецепторов на платформе каликсарена **1**. Во-первых, было введено несколько гетероциклических фрагментов в условиях новой в химии макроциклов реакции кетоацетиленовых производных каликс[4]арена с бис-нуклеофилами (путь I); полученные продукты **2** показали избирательную противоопухолевую активность. Во-вторых, были получены полимакроциклические платформы путем реакции триакаликс[4]арена и гликолей/бистиолов (путь II). Синтезированные полимакроциклы **3** проявили избирательность связывания ионов металлов в растворе и ультратонких пленках Ленгмюра.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 17-53-10016-КО-А и Программы фундаментальных исследований Президиума Российской академии наук 14П.

ГЛИКОЗИЛИРОВАНИЕ В ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ

И. В. Мячин, Л. О. Кононов

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: ilya.mya4in@yandex.ru

Известно, что тип реактора может влиять на результат химической реакции (см. [1]). Было показано, что варьирование реакторов (проточного и реактора смешения – колбы) может изменять выходы продуктов и стереоселективность реакции гликозилирования [2]. В данной работе исследовано влияние скорости потока на результат гликозилирования в проточном реакторе на примере модельной реакции гликозилирования глико-оксазолином изопропилового спирта (рис. 1). Были использованы проточные миксеры Comet X-01.

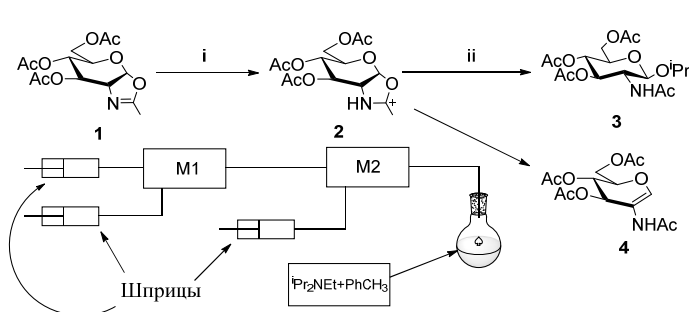


Рис. 1. Схема реакции гликозилирования, реализованной в потоке.

i: CSA, 1,2-дихлорэтан, $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, миксер M1;

ii: $i\text{PrOH}$, 1,2-дихлорэтан, $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, миксер M2.

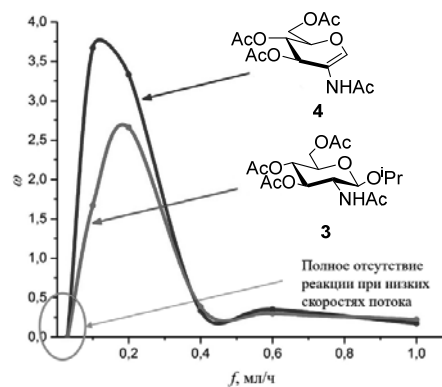


Рис. 2. Относительное содержание продуктов (ω , отн. ед.) при различных скоростях потока и использовании двух миксеров Comet X-01.

Нами установлено, что при проведении реакции в потоке изменение объемной скорости влияет на конверсию гликозил-донора **1** и на соотношение продуктов **3** и **4** (рис. 2). При низких скоростях потока (выделено кружком) продукты реакции в случае использования двух миксеров Comet X-01 отсутствуют полностью. При использовании в качестве первого реактора (M1) T-образного переходника продукты **3** и **4** снова образуются. Обнаруженная инертность кислотолabile глико-оксазолина **1** в присутствии сильной кислоты (CSA) при смешении с помощью только проточного миксера Comet X-01 в качестве M1 крайне необычна.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 16-13-10244-П.

Список литературы:

1. Kononov L. O. *RSC Adv.* **2015**, 5, 46718-46734.
2. Uchinashi Y. et al. *J. Carbohydr. Chem.* **2014**, 33, 55-67.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ЛУПАНОВЫХ ТРИТЕРПЕНОИДОВ, ОБЛАДАЮЩИЕ ПРОТИВООПУХОЛЕВОЙ АКТИВНОСТЬЮ

А. В. Немтарев,^{1,2} О. В. Цапаева,² Д. В. Пономарев,¹ Л. Р. Григорьева,¹ Т. И. Абдуллин,¹
Т. И. Салихова,¹ С. А. Хозяинова,¹ В. Ф. Миронов,^{1,2} И. С. Антипин^{1,2}

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет

420088 Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18.

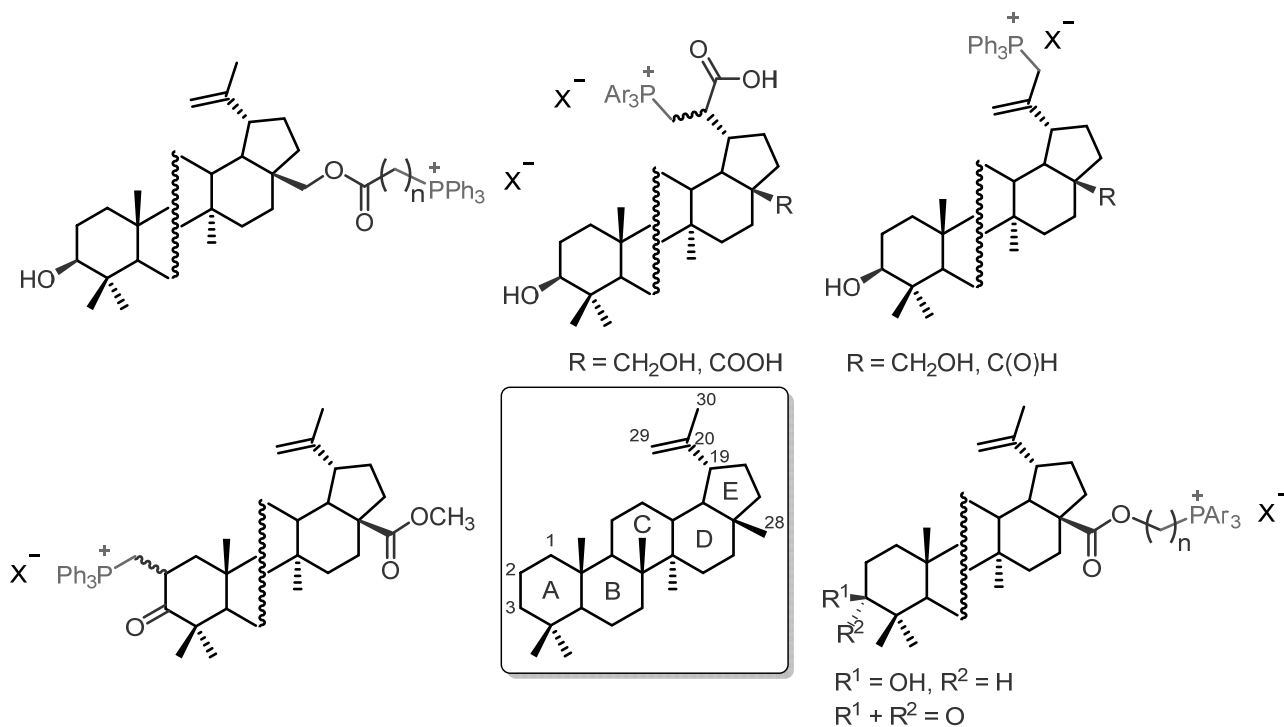
²Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН

420008 Россия, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8.

E-mail: a.nemtarev@mail.ru

Тритерпеноиды представляют собой обширную группу природных соединений. Наиболее распространенными являются олеанановые, урсановые, лупановые, даммарановые, ланостановые, кукурбитановые тритерпеноиды, пристальный интерес к которым со стороны исследователей обусловлен широким спектром физиологически активных свойств.

В докладе обобщен материал по разработке подходов к синтезу функционализированных производных лупановых тритерпеноидов, содержащих фосфониевый фрагмент и изучению их биологической активности.



Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (4.5151.2017/6.7).

ДИЗАЙН МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ СТРУКТУР В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЕ НА ОСНОВЕ ТИА- И КАЛИКС[4]АРЕНОВ

Овсянников А.С.¹, Князева М.В.¹, Соловьёва С.Е.,^{1,2} Антипин И.С.^{1,2}

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия

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

²Казанский (приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

420008, Россия, г. Казани ул. Кремлёвская, д. 18

osaalex2007@rambler.ru

Тиа- и каликс[4]арены являются универсальными молекулярными строительными блоками для получения различных металл-органических структур в кристаллической фазе [1]. В зависимости от пространственного расположения координирующих центров (конформация конус или 1,3-альтернат) могут быть получены как дискретные кластероподобные координационные соединения, так и протяжённые металл-органические структуры (координационные полимеры) [1-3] (Схема. 1).

В данной работе обсуждаются факторы влияющие на процесс образования координационных полимеров на основе функциональных производных тиакаликс[4]аренов, а также структуры новых металлокластеров на основе незамещённого каликс[4]арена.

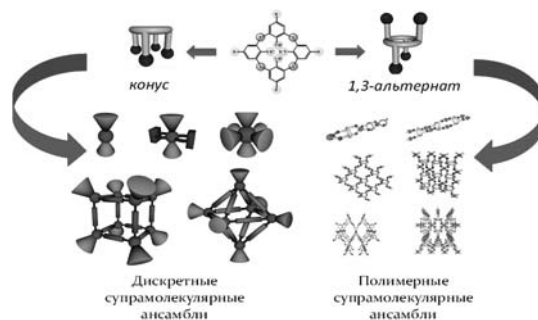


Схема 1.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 17-73-20117.

Список литературы

1. Ovsyannikov A.S., Solovieva S.E., Antipin I.S., Ferlay S., *CoordChemRev.*, **2017**, 352, 51-186

**ДИЗАЙН АММОНИЕВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СТЕРЕОИЗОМЕРОВ *n*-
ТРЕТ-БУТИЛТИАКАЛИКС[4]АРЕНА ДЛЯ КОНСТРУИРОВАНИЯ
ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ И САМОСОБИРАЮЩИХСЯ НАНОЧАСТИЦ
ДЛЯ СВЯЗЫВАНИЯ БИМОЛЕКУЛ**

П. Л. Падня, И. И. Стойков

Казанский федеральный университет

420008 Казань, ул. Кремлевская. 18. E-mail: padnya.ksu@gmail.com

Каликсарены являются одной из доступных и популярных строительных платформ для создания предорганизованных макроциклических структур. Уникальные свойства тиакаликс[4]аренов (существование нескольких конформаций, возможность функционализации различными участками связывания и способность фиксировать требуемую пространственную ориентацию этих центров) открывают практически безграничные возможности для дизайна синтетических рецепторов при решении разнообразных задач супрамолекулярной химии и нанотехнологии.

Целью исследования является дизайн и синтез аммониевых солей на основе производных *n*-*трет*-бутилтиакаликс[4]арена, а также изучение их агрегационных, комплексообразующих и экстракционных свойств.

Был предложен и реализован подход к получению аммониевых производных введением в структуру *n*-*трет*-бутилтиакаликс[4]арена фрагментов аминогрупп с последующим алкилированием различными реагентами. Последующая замена галогенид-ионов на бис(трифторметилсульфонил)имид ионы привела к получению водонерастворимых макроциклических ионных жидкостей, которые нашли применение в экстракционных системах для извлечения катионов тяжелых металлов. Также на их основе были разработаны новые твердоконтактные потенциметрические сенсоры для распознавания гидрофосфат-аниона.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-33-20148 мол_а_вед

СИНТЕЗ МОСТИКОВЫХ ПЕРОКСИДОВ В ГЕТЕРОГЕННЫХ УСЛОВИЯХ

П. С. Радулов^{1,2}, А. Е. Виликотский¹, Ю.Ю. Белякова¹, И. А. Ярёмченко^{1,2}, А. О. Терентьев^{1,2}

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

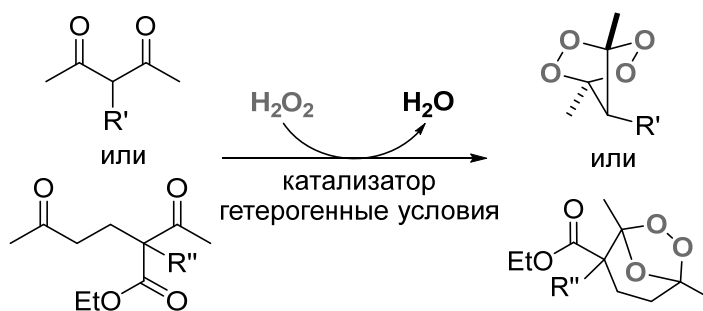
119991 Москва, Ленинский просп. 47.

¹ВНИИ Фитопатологии, Большие Вяземы, Россия

E-mail: radulov.peter@mail.ru

В последние два десятилетия органические пероксиды прочно закрепились в медицинской химии вследствие обнаружения у этих соединений высокой антималярийной, антигельминтной, и противоопухолевой активности. В настоящее время активно ведутся исследования по обнаружению и других видов биологической активности. Интерес к недорогим и эффективным инициаторам радикальной полимеризации и технологически доступным биологически активным веществам лежит в основе поиска новых методов синтеза пероксидов, в которых в качестве стартовых реагентов используются кетоны, их производные и H₂O₂.

В настоящем исследовании разработан катализатор, который позволяет селективно получать мостиковые циклические пероксиды из 1,3- и 1,5-дикетонов с H₂O₂ в гетерогенных условиях. При этом в реакции не образуется каких-либо других пероксидов и побочных продуктов окисления.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 19-73-20190

Список литературы:

1. I.A. Yaremenko, G.P. Gomes, P.S. Radulov, Y.Yu. Belyakova, A.E. Vilikotskiy, V.A. Vil', A.A. Korlyukov, G.I. Nikishin, I.V. Alabugin, A.O. Terent'ev, *J. Org. Chem.*, **2018**, 83(8), 4402.
2. P. Coghi, I.A. Yaremenko, P. Prommana, P.S. Radulov, M.A. Syroeshkin, Y.J Wu., J.Y. Gao, F.M. Gordillo-Martinez, S. Mok, V.K.W. Wong, C. Uthaipibull, A.O. Terent'ev, *ChemMedChem.*, **2018**, 13(9), 902.

Pd-Ag КАТАЛИЗАТОРЫ С ИЗОЛИРОВАННЫМИ АКТИВНЫМИ ЦЕНТРАМИ Pd₁ («SINGLE-ATOM ALLOYED CATALYSTS»)

А.В. Рассолов, А.Ю. Стахеев

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Гетерогенные металлические катализаторы на основе благородных металлов (Pd, Pt, Rh,) получили широкое распространение как в промышленности, так и в органическом синтезе благодаря своей высокой активности, стабильности в условиях процесса и простоте отделения от продуктов реакции. Однако их селективность по целевому продукту существенно ниже, чем у гомогенных металлокомплексных катализаторов. Одной из основных причин является неоднородность структуры активных центров на поверхности наночастиц металла.

Перспективным решением этой проблемы может быть использование биметаллических катализаторов с высокоупорядоченной структурой активных центров («single-atom alloyed catalysts»).[1] В них атомы благородного металла (Pd) изолированы друг от друга атомами металла-модификатора (Ag, Рис. 1). Данный подход позволяет эффективно контролировать активность и селективность катализаторов, а также проводить направленное регулирование их свойств с целью применения в различных процессах. [2]

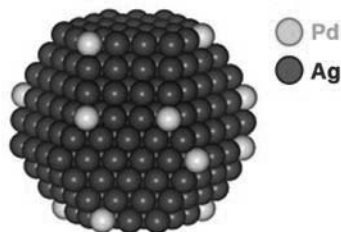


Рис.1 Наночастица биметаллического катализатора Pd-Ag со структурой «single-atom»

В рамках данной работы комплексом физико-химических методов исследован процесс формирования изолированных активных центров нанесенных биметаллических Pd-Ag катализаторов. Кроме того методом адсорбционно-стимулированной сегрегации проведена тонкая настройка их каталитических свойств. Каталитические характеристики синтезированных образцов были изучены в жидкофазном гидрировании дифенилацетилена.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (грант 16-29-10788).

Список литературы:

1. Qiao B., Wang A., Yang X., Li J., Zhang T., Nat. Chem., **2011**, 3, 634.
2. Yang X., Wang A., Qiao B., Li J., Liu J., Zhang T., Acc. Chem. Res. **2013**, 46, 1740.

НОВЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ НА ОСНОВЕ 1-СУЛЬФОНИЛ-1,2,3-ТРИАЗОЛОВ

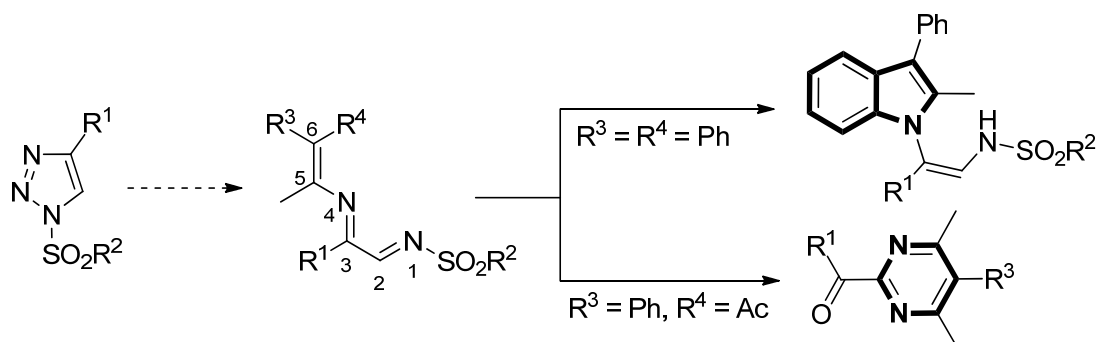
Н. В. Ростовский, А. Р. Хайдаров, Н. Ю. Тюфтяков, Ю. О. Стрельникова, М. С. Новиков

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии

199034 Санкт-Петербург, Университетская наб. 7/9. E-mail: n.rostovskiy@spbu.ru

Каталитические реакции 1-сульфонил-1,2,3-триазолов, приводящие к реакционноспособным α -иминокарбеноидам, в данный момент являются активно развивающимся направлением в гетероциклическом дизайне [1]. Интерес к этой области связан с тем, что в большинстве случаев пути реакций α -иминокарбеноидов значительно отличаются от таковых, свойственных для α -оксокарбеноидов, и в результате продуктами реакций являются труднодоступные соединения, порой довольно неожиданного строения.

Одним из основных направлений исследований нашей научной группы является выяснение синтетического потенциала гетерополиенов. В фокусе данной работы находится исследование путей превращения 6,6-дизамещенных 1,4-диазагексатриенов. Для их генерирования использовали катализируемую Rh(II) реакцию 1-сульфонил-1,2,3-триазолов с 2,2-дизамещенными 2H-азиринами или C4-замещенными изоксазолами. При наличии при атоме C6 диазагексатриена двух фенильных заместителей основным направлением его циклизации является 1,5-циклизация в индол, при наличии же при атоме C6 фенильного заместителя и ацетильной группы продуктом реакции является 2-ацилпиримидин. В докладе обсуждаются синтетические аспекты реакций и возможные механизмы их протекания.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (17-13-01078). Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества» и «Вычислительный центр».

Список литературы:

1. Jiang, Y.; Sun, R.; Tang, X.-Y.; Shi, M. *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 17910.

МОДИФИКАЦИЯ ПРИРОДНЫХ СЕСКВИТЕРПЕНОВЫХ ЛАКТОНОВ ТИО- И СЕЛЕНОФЕНОЛОМ ДЛЯ СОЗДАНИЯ НА ИХ ОСНОВЕ АКТИВИРУЕМЫХ АФК ПРОЛЕКАРСТВ

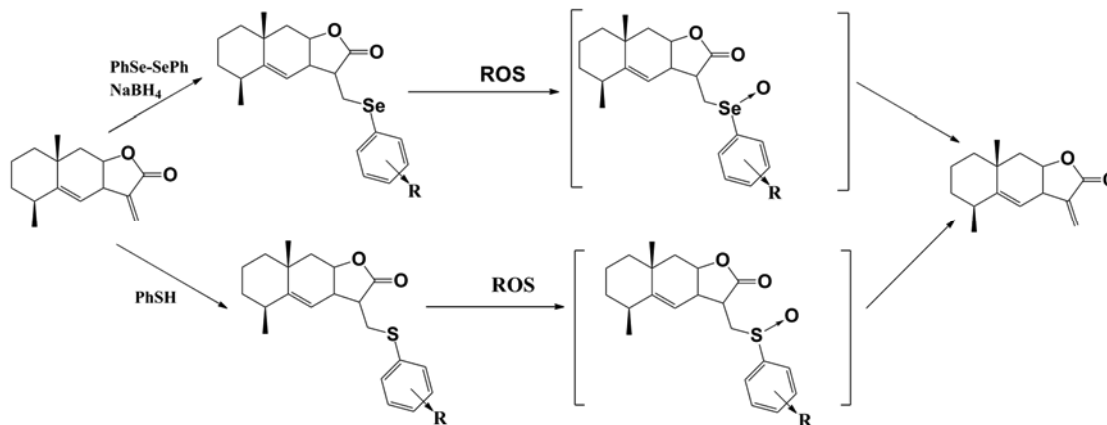
А.В. Семаков, Л.В. Аникина, С.Г. Ключков

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт физиологически активных веществ Российской академии наук

142432 Черноголовка, Московская область, Северный проезд 1. E-mail: L_vok@list.ru

Сесквитерпеновые лактоны, несущие экзометиленовую группу при лактонном цикле, обладают высокой цитотоксичностью и способны вступать в реакции присоединения Михаэля, в том числе с сульфгидрильными группами серосодержащих соединений. Образующиеся в результате реакции сульфиды стабильны, но при действии разных окислителей, в том числе внутриклеточных активных форм кислорода (АФК), подвергаются реакции окисления-элиминирования с высвобождением исходного активного лактона. Была синтезирована серия конъюгатов Михаэля сесквитерпеновых лактонов природного и полусинтетического происхождения с тиофенолом. В качестве исходных лактонов использовали аланто- и изоалантолактон (выделен из *Inula helenium*), партенолид (*Tanacetum partenium*), дегидрокостус лактон (*Saussurea lappa*), гроссгемин и цинаропикрин (*Centaurea macrocephala*). Также синтезирована аналогичная серия конъюгатов Михаэля сесквитерпеновых лактонов с селенофенолом, получаемым *in situ* восстановлением дифенилдиселенида. Предполагается, что конъюгаты с селенофенолом быстрее подвергаются реакции окисления-элиминирования, в то время как конъюгаты с тиофенолом более пригодны для использования в виде пролонгированных лекарственных форм. Тестирование антипролиферативной активности полученных пролекарств-конъюгатов на панели опухолевых линий показывает снижение цитотоксичности по сравнению с исходными лактонами, но в ряде случаев активность остается приемлемой для использования таких конъюгатов в качестве цитотоксических агентов.



Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00567 мол_а.

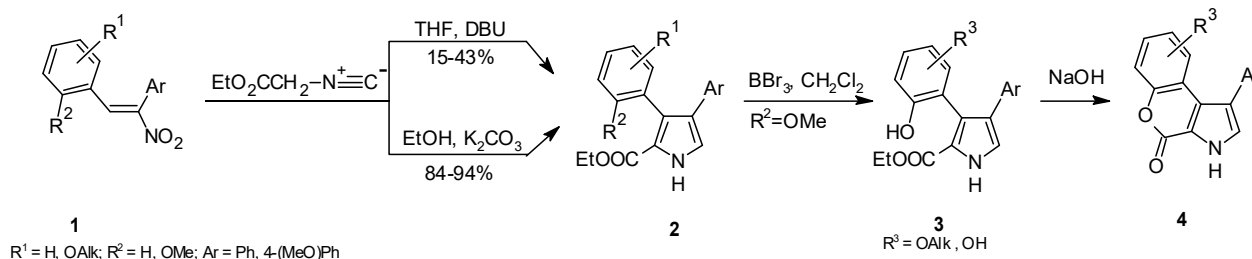
НОВЫЙ ЭФФЕКТИВНЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА 3,4-ДИАРИЛПИРРОЛОВ И ПИРРОЛОКУМАРИНОВ – СТРУКТУРНОГО ЯДРА ПРИРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

А. В. Самет, Е. А. Сильянова, В. В. Семенов

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

Структурный фрагмент 3,4-диарилпирролов входит в состав многих природных соединений, проявляющих цитотоксическую активность. В частности большой интерес представляют алкалоиды, выделяемые из морских организмов: ламелларины, нингалины и другие. Спектр их биологической активности очень широк; одни могут помочь преодолеть лекарственную устойчивость, другие сами обладают противоопухолевыми свойствами.

В литературе описано множество различных способов синтетического получения ламелларинов и родственных соединений, однако взаимодействие α -нитростильбенов **1** с этилизоцианоацетатом по реакции Бартона-Зарда (схема) может быть более коротким способом синтеза 3,4-диарилпирролов с разнообразными заместителями в цикле (**2-4**).



К сожалению, выходы целевых 3,4-диарилпиррол-2-карбоксилатов **2** при использовании литературной методики (THF, основание DBU) оказались небольшими (15-43%), а хроматографическая очистка от побочных продуктов весьма трудоемка. Были найдены оптимальные условия для проведения данной реакции: этанол как растворитель и K₂CO₃ как основание. В результате требуемые пирролы получены с лучшими выходами (84-94%). Изменение методики позволило отказаться от хроматографической очистки, уменьшить количество побочных продуктов и упростить обработку реакции.

Селективное деметилирование орто-метокси группы в арильном заместителе, соседнем с COOEt фрагментом (1 экв BBr₃), приводит к циклизации с получением различных пирролокумаринов **4** (R³=OAlk) - структурных аналогов центрального фрагмента ламелларинов и других родственных соединений. Тот же результат достигается при деметилировании двух и более метокси групп в арильных кольцах избытком BBr₃ (R³=OH).

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 18-13-00044).

ДЕГИДРИРОВАНИЕ ПРОПАНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ CO₂ НА КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ CrO_x/SiO₂ и GaO_x/SiO₂

М.А. Тедеева, А.Л. Кустов, П.В. Прибытков

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

119991, Ленинские горы, 1, стр. 3. E-mail: maritedeeva@mail.ru

Дегидрирование пропана в присутствии CO₂ является перспективным способом получения пропилена с одновременной конверсией CO₂ в CO, который является более полезным сырьем в химической промышленности. Наиболее высокой каталитической активностью обладают нанесенные хром- и галлиевые каталитические системы, при этом носитель должен обладать низкой кислотностью, развитой поверхностью и пористостью.

Для сравнения влияния подложки на активность катализатора были приготовлены две серии катализаторов CrO_x/SiO₂ и GaO_x/SiO₂ на основе SiO₂ марок Acros (S_{уд} = 747 м²/г, V_{пор}=0,427 см³/г), КСКГ (S_{уд} = 233 м²/г, V_{пор}=0,782 см³/г), Degussa (S_{уд} = 136 м²/г, V_{пор}=0,901 см³/г), с содержанием активного компонента 1-10 мас. % [1]. Носители и катализаторы, до и после катализа, охарактеризованы методами БЭТ, РФА, УФ-ВИД спектроскопии диффузного отражения.

Катализаторы (1-10%) CrO_x/SiO₂ в реакции дегидрирования пропана в присутствии CO₂ показали высокую каталитическую активность, каталитические системы (1-10%) GaO_x/SiO₂ менее активны, но показали высокую селективность и стабильность. Наибольшая селективность по пропилену 95% наблюдалась для образца 5%Cr/SiO₂ (Degussa) при T = 600°C и 70% для образца 5% Cr/SiO₂ (Degussa) при T = 650°C. При T = 700°C наибольшую конверсию пропана 53% и выход пропилена 34% показал образец 5%Cr/SiO₂ (Acros), а в случае образца 5% GaO_x/SiO₂ (Acros) наблюдалась конверсия 33 % и выход пропилена 25%. Установлено, что активности катализаторов CrO_x/SiO₂ и GaO_x/SiO₂ в реакции дегидрирования пропана под действием CO₂ зависят от физических свойств носителя.

Список литературы:

1. Tedeeva M.A.; Kustov A.L.; Pribytkov P.V.; Leonov A.V.; Dunaev S.F. *J. Phys. Chem. A*. **2018**, 12, 1879.

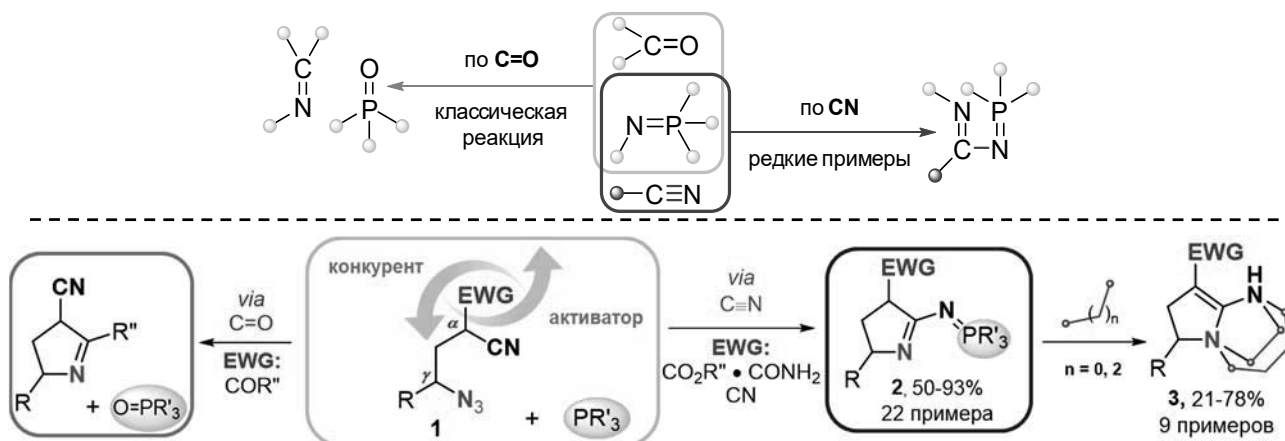
***aza*-РЕАКЦИЯ ВИТТИГА С НИТРИЛАМИ: КОНТРОЛЬ ХЕМОСЕЛЕКТИВНОСТИ С ПОМОЩЬЮ α -АКТИВИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНОЙ ГРУППЫ**

Тухтаев Х.Б.,^{1,2} Иванов К.Л.,¹ Будынина Е.М.¹

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

²Институт биоорганической химии Академии Наук республики Узбекистан
100125 Ташкент, Узбекистан, улица Мирзо Улугбек 83. E-mail: chem.hamidullo@gmail.com

aza-Реакция Виттига с участием группы C=O является эффективным способом создания связи C=N [1]. Однако примеры реакций с другими полярными кратными связями, в частности, с группой C≡N, редки. В случае *aza*-реакции Виттига с нитрилами *aza*-илидная функция сохраняется, открывая возможности для дальнейших превращений.



Нами была изучена внутримолекулярная *aza*-реакции Виттига с участием γ -азидонитрилов **1** и на её основе разработан подход к новым *N,N*-бинуклеофилам – фосфазенам **2**. Электроноакцепторная группа в α -положении может как активировать нитрильную группу, так и конкурировать с ней в *aza*-реакции Виттига. Фосфазены **2** были использованы в синтезе пирролоимидазолов и пирролодiazепинов **3** [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 18-53-41009) и Министерства инновационного развития республики Узбекистан (грант MRU-FA-74/2017).

Список литературы:

1. Palacios, F.; Alonso, C.; Aparicio, D.; Rubiales, G.; Santos, J. M. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 523.
2. Tukhtaev, H. B.; Ivanov, K. L.; Bezzubov, S. I.; Cheshkov, D. A.; Melnikov M. Ya.; Budynina, E. M. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 1087.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ В БИССТИРИЛОВОМ КРАСИТЕЛЕ, СОДЕРЖАЩЕМ РАЗЛИЧНЫЕ КРАУН-ЭФИРНЫЕ ФРАГМЕНТЫ

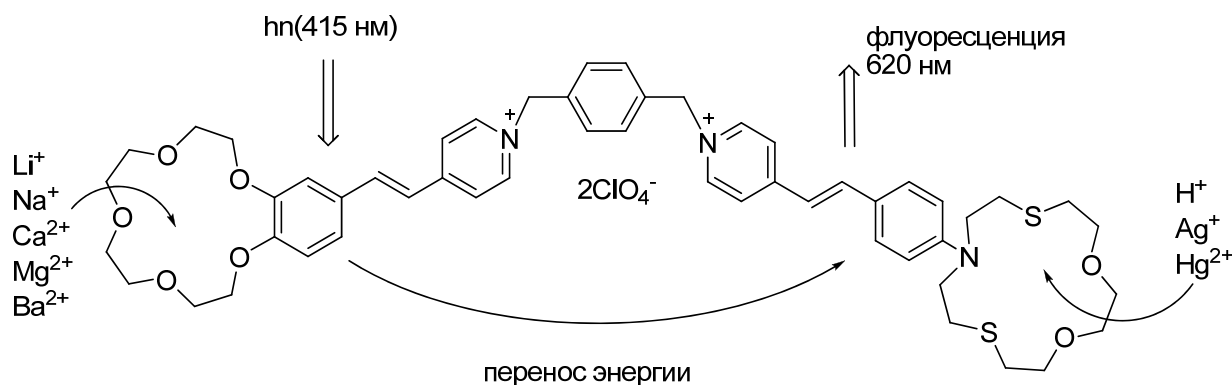
М. А. Устимова, О. А. Федорова, Ю. В. Федоров

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

119991, ул. Вавилова д. 28. E-mail: ustimova.maria@yandex.ru

Стириловые красители один из наиболее широко используемых классов красителей. Наличие фотоиндуцированного переноса энергии (FRET) в молекулах красителей помогает избежать ошибок в спектрах флуоресценции, связанных с эффектами самотушения и обратного рассеяния. Поэтому хемосенсоры, в которых возможен перенос энергии, считаются перспективными для применения в биомедицине и исследованиях окружающей среды.

С целью создания дитопного лиганда, в котором возможен фотоиндуцированный перенос энергии, был осуществлен синтез несимметричного бисстирилового красителя, содержащего в своей структуре два краун-эфирных фрагмента, которые отличаются по селективности комплексообразования [1].



Методами оптической спектроскопии исследовалось комплексообразование краунсодержащего бисстирилового красителя с различными катионами металлов, а также влияние данного процесса на протекание фотоиндуцированного переноса энергии в красителе. Были рассчитаны константы устойчивости и квантовые выходы флуоресценции комплексов. Таким образом, было показано, что с помощью бисстирилового красителя такой структуры возможно распознавание катионов металлов различной природы.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 16-13-10226.

Список литературы:

1. Berdnikova D.V. et al. *Dyes and Pigments*. **2018**, 151, 227.

СИНТЕЗ

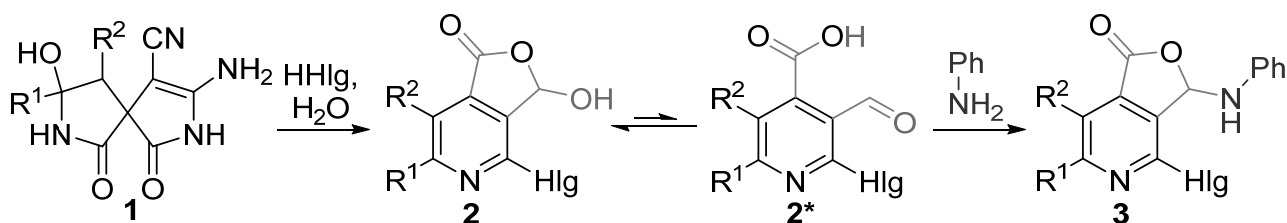
7-МЕТИЛ-5-ХЛОР-8-ЭТИЛПИРИДО[3,4-*d*]ПИРИДАЗИН-1(2*H*)-ОНА

С.В. Федосеев

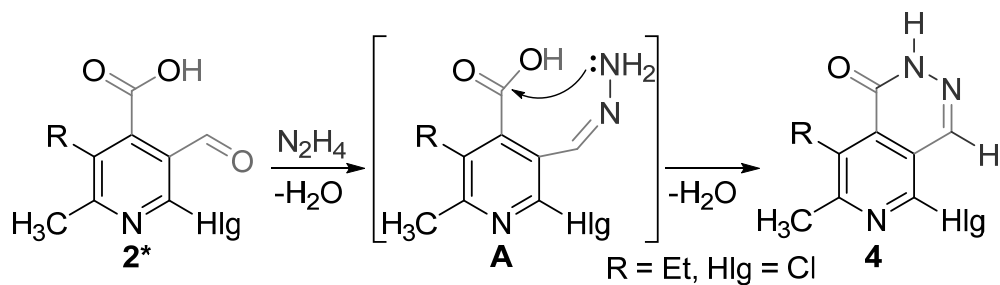
Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова

428015 Чебоксары, Московский просп. 15. E-mail: sergey.fedoseev88@gmail.com

Ранее нами было показано, что 3-амино-8-гидрокси-1,6-диоксо-2,7-дiazаспиро-[4.4]нон-3-ен-4-карбонитрилы **1** [1] под действием галогеноводородных кислот образуют 4-галоген-3-гидроксифуро[3,4-*c*]пиридин-1(3*H*)-оны **2** [2], которые являются более устойчивой циклической формой производных изоникотиновых кислот **2*** при реализации линейно-циклической таутомерии. Данные соединения при взаимодействии с анилином образуют 4-галоген-3-(фениламино)фуро[3,4-*c*]пиридин-1(3*H*)-оны **3** [3].



При дальнейшем изучении реакционной способности соединений **2** обнаружено, что при их взаимодействии с гидразином при комнатной температуре менее, чем за 1 минуту, образуется 7-метил-5-хлор-8-этилпиридо[3,4-*d*]пиридазин-1(2*H*)-он **4**.



Структура пиридопиридазина **4** подтверждена методами ИК, ЯМР ^1H , масс-спектрометрии и рентгеноструктурным анализом.

Исследование проведено в рамках гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых МК-5982.2018.3

Список литературы:

1. Fedoseev S.V., Ershov O.V., Belikov M.Y., Lipin K.V., Bardasov I.N., Nasakin O.E., Tafeenko V.A. *Tetrahedron Lett.* **2013**, 54, 2143
2. Fedoseev S.V., Ershov O.V., Lipin K.V., Belikov M.Y. *RSC Adv.* **2016**, 6, 10597.
3. Федосеев С.В., Беликов М.Ю., Ершов О.В., Тафеенко В.А. *ЖОрХ.* **2017**, 53, 1626.

СИНТЕЗ НОВЫХ ЗАМЕЩЕННЫХ БИСПИРИДИНИЕВЫХ СОЛЕЙ С НЕЛИНЕЙНЫМИ СПЕЙСЕРАМИ

Фролов Н.А.¹, Верещагин А.Н.¹

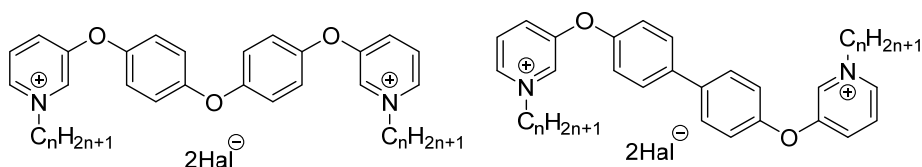
¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119991, Москва, Ленинский пр., 47, e-mail: nikitafrolov298@gmail.com

Антисептики и дезинфицирующие средства широко используются для профилактики и борьбы с инфекционными агентами. В настоящее время у микроорганизмов развивается устойчивость к антисептикам и дезинфицирующим средствам, что поднимает проблему синтеза новых веществ с антибактериальной активностью.

Примером таких соединений являются четвертичные аммониевые соли (ЧАС). Это один из наиболее часто используемых классов дезинфицирующих средств, которые применяются в больницах, текстильной, лакокрасочной и пищевой промышленности из-за их относительно низкой токсичности, а также из-за широкого спектра противомикробного действия [1].

Важной подгруппой ЧАС являются четвертичные соли пиридиния и биспиридиния. Эти соединения широко используются в качестве биоцидов благодаря их сильному антимикробному действию даже в очень низких концентрациях на широкий спектр грамположительных и грамотрицательных бактерий и грибов. [2, 3, 4].

Были синтезированы соли биспиридиния на основе дифенила и дифенилового эфира, которые показали себя как соединения, проявляющие широкий спектр антибактериальной активности.



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 17-73-20260.

Список литературы:

1. Forman M.E., Jennings M. C., Wuest W.M., Minbiole K. P. Chem. Med. Chem., 2016, **11**, 1401.
2. Jennings M.C., Minbiole K.P.C., Wuest W.M. ACS Infect. Dis., 2015, **1**, 288.
3. Kourai H., Yabuhara T., Shirai A., Maeda T., Nagamune H. Eur. J. Med. Chem., 2006, **41**, 437.
4. Tsuji Y., Yamamoto M., Vereshchagin A.N., Dorofeev A.S., Geyvandova T.A., Agafonova I.F., Geyvandov R.K. Patent 158045 WO, 2014.

ЭЛЕКТРОФИЛЬНАЯ АКТИВАЦИЯ НИТРОАЛКАНОВ В СИНТЕЗЕ S-, O- И N-СОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

В. Ф. Хамраев, Н. А. Аксенов, А. В. Аксенов

Северо-Кавказский Федеральный Университет, 355009, г. Ставрополь,

ул. Пушкина 1, Россия. E-mail: vfmustr@gmail.com

Ранее нами был разработан эффективный метод получения 1,3,4-оксадиазолов, содержащих различные заместители в положениях **2** и **5** на основе активация нитроалканов полифосфорной кислотой и последующей реакции последних с гидразидами карбоновых кислот. Нами была предпринята попытка перенести условия данной реакции на другие гидразинсодержащие соединения, в результате чего удалось разработать метод синтеза различных гетероциклов (схема 1).

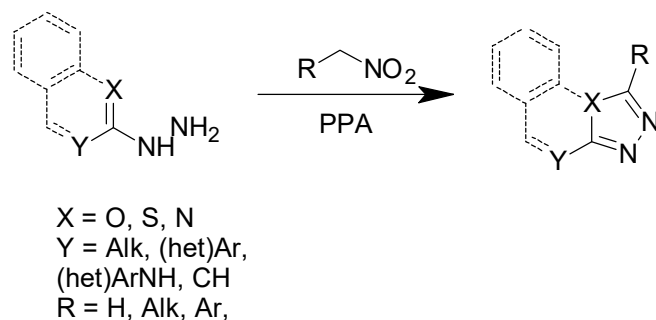


Схема 1.

В настоящем исследовании рассматривается новая схема построения гетероциклических систем из 2-гидразинзамещенных хинолинов, N-арилсемикарбазидов и тиосемикарбазидов путем активации нитроалкановых функциональных групп в среде полифосфорной кислоты с высокими выходами.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-20021 и гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук (№ МК-3089.2018.3)

Список литературы:

1. A. V. Aksenov, V. Khamraev, N. A. Aksenov, N. K. Kirilov, D. A. Domenyuk, V. A. Zelensky and M. Rubin. RSC Adv., 2019,9, 6636-6642.

ПОЛУЧЕНИЕ 3-АРИЛ-4-МЕТИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛ- ТИОНОВ - КЛЮЧЕВЫХ ИСХОДНЫХ ДЛЯ СИНТЕЗА АГОНИСТОВ РЕЦЕПТОРОВ ПРОЛИФЕРАЦИИ ПЕРОКСИСОМ

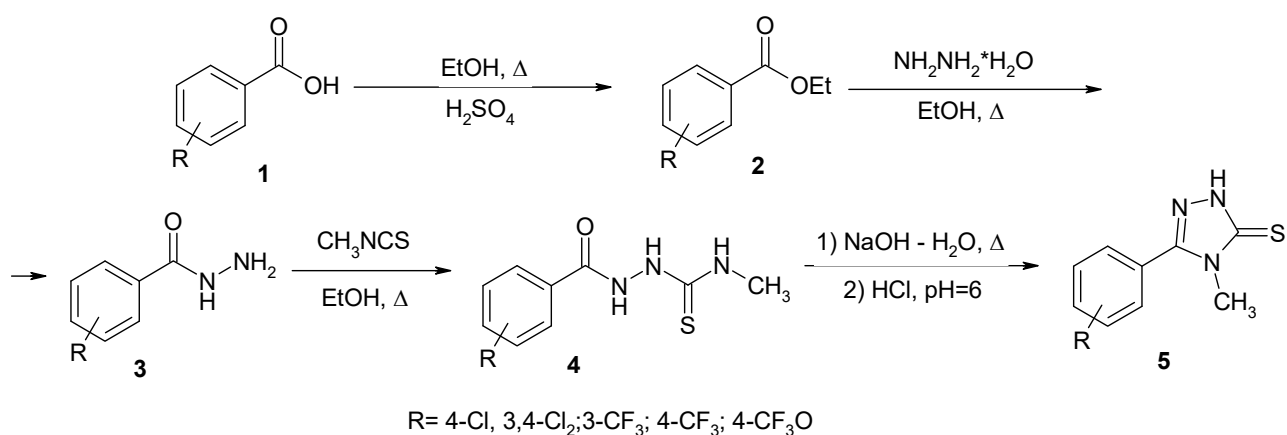
Д.В. Минин, Г.В. Цаплин*, С.В. Попков, А.К. Минаев

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

125047 Москва, Миусская пл., 9. E-mail: tsaplingv@muctr.ru

В последние десятилетия возросло число публикаций, посвященных агонистам рецепторов пролиферации пероксисом (PPAR). Многие открытые агонисты PPAR обладают гиполипидемической и антидиабетической активностью [1]. С целью получения близких аналогов тиазолилсодержащих PPAR агонистов были синтезированы соединения, включающие в свой состав фрагмент 1,2,3-триазола, вместо метилтиазола.

С целью получения новых 4-метил-1,2,4-триазольных аналогов PPAR агонистов [2] нами разработана четырехстадийная схема синтеза ключевых 3-арил-4-метил-1,2,4-триазол-тионов. Первоначально этерификацией замещенных бензойных кислот (**1**) получают эфиры (**2**) с выходом от 51% до 81 %, которыми далее ацилируют гидразин гидрат с образованием замещенных бензогидразидов (**3**) с выходом от 63% до 95 %. При последующем ацилировании бензогидразидов **3** метилтиоизоцианатом образуются замещенные N¹-метил-N⁴-ароилтиосемикарбазиды (**4**) с выходом от 51% до 91 %. При циклоконденсации тиосемикарбазидов **4** в 2%-ном растворе гидроксида натрия протекает внутримолекулярная циклизация с образованием замещенных 3-арил-4-метил-1,2,4-триазолтионов (**5**) с выходом от 92% до 95 %.



Синтезированные 3-арил-4-метил-1,2,4-триазолтионы **5** могут служить прекурсорами как новых PPAR δ/β агонистов, так и соединений с фунгицидными свойствами.

Список литературы:

1. Pereira R. et al. *J. Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2006**, 16, 49.
2. Ciocoiu C.C. et al. *J. Med. Chim.* **2010**, 45, 3047.

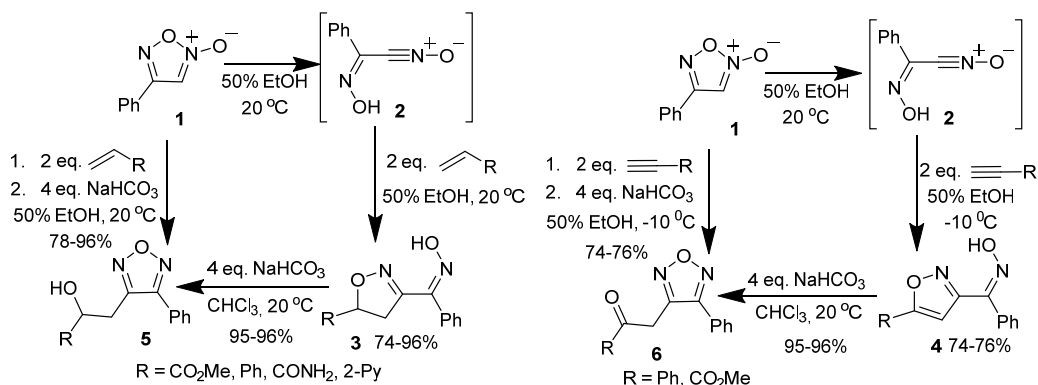
КОНСТРУИРОВАНИЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ РАСКРЫТИЯ ФУРОКСАНОВОГО ЦИКЛА

Д. А. Чаплыгин, Л. Л. Ферштат, Н.Н Махова

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

В последние годы разработка новых методов синтеза и трансформаций азотсодержащих гетероциклов сохраняет высокую актуальность ввиду широкого спектра фармакологической активности такого рода гетероциклических систем. Известно, что монозамещённый фуроксан **1** при действии даже очень слабых оснований склонен к раскрытию цикла до α -оксиминофенилацетонитрилоксида **2** [1]. Однако реакционная способность этого интермедиата практически не была изучена. В настоящей работе нами на основе реакции [3+2]-циклоприсоединения нитрилоксида **2** к терминальным и интернальным олефинам и ацетиленам разработан удобный и полностью региоселективный метод получения изоксазолинов **3** и изоксазолов **4**. Кроме того, нами была обнаружена способность синтезированных структур **3** и **4** вступать в перегруппировку Боултона-Катрицкого в очень мягких условиях с образованием соответствующих фуранов **5** и **6** с количественными выходами. Важно отметить, что подобная внутримолекулярная перегруппировка практически не встречается в ряду неароматических гетероциклов типа изоксазолинов. Существенным достоинством процесса является возможность его осуществления в *one-pot* варианте с высокими выходами соответствующих фуранов **5**.



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №18-03-00332).

Список литературы:

- Hibber E.; Long F. J. *Amer. Chem. Soc* **1972**, *94*, 7637-7641.

СОЗДАНИЕ НОВЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ШИРОКОГО СПЕКТРА ДЕЙСТВИЯ НА БЕНЗОФУРОКСАНОВОЙ ПЛАТФОРМЕ

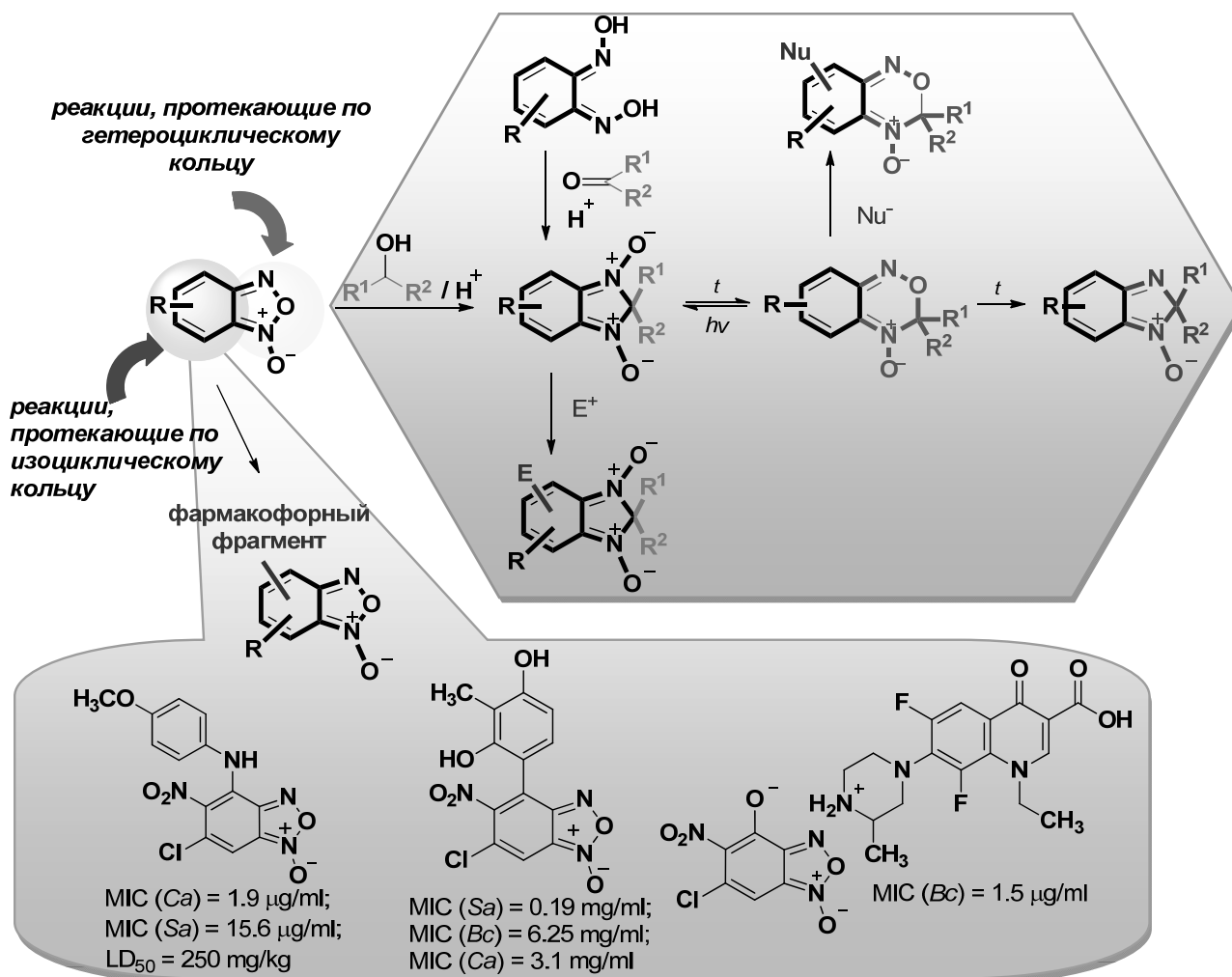
Е. А. Чугунова,¹ Н. И. Акылбеков,² В. А. Самсонов,³ А.Д. Волошина,¹ А. Р. Бурилов¹

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, 420088 Казань, ул. Академика Арбузова, 8, Россия, e-mail: elena-chuginova@list.ru

²Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук», 630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 9, Россия

³Кызылординский государственный университет имени Коркыт Ата, 120014 г. Кызылорда, ул. Айтеке би, 29А, Казахстан

Реакции замещения, осуществляемые по изоциклическому кольцу бензофураксана, приводят к образованию ряда «гибридных» соединений, в то время как реакции, протекающие по гетероциклическому кольцу, позволяют получить различные гетероциклы.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №18-33-20023.

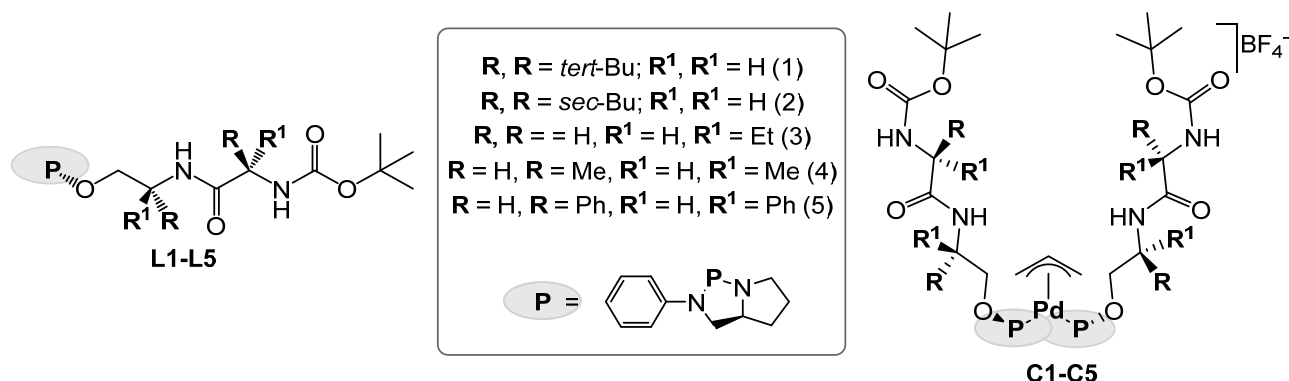
1,3,2-ДИАЗАФОСФОЛИДИНЫ С ПСЕВДОДИПЕПТИДНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ ДЛЯ Pd-КАТАЛИЗИРУЕМЫХ АСИММЕТРИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

И. В. Чучелкин, И. Д. Фирсин, В. С. Зимарев, В. К. Гаврилов

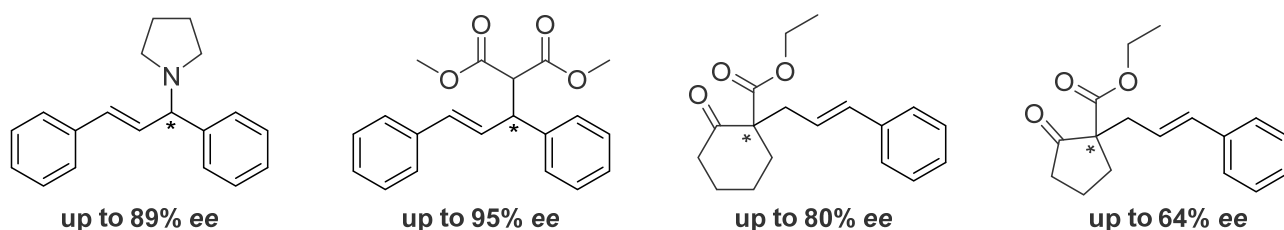
РГУ имени С.А. Есенина

390000 Рязань, ул. Свободы 46. E-mail: chuchelkin1989@gmail.com

Получена небольшая группа неизвестных ранее 1,3,2-диазафосфолидинов **L1-L5** с периферийными фрагментами псевдодипептидов. На основе лигандов **L1-L5** были синтезированы катионные палладиевые комплексы **C1-C5**. Степень химической и энантиомерной чистоты, а также состав, строение и стереохимические особенности соединений установлены с привлечением методов ЯМР ^{31}P , ^1H и ^{13}C спектроскопии, в том числе с использованием гомо- и гетероядерных корреляционных методик, мягкой масс-спектрометрии (MALDI TOF/TOF), ИК-спектроскопии, поляриметрии, ВЭЖХ на энантиоселективных стационарных фазах и элементного анализа.



Хиральные индукторы **L1-L5** в составе образованных *in situ* (предкатализатор $[\text{Pd}(\text{allylCl})_2]$), а также индивидуальных комплексов **C1-C5** были использованы в Pd-катализируемых асимметрических реакциях аллильного замещения (*E*)-1,3-дифенилаллилэтилкарбоната с применением в качестве нуклеофилов пирролидина (до 89% *ee*) и диметилмалоната (до 90% *ee*), а также алкилирования коричневого ацетата этил 2-оксоциклопентанокарбоксилатом (до 80% *ee*) и этил 2-оксоциклогексанокарбоксилатом (до 64% *ee*).



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-73-10356).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ (α -ФЕРРОЦЕНИЛАЛКИЛ)КАРБОНАТОВ В РЕАКЦИЯХ ФЕРРОЦЕНИЛАЛКИЛИРОВАНИЯ

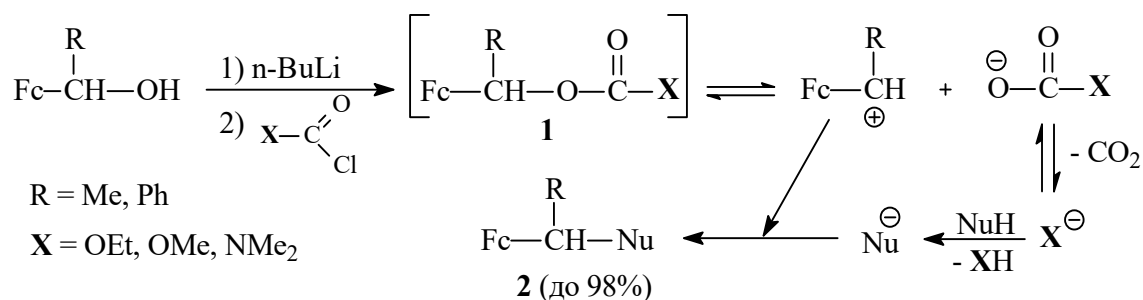
Е. В. Шевалдина, С. К. Моисеев

Институт элементорганической химии им. А. Н. Несмеянова РАН

119991 Москва, ул. Вавилова д.28. E-mail: keit-pro@mail.ru

Ферроценилалкильные производные органических молекул проявляют различные виды биологической активности [1,2]. Разработка удобных методов синтеза таких соединений является актуальной задачей, поскольку известные методики ферроценилалкилирования [2,3] имеют ряд ограничений при выборе субстратов (которые должны быть устойчивы в кислой среде) или при подборе универсальных и доступных катализаторов.

Нами показано, что использование (α -ферроценилалкил)карбонатов (**1**), генерируемых *in situ*, в качестве ферроценилалкилирующих агентов позволяет проводить реакции ферроценилалкилирования различных С-, О-, N- и S-нуклеофилов без использования кислоты или катализатора и получать продукты нуклеофильного замещения **2** с выходами до 98% [4,5].



В работе рассмотрены устойчивость карбонатов **1**, их реакционная способность, влияние заместителя X, возможные побочные реакции и пути их минимизации [4,5]. Также представлены результаты исследования гербицидной и ростстимулирующей активности некоторых ферроценилалкилированных производных азолов.

Список литературы:

1. Snegur L.V., Simenel A.A., Rodionov A.N., Boev V.I. *Russ. Chem. Bull.*, **2014**, 63(1), 26-36.
2. van Staveren D. R., Metzler-Nolte N. *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 5931-5986.
3. Jiang R., Zhang Yi., Shen Ye-Ch., Zhu X., Xu X-P., Ji Sh-J. *Tetrahedron*, **2010**, 66, 4073-4078.
4. Shevaldina E.V., Shagina A.D., Kalinin V.N., Ponomaryov A.B., Smol'yakov A.F., Moiseev S.K. *J. Organometal. Chem.*, **2017**, 1-7, 836-837.
5. Shevaldina E.V., Shagina A.D., Ponomaryov A.B., Moiseev S.K. *J. Organometal. Chem.*, **2019**, 880, 29-38.

РЕАКЦИЯ α -(4-СЕМИКАРБАЗОНО)АЛКИЛИРОВАНИЯ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

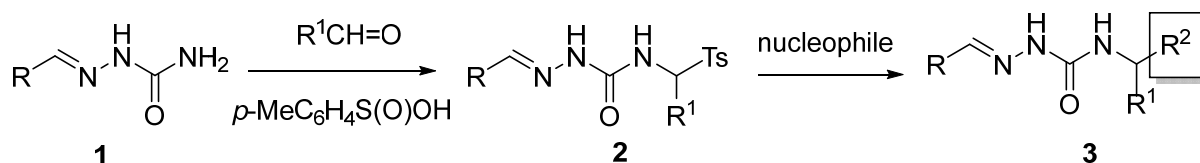
Яньков А.Н., Фесенко А.А., Шуталев А.Д.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Реакция α -амидоалкилирования является важнейшим инструментом современного органического синтеза. Для конструирования амидоалкилирующих реагентов используются разнообразные амиды, среди которых до настоящего времени отсутствовали семикарбазиды и их производные. Создание указанных реагентов на основе последних и их синтетическое использование является актуальной задачей, решению которой посвящена данная работа.

В качестве исходных амидных компонентов служили легкодоступные семикарбазоны алифатических и ароматических альдегидов **1**. В результате систематического изучения реакции последних с *p*-толуолсульфиновой кислотой и различными алифатическими и ароматическими альдегидами с высокими выходами были синтезированы соответствующие 4-(тозилметил)семикарбазоны **2** (27 соединений).



R = alkyl, aryl, heteroaryl; R^1 = H, alkyl, aryl, heteroaryl

R^2 = H, OMe, SPh, P(O)(OR¹)₂, succinimido, pyrrolidino, CN, CHAc₂

Полученные соединения **2** представляют собой новый тип амидоалкилирующих реагентов, позволяющих вводить (4-семикарбазоно)метильный фрагмент в различные нуклеофильные субстраты. Синтетическая ценность этих реагентов была показана на примере их реакций с *H*- (боргидрид натрия), *O*- (метилат натрия), *S*- (фенилтиолят натрия), *N*- (пирролидин, сукцинимид натрия), *P*- (триалкилфосфиты) и *C*-нуклеофилами (цианид натрия, ацетилацетонат натрия), приводящих к образованию соответствующих продуктов замещения тозильной группы – соединениям **3**. Некоторые из последних были использованы в синтезах семикарбазид-содержащих гетероциклов. Выявлена высокая антибактериальная и фунгицидная активность некоторых синтезированных соединений.

Мы полагаем, что результаты настоящего исследования являются ценным дополнением к классической реакции α -амидоалкилирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-316-70006).

КОРОТКИЕ УСТНЫЕ
ДОКЛАДЫ

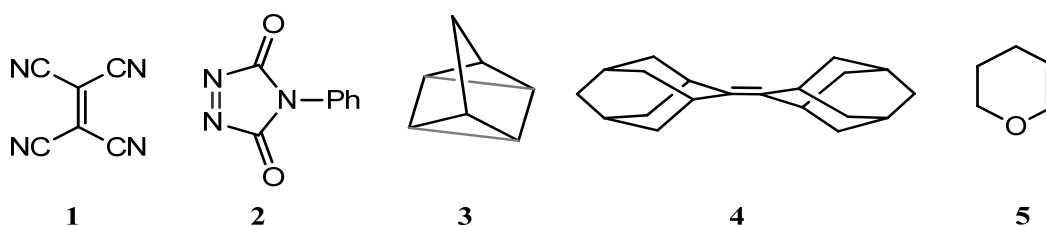
ВЫСОКОРЕАКЦИОННЫЕ ДИЕНОФИЛЫ В РЕАКЦИЯХ [4+2], [2+2], [2+2+2]-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ И ЕНОВОГО СИНТЕЗА: ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ, ТЕМПЕРАТУРЫ И РАСТВОРИТЕЛЕЙ

О. В. Аникин, В. Д. Киселев, Д. А. Корнилов

ФГАОУ ВО Казанский (Приволжский) федеральный университет,
420008 Казань, Кремлевская. 18. E-mail: olanikin8@gmail.com

Два наиболее активных диенофила, тетрацианоэтилен (**1**) и 4-фенил-1,2,4-триазолин-3,5-дион (**2**), позволяют вовлечь в реакции циклоприсоединения очень пассивные диены. На основании впервые полученных кинетических и термодинамических данных реакций [4+2], [2+2], [2+2+2]-циклоприсоединения и енового синтеза установлены причины различной реакционной способности реагентов с N=N и C=C связями.

Нами установлено, что реакции с участием 4-фенил-1,2,4-триазолин-3,5-диона сопровождаются и высокой скоростью протекания, и высокой стабильностью аддуктов. Реакции циклоприсоединения с участием самого сильного π -акцептора тетрацианоэтилена всегда сопровождаются образованием аддуктов с пониженной устойчивостью.



Высокая активность квази-диена квадрициклана (**3**) позволила оценить важные кинетические параметры с диенофилами **1** и **2** в необычной $[2\pi+2\sigma+2\sigma]$ -реакции циклоприсоединения. Для данных реакций получены рекордные тепловые эффекты, превышающие все известные значения для реакций Дильса-Альдера с этими же диенофилами [1]. Обнаружены огромные отрицательные значения энтропии активации и объема активации реакции [2+2]-циклоприсоединения диадамантилидена (**4**) с **2** и 3,4-дигидропирана (**5**) с **1**.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Проект № 18-33-00063).

Список литературы:

1. Kiselev V.D.; Kornilov D.A.; Anikin O.V.; Sedov I.A.; Konovalov A.I. *J. Phys. Org. Chem.*, **2018**, 31, e3737

СИНТЕЗ ГЕМИНАЛЬНЫХ АЛКОКСИ-ПЕРОКСИДОВ

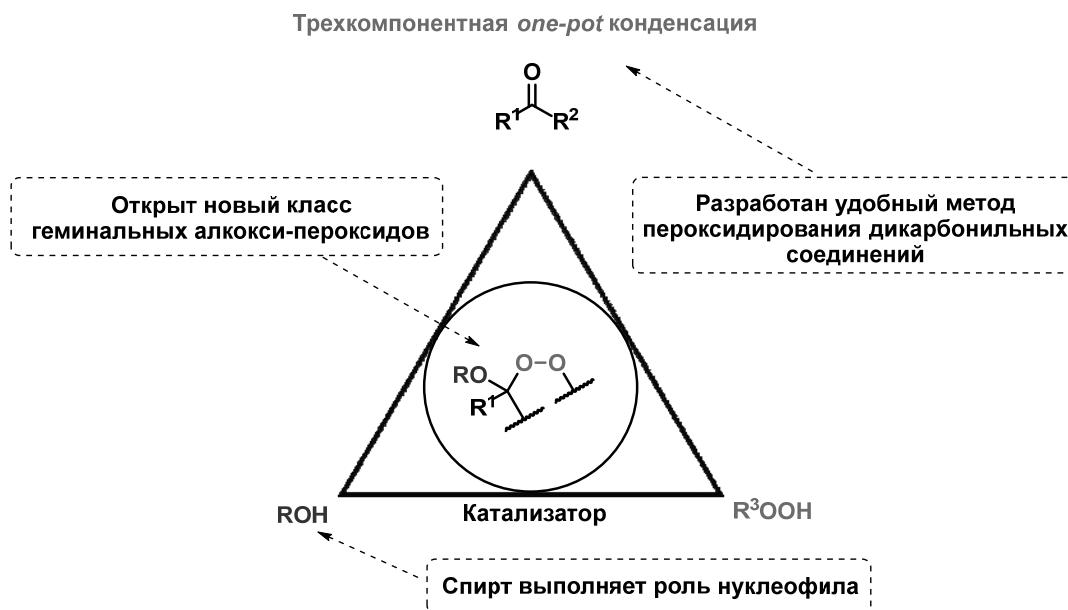
Я. А. Барсегян, В. А. Виль, А. О. Терентьев

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Растущий интерес к разработке методов синтеза органических пероксидов связан с открытием у данного класса соединений широкого спектра биологической активности, в первую очередь, противомаларийной, антигельминтной и фунгицидной.

В настоящее время важнейшим подходом к синтезу органических пероксидов является взаимодействие кетонов или альдегидов с пероксидом водорода или гидропероксидами. Реализация трехкомпонентной реакции (с введением второго нуклеофила) представляется трудной задачей ввиду высокой нуклеофильности пероксида водорода, оставляющего в тени более слабый нуклеофил. Преодоление этой проблемы откроет путь к синтезу новых классов органических пероксидов.



Предложен удобный метод синтеза нового класса геминальных алкокси-пероксидов на основе трехкомпонентной *one-pot* конденсации дикарбонильных соединений с пероксидом водорода и спиртами.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№ 18-73-00315).

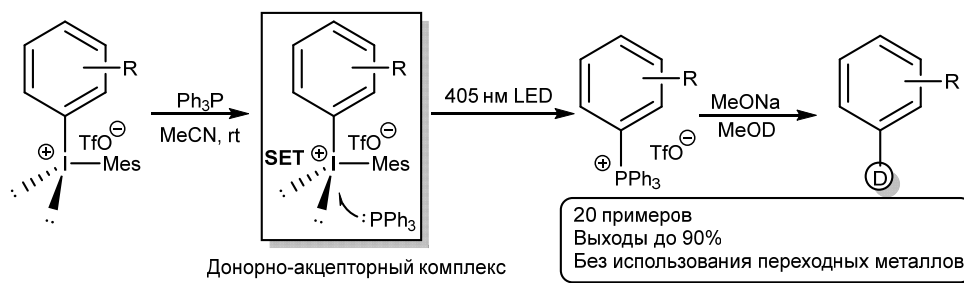
ИНИЦИИРУЕМЫЕ ВИДИМЫМ СВЕТОМ РЕАКЦИИ ДИАРИЛИОДОНИЕВЫХ СОЛЕЙ: АРИЛИРОВАНИЕ ТРЕТИЧНЫХ ФОСФИНОВ

А. А. Волков, Д. И. Бугаенко

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет
119991 Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 3. E-mail: volkov.aa@mail.ru*

Четвертичные арилфосфониевые катионы, благодаря свойственной им липофильности, используются для доставки различных биологически активных молекул внутрь митохондрий клеток. Интерес к таким соединениям в последние годы обусловлен также возможностью их использования в качестве нуклеофильных арилирующих реагентов и в синтезе биариллов.

Современные методы арирования третичных фосфинов основаны на использовании реакций, катализируемых переходными металлами. Жесткие реакционные условия и, как следствие, ограниченное структурное разнообразие, а также известная токсичность катализаторов на основе переходных металлов ограничивают использование полученных с их помощью соединений в биомедицинских целях. Таким образом, поиск альтернативных методов арирования третичных фосфинов без использования переходных металлов представляет собой актуальную задачу.



Мы разработали новый подход к четвертичным арилфосфониевым солям, основанный на реакции третичных фосфинов с диарилиодониевыми солями. Арирование инициируется видимым светом, реализуется при комнатной температуре и отличается высокой селективностью переноса арильной группы. Метод применим к алкил- и арилфосфинам, в том числе пространственно затрудненным, и позволяет получать четвертичные арилфосфониевые соли как с донорными, так и с акцепторными заместителями. Стоит отметить, что переход от иодониевых солей, электрофильных арилирующих агентов, к фосфониевым можно рассматривать как обращение полярности арильного фрагмента. Фосфониевые соли можно использовать в качестве нуклеофильных арилирующих агентов, в частности для введения дейтериевых меток.

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ С-О СОЧЕТАНИЕ МАЛОНИЛ ПЕРОКСИДОВ С ЭФИРАМИ ЕНОЛОВ

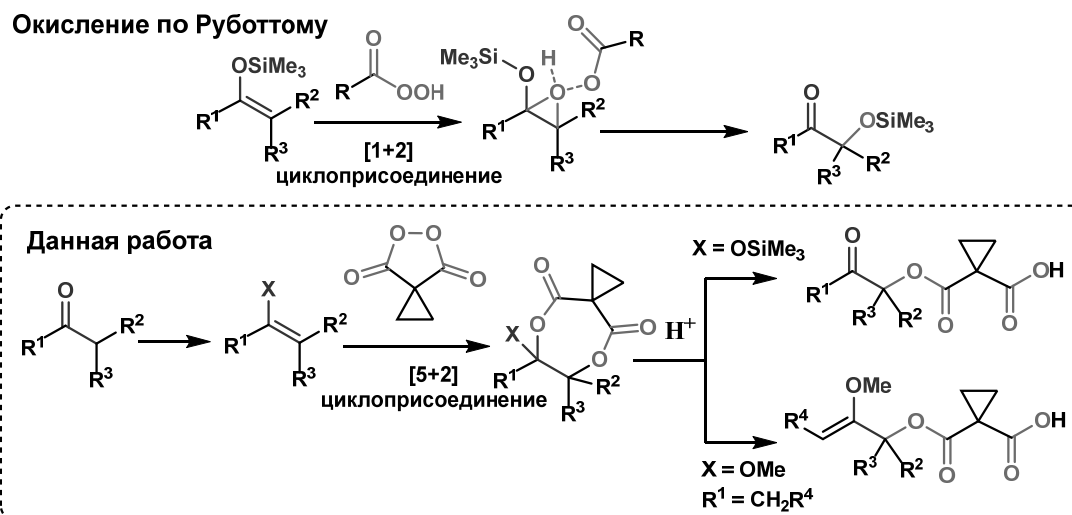
Е. С. Горлов, В. А. Виль, А. О. Терентьев

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Построение химических связей с помощью окислительного кросс-сочетания является перспективным направлением современной органической химии. Образование новой связи происходит с высокой атомной эффективностью и не требует введения дополнительных функциональных групп.

Идея настоящей работы заключается в использовании малонил пероксидов [1, 2] как окислителей и реагентов для С-О сочетания в реакциях с метиловыми и силиловыми эфирами енолов. Несмотря на возможность протекания традиционного гидросилирования по Руботтому, в оптимизированных условиях протекает исключительно окислительное С-О сочетание. Было обнаружено, что ключевая стадия обнаруженного процесса - окислительное [5+2] циклоприсоединение малонил пероксидов к эфирам енолов. В результате окислительного С-О сочетания силиловых эфиров енолов образуются ацилоксикетоны со свободной карбоксильной группой. Катализируемое кислотой сочетание с метиловыми эфирами енолов приводит к уникальным продуктам, в которых сохраняется легко окисляемый енольный фрагмент.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 18-33-00651.

Список литературы:

1. Terent'ev A. O., Vil' V. A., Gorlov E. S., Nikishin G. I., Pivnitsky K. K., Adam W. // J. Org. Chem. – 2016. – V. 81. – I. 3 – P. 810–823.
2. Terent'ev A. O., Vil' V. A., Gorlov E. S., Rusina O. N., Korlyukov A. A., Nikishin G. I., Adam W. // ChemistrySelect. – 2017. – V. 2. – I. 11 – P. 3334–3341.

ВЫДЕЛЕНИЕ ПОРФИРИНОВ БАШКИРСКОЙ НЕФТИ

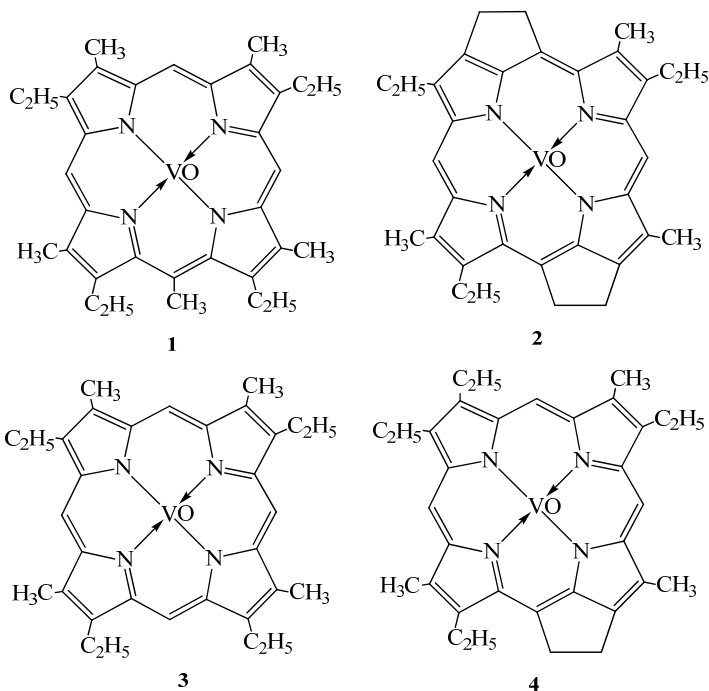
Н.М. Горшкова

Ивановский государственный химико-технологический университет

153000, г. Иваново, пр. Шереметевский д.7, E-mail: carnadya@mail.ru

Впервые порфирины в нефтяных объектах обнаружил немецкий химик Келер в 1879 г. Спустя более чем 50 лет в 1934 г. А. Трайбс обнаружил эти же соединения в нефтях и различных породах (сланцы, угли, бурые угли, фосфориты), расшифровал их спектры и идентифицировал эти соединения как комплексы с ванадием и железом порфиринов и выдвинул первую гипотезу относительно их биологического происхождения [1]. В некоторых отложениях он обнаружил до 0,4 % порфиринов от общей массы.

В нашей работе мы изучали Башкирскую нефть, из которой путем экстракции и колоночной хроматографии была выделена смесь комплексов ванадилпорфиринов различного строения. В исследуемом образце нефти не содержалось комплексов с Ni (II), что хорошо согласуется с литературными данными [2].



Структурные формулы нефтяных ванадилпорфиринов:

1 – мезометилпорфирин,

2 – бициклоалканопорфирин,

3 – этиопорфирин

4 –

дезоксофиллоэритроэтиопорфирин

(ДФЭП)

Список литературы:

1. Treibs, A. *Angew. Chem.* **1936**, *49*, 682.
2. Серебренникова, О.В. *Геохимия порфиринов* / О.В. Серебренникова, Т.В. Белоконь // Новосибирск: Наука. **1984**. 88 с.

СИНТЕЗ ОЛИГОСАХАРИДОВ, СТРУКТУРНО РОДСТВЕННЫХ ФРАГМЕНТАМ ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ

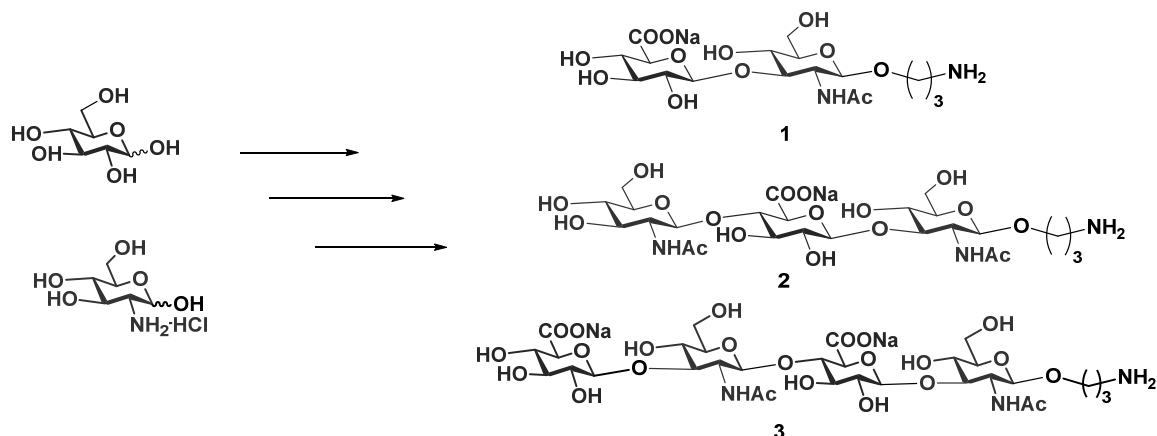
А.А. Гринькова, Н.Е. Устюжанина, Н.Э. Нифантьев

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

Ленинский проспект, 47

Гиалуроновая кислота представляет собой полисахарид, построенный из чередующихся остатков β -D-глюкуроновой кислоты и N-ацетил- β -D-глюкозамина. Этот биополимер входит в состав гликопротеинов и протеогликанов, которые выполняют важные функции в живых организмах. Примечательно, что молекулярный вес гиалуроновой кислоты во многом определяет биологическую роль этих макромолекул. Полимеры, включающие от 100 до 10 000 дисахаридных блоков $\rightarrow 3$)- β -D-GlcNAc-(1 \rightarrow 4)- β -D-GlcA-(1 \rightarrow выполняют, как правило, структурную функцию. А вот для низкомолекулярных фрагментов гиалуроновой кислоты была показана возможность выполнять регуляторные функции. Они играют ключевую роль в развитии таких процессов, как деление и миграция клеток, формирование сосудов, воспаление, онкогенез.

В данной работе представлен стерео- и регионаправленный синтез ди-, три- и тетрасахаридов **1-3**, родственных цепям гиалуроновой кислоты. Целевые соединения были получены из доступных моносахаридных предшественников: D-глюкозы и D-глюкозамина. Избирательное введение защитных групп было выполнено с использованием современных методов химии углеводов. Для реакции гликозилирования были использованы гликозил-сульфоксиды в качестве гликозил-доноров. Модельные соединения **1-3** необходимы для выяснения механизмов регуляторного действия гиалуроновой кислоты.



Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 19-73-20240.

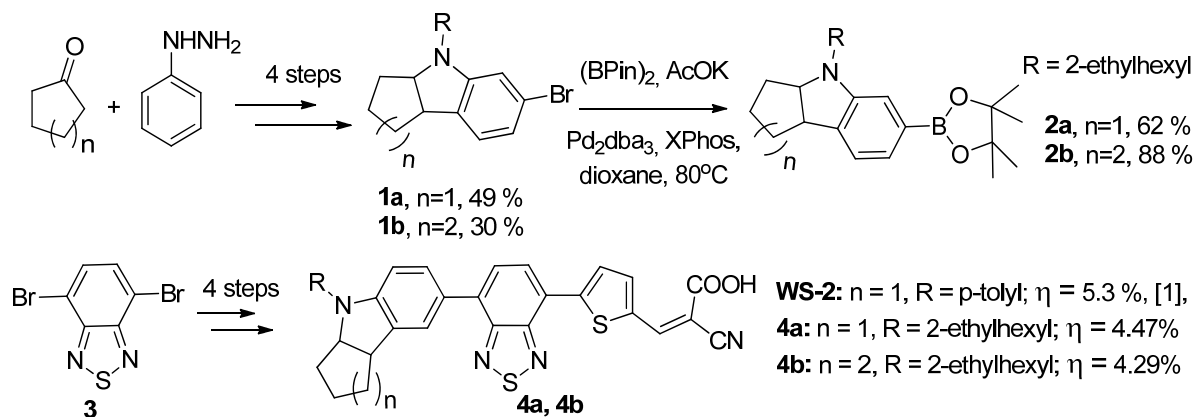
НОВЫЕ ДОНОРНЫЕ ФРАГМЕНТЫ ДЛЯ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ ЯЧЕЕК ГРЕТЦЕЛЯ

Н. С. Гудим, М. С. Михайлов, Е. А. Князева, О. А. Ракитин

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

За последние десятилетия были разработаны несколько типов солнечных батарей, среди которых особое место занимают безметалльные органические ячейки Гретцеля. Ключевую роль в них играют молекулы органических красителей – фотосенсибилизаторов. Наиболее перспективными являются красители дизайна D-A- π -A', где D обозначает донорный фрагмент, A и A' – внутренний и концевой акцепторы, а π – спейсер, предложенные Жу с соавт. [1], в которых в качестве внутреннего акцептора (A) используется ядро 2,1,3-бензотиадиазола (**1**). Мы разработали новые донорные блоки (**2a,b**) на основе замещенных индолинов с 2-этилгексильным заместителем при атоме азота, отличающиеся размером насыщенного карбоцикла. Поскольку синтетические подходы к алкилзамещенным производным упрощены по сравнению с N-ариллированным фрагментом известного красителя **WS-2**, то полученные нами доноры могут быть использованы для дальнейшей модификации структуры конечных красителей с целью получения соединений с более высокими показателями фотовольтаической эффективности (η).



Нами были получены новые красители **4a** и **4b**, являющиеся аналогами **WS-2**, и было показано, что значение η ячеек Гретцеля на основе новых фотосенсибилизаторов сопоставимо с аналогичной величиной для известного красителя **WS-2** и почти не зависит от заместителя при атоме азота и размера насыщенного карбоцикла.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 15-13-10022.

Список литературы:

- Zhu W.; Wu Y., Wang S.; Li W.; Li X.; *Adv.Funct. Mat.* **2011**, 21(4), 756.
- Князева Е. А.; Ракитин О. А.; *Усп. Хим.* **2016**, 85, 1146.

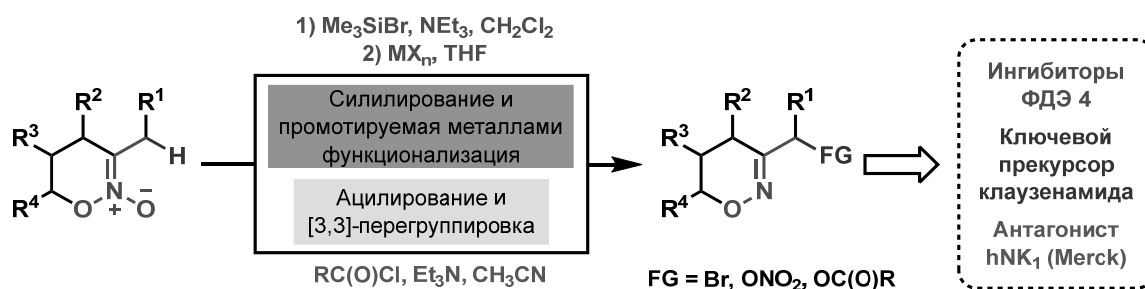
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ C-H ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ НИТРОНАТОВ В НАПРАВЛЕННОМ СИНТЕЗЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В. С. Дорохов, А. Ю. Сухоруков, С. Л. Иоффе

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Пяти- и шестичленные циклические нитронаты являются предшественниками разнообразных биологически активных веществ, как природных соединений, так и используемых в медицине препаратов [1]. Одной из ключевых особенностей циклических нитронатов является возможность C-H функционализации α -углеродного атома при нитронатной группе, промотируемой переходными металлами, либо протекающей в условиях активации сильными электрофилами (например, ацилирующими агентами). Препаративная простота этих трансформаций делает циклические нитронаты ценными предшественниками в полном синтезе.



Настоящая работа заключается в осуществлении полного диастерео- и энантиоселективного синтеза серии фармакологически активных соединений с использованием стратегии C-H функционализации циклических нитронатов [2, 3].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 17-13-01411.

Список литературы:

1. Denmark, S. E.; Thorarensen, A. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 137-165.
2. Dorokhov, V. S.; Golovanov, I. S.; Tartakovsky, V. A.; Sukhorukov, A. Y.; Ioffe, S. L. *Org. Biomol. Chem.* **2018**, 16, 6900-6908.
3. Kokuev, A. O.; Antonova, Y. A.; Dorokhov, V. S.; Golovanov, I. S.; Nelyubina, Y. V.; Tabolin, A. A.; Sukhorukov, A. Y.; Ioffe, S. L. *J. Org. Chem.* **2018**, 83, 11057-11066.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТ СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

А. П. Заплавин¹, М. В. Абакумов¹ Л. В. Михальченко², М. Ю. Леонова², В. Т. Новиков¹.

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

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д.20, к.2.

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

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

Синтез диаминобензолов электровосстановлением ароматических динитросоединений в водно-спиртовой среде часто осложняется протеканием побочных химических реакций, ведущих к снижению выхода целевых продуктов [1]. В некоторых случаях в присутствии большого избытка переносчика электронов (редокс – медиаторов) в условиях электрохимического регенерирования медиатора удается получить диамины с высокими выходами [2]. При этом скорость взаимодействия медиатора с динитросоединением играет определяющую роль в выборе условий проведения электросинтеза. В данной работе изучена кинетика взаимодействия динитросоединений общей формулы 1-Х-2,4-динитробензол (Х= Н, СН₃, ОСН₃, NH₂, Cl, F) с солями металлов переменной валентности (TiCl₃, VCl₂, SnCl₂), выступающими в роли восстановителей.

Кинетические измерения проводили в концентрированных растворах восстановителей (около 1М в водном растворе 2М HCl). Изменение концентрации динитросоединений (от исходного значения 1-2мМ) в растворе восстановителя определяли методом ЦВА. Получены численные значения констант скорости реакции псевдопервого порядка восстановления исследованных динитросоединений. Установлено, что скорость взаимодействия изомерных динитробензолов с медиаторами растет в ряду SnCl₂ < TiCl₃ < VCl₂. Определены энергии активации реакции восстановления изомерных динитробензолов солями SnCl₂ и TiCl₃ в водно-спиртовой среде. Обсуждается влияние различных факторов на механизм восстановления динитросоединений металлами переменной валентности.

Список литературы:

1. Н. Lund, Cathodic Reduction of Nitro and Related Compounds in Organic Electrochemistry, New York, **2001**, pp. 783-794.
2. V.N.Leibzon, L.V.Mikhalchenko, M.Yu.Leonova, V.P.Gulytai, Electrochemical Reduction of Aromatic Polynitrocompounds, Abstracts of the Electro-chemical Society 197-th Meeting, Toronto, May 14-18, 2000, Vol.2000-1, Abstract №1069.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЕН-ТИП РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ ПСЕВДОЦИКЛИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ ПОЛИВАЛЕНТНОГО ИОДА (III) НА ОСНОВЕ АРИЛБОРОНОВЫХ КИСЛОТ В ПРИСУТСТВИИ ВОДЫ

К. М. Изосимова, И.А. Миронова, А. Йошимура, П.С. Постников, В.В. Жданкин, М.С. Юсубов

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050 Томск, ул. Ленина, 30. E-mail: ikriskennedy@gmail.com*

Арины принимают участие во множестве важных химических реакций. Это крайне нестабильные интермедиаты, которые могут образовываться из разных прекурсоров. Одними из таких являются бензиодоксборолы, которые, в отличие от классических прекурсоров аринов, образуют арины в мягких условиях. [1, 2] Синтез новых прекурсоров аринов, которые могли бы активироваться при комнатной температуре, является важной и сложной задачей.

В ходе исследования были получены псевдоциклические реагенты поливалентного иода (III) (R=H, F) (схема 1):

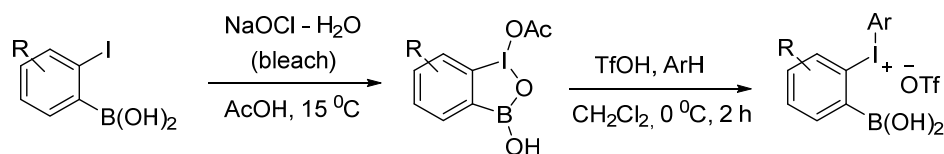


Схема 1 – Получение псевдоциклических реагентов поливалентного иода (III)

В ходе исследования была изучена реакционная способность (2-бороно-3-фторфенил)(фенил)идоний трифторметансульфоната в Ен-тип реакциях в присутствии воды при комнатной температуре (схема 2):

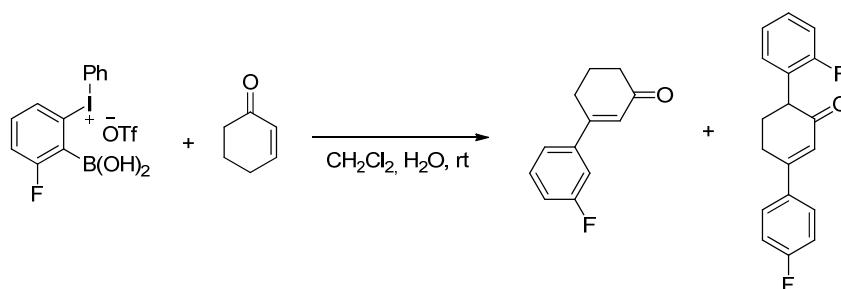


Схема 2 – Получение 3'-фтор-2,3,4,5-тетрагидро-1,1'-бифенил

Показано, что, увеличивая эквивалентное количество непрелдельного соединения по отношению к арилбензиодоксборолу, преимущественно происходит моно-ен-присоединение.

Список литературы:

1. Yoshimura, A. et al. // *Inorg.Chem.* **2011**, 50, 11263-116742;
2. Yoshimura, A. et al. // *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 16738-16742.

α-НАФТИЛАМИН КАК СУБСТРАТ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ДИЕНОВОЙ КОМПОНЕНТЫ РЕАКЦИИ ДИЛЬСА-АЛЬДЕРА

Е.К. Илюшкина¹, А.З. Тайярлы¹, Я.В. Веремейчик¹, В.В. Племенков²

¹Балтийский федеральный университет имени И. Канта

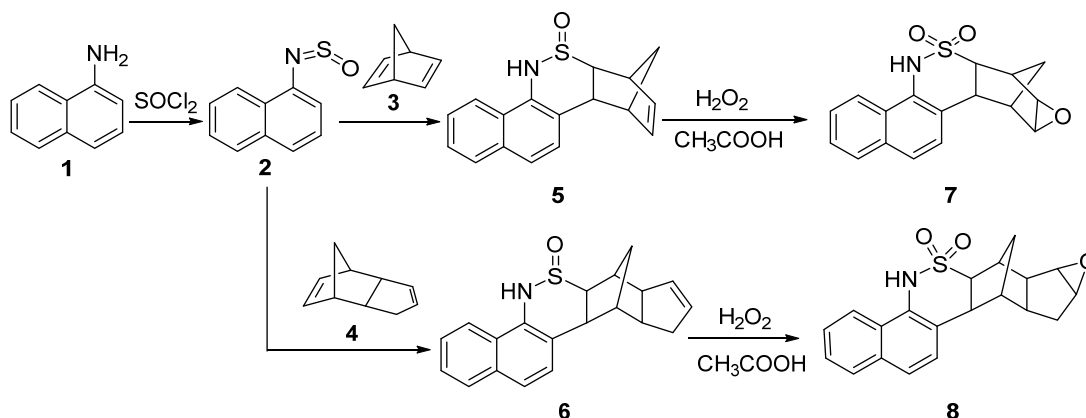
236016 Калининград, ул. А. Невского 14. E-mail: ilyushkinaelenak@gmail.com

²Казанский (Приволжский) федеральный университет

420008 Казань, ул. Кремлевская 18

Сульфонамидные препараты последнего поколения обладают достаточно широким спектром фармакологической активности. Они используются при лечении онкологических, ВИЧ-заболеваний, диабета, тромбофилии, деменции и др. Следовательно, синтез новых соединений данного класса остается в центре внимания.

В качестве исходного субстрата для формирования сульфонамидной функции нами предлагается α-нафтиламин (1).



Реакцией Дильса-Альдера между тионилпроизводным нафтиламина и напряженными бициклическими структурами: норборнадиеном (3) и бициклопентадиеном (4) с последующим окислением, формируется сульфонамидная функция, входящая в состав орто-тиазинового гетероцикла. Получаемый на первой стадии α-тионилнафтиламин (2) проявил себя как эффективный диен в реакции Дильса-Альдера с напряженными бициклами. Последующая стадия окисления полученных аддуктов (5, 6) одновременно с формированием сульфонамидной функции приводит образованию еще одного фармакофорного фрагмента – оксиранового (7, 8). Наличие нескольких функциональных групп открывает широкие перспективы для дальнейшей химической модификации данных соединений с последующими фармакологическими исследованиями.

Структура соединений 5-8 подтверждена данными ИК-спектроскопии и спектроскопии ЯМР.

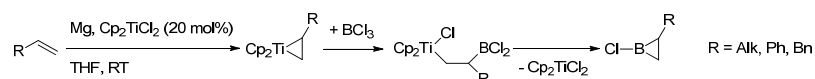
DFT ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ТРАНСМЕТАЛИРОВАНИЯ ТИТАНАЦЕНЦИКЛОПРОПАНОВЫХ ИНТЕРМЕДИАТОВ С ПОМОЩЬЮ ГАЛОГЕНИДОВ И АЛКИЛ(АРИЛ)ГАЛОГЕНИДОВ БОРА

Д. Н. Исламов, С. М. Идрисова, Т. В. Тюмкина

Институт нефтехимии и катализа РАН

450075 Уфа, просп. Октября 141. E-mail: islamov19@gmail.com

Недавно впервые синтезированы труднодоступные 1,2-дизамещенные борираны титан катализируемой реакцией циклоборирования α -олефинов с помощью галогенидов бора [1]. Механистические аспекты механизма данной реакции изучались на примере взаимодействия титанаценциклопропана с хлоридом бора - ключевой стадии замены атома металла каталитически активного комплекса на атом неметалла [2]. С целью разработки стратегии синтеза практически важных бориранов [3] в данной работе расширен круг изучаемых переметаллирующих реагентов и исходных олефинов.



В результате проведено квантовохимическое моделирование серии обозначенных реакций с участием BF_3 , BBr_3 , EtBCl_2 , PhBCl_2 , BnBCl_2 и циклогексена наряду с пропеном с использованием программы *Природа 9.0* (PBE/3 ζ) [4]. Термодинамически возможный маршрут трансметаллирования включает стадию разрыва трёхчленного металлацикла, которая определяется электрофильностью реагента. Термодинамические и активационные параметры последующего внутримолекулярного межлигандного обмена в 1,2-дизамещенном титан и бор-содержащем интермедиате определяются природой и радиусом лигандов. Установлено, что переметаллирование этилтитанаценциклопропана с помощью AlCl_3 и GaCl_3 при комнатной температуре невозможно вследствие эндотермичности реакций и высоких активационных барьеров. Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-33-00553 мол_а.

Список литературы:

1. Хусаинова, Л.И.; Хафизова, Л.О.; Тюмкина, Т.В.; Джемилев, У.М. *ЖОХ* **2016**, 86, 6, 1046.
2. Тюмкина, Т.В.; Хафизова, Л.О.; Идрисова, С.М.; Хусаинова, Л.И.; Халилов, Л.М.; Джемилев, У.М. *Кинетика и катализ* **2017**, 58, 5, 560.
3. Braunschweig, H.; Damme, A.; Dewhurst, R.D.; Ghosh, S.; Kramer, T.; Pfaffinger, B.; Radacki, K.; Vargas, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 1903.
4. Laikov, D.N. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 281, 151.

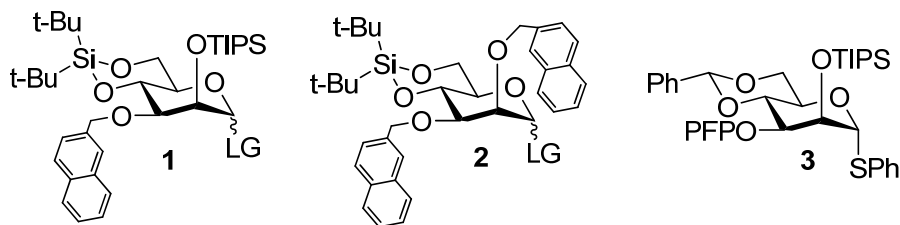
НОВЫЕ ГЛИКОЗИЛ-ДОНОРЫ ДЛЯ β - МАННОЗИЛИРОВАНИЯ

М.Ю. Карпенко, П.И. Аброна, Н.Н. Мальшева, А.И. Зинин, Л.О. Кононов

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

1,2-*цис*-Гликозиды широко представлены в природе и являются важными компонентами разнообразных биологически значимых природных продуктов включая углеводные цепи гликопротеинов и гликолипидов. В отличие от 1,2-*транс*-гликозидов, синтез которых легко осуществим за счет эффекта соучастия ацильного заместителя при О-2, получение 1,2-*цис*-гликозидов является более трудной задачей.



Leaving group (LG) = SPh, OCN(Ph)CF₃, TIPS = (*i*-Pr)₃Si, PFP = C₂F₅CO.

В рамках данного исследования синтезированы новые маннозил-доноры (**1-3**), содержащие при О-2 триизопропилсилильную (TIPS) или нафтилметильную группу. При дизайне гликозил-доноров с *манно*-конфигурацией использован стереоконтролирующий эффект 4,6-*O*-силиленовой или 4,6-*O*-бензилиденовой защитных групп, которые способствуют β -маннозилированию [1]. Наряду с этими циклическими группами, фиксирующими конформацию гликозил-катиона, в 3-е положение маннозил-доноров введены неспособные к соучастию электронодонорная О-нафтилметильная или электроноакцепторная О-пентафторпропионильная (PFP) группа. Гликозилирующая способность полученных соединений исследована в реакциях β -маннозилирования как при промотировании NIS/TfOH, так и в условиях преактивации.

Список литературы:

1. M. Neuckendorff, P. S. Bols, C. B. Barry, T. G. Frihed, C. M. Pedersen, M. Bols, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 13283.

ПОЛУЧЕНИЕ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНОГО УДОБРЕНИЯ НА ОСНОВЕ ГИДРОЛИЗАТА КЕРАТИНА

К.О.Каршева, Р. О. Резниченко

ИТМО

Санкт-Петербург, пр. Кронверкский, д. 49, Университет ИТМО

E-mail: karsheva.888@mail.ru

В работе одновременно исследовались перьевые отходы (β -кератин) и отходы шерсти (α -кератин), полученные в процессе обезволаживания шкур в технологии обработки кожевенного сырья и первичной обработки шерсти. Образцы отходов подвергали частичному щелочному гидролизу водным раствором КОН. Целью гидролиза явилась необходимость перевода кератина в водорастворимую форму, сохраняя при этом его полимерную структуру. Степень гидролитической деградации кератина регулировали путем варьирования концентрации гидролизующего агента, его количества, а также температуры и длительности процесса гидролиза. Поскольку полученный гидролизат имел сильно щелочную реакцию, то его подвергали нейтрализации. Здесь также возможны варианты применительно к конкретным кислотно-основным свойствам обрабатываемой почвы: глубину нейтрализации можно производить до необходимого значения рН. Перспективным является использование для этой цели фосфорной кислоты, так как при этом гидролизат приобретает качества комплексного удобрения.

Сравнение структурообразующих свойств щелочного гидролизата кератина с синтетическими коммерчески доступными водорастворимыми структурообразователями К-4, К-10 и ПАА, взятыми в рекомендуемых концентрациях [3], показывают достаточно высокую структурообразующую способность продукта в сравнении с синтетическими аналогами (таблица 1)

Таблица 1. Сравнение структурообразующей способности синтетических структурообразователей и щелочного гидролизата кератина

Доля водопрочных агрегатов (% масс)			
К-4	К-10	ПАА	Щелочной гидролизат кератина
67.3	67.8	57.3	66.1

Результаты исследования имеют практическую значимость, а также могут быть рекомендованы к использованию для повышения плодородия почв сельскохозяйственного назначения.

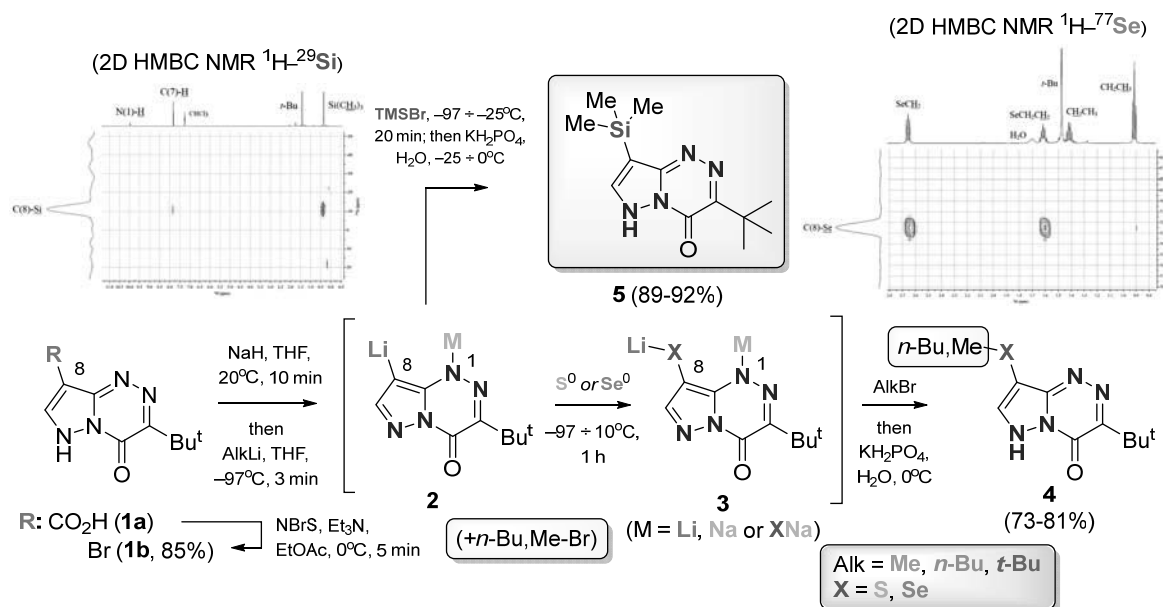
СИНТЕЗ И ЯМР-СПЕКТРОСКОПИЯ НОВЫХ С(8)-СЕЛАНИЛ- И СИЛИЛ-ЗАМЕЩЕННЫХ ПИРАЗОЛО[5,1-с][1,2,4]ТРИАЗИНОВ

Д.С. Колтун, С.М. Иванов

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Поиск методов синтеза новых соединений на основе триазинов и изучение их химических свойств являются важной задачей современной органической химии. В продолжение наших работ по реакциям металлизированных азолотриазинов, впервые были синтезированы 8-халькогено- и кремнийзамещённые 4-оксопирозоло[5,1-с][1,2,4]триазины [1].



Нами обнаружено, что 8-литозамещённые пирозолотриазины **2** легко вступают в реакцию с триметилсиллбромидом, а также элементарными серой и селеном. С хорошими выходами выделены 8-алкилхалькогениды **4** либо кремнийорганическое производное **5**, соответственно. Доказательством присоединения халькогенов и кремния к молекуле пирозолотриазина служат спектры 2D HMBC ЯМР ^1H - ^{77}Se , ^{29}Si , которые показали ожидаемые кросс-пики.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 18-33-00019 мол_а.

Список литературы:

1. Ivanov, S.M.; Koltun, D.S.; Fakhrutdinov, A.N.; Semenov, V.V., Shestopalov, A.M. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, submitted.

ХЕМОСЕНСОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФТАЛОДИНИТРИЛОВ

Е.А. Кострова

*Ивановский государственный химико-технологический университет
153000 Иваново, Шереметевский просп. 7. E-mail: kostrova.kote@mail.ru*

4-[(E)-(4'-гидроксифенил)дiazенил]фталонитрил **1** и 4-[(Z)-(2-гидрокси-1-нафтил)дiazенил]фталонитрил **2** были получены согласно методикам [1, 2]. Полученные соединения охарактеризованы методами ЭСП, ИК- и ¹H ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии и данными элементного анализа.

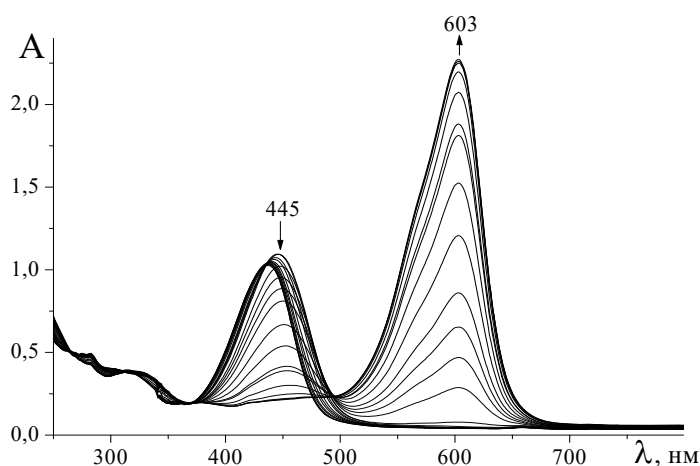
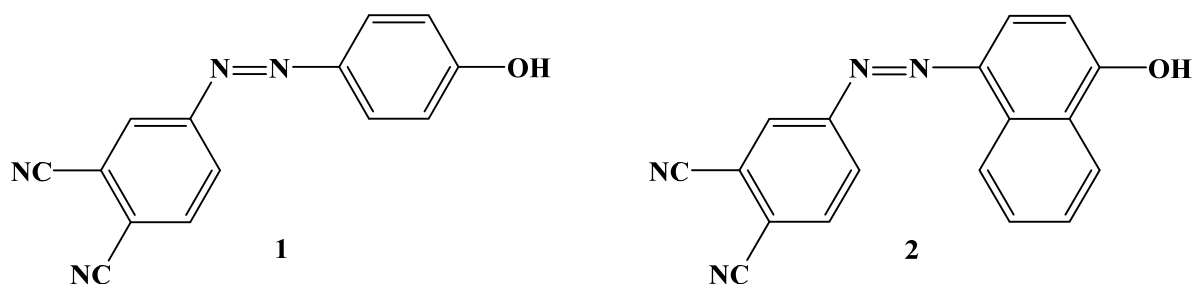


Рис. Изменение ЭСП фталодинитрила **2** в процессе кислотно-основного взаимодействия в среде $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{KOH}_{(\text{спирт.})}$

При добавлении спиртового раствора KOH к раствору фталодинитрилов в дихлорметане наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения, соответствующей нейтральной форме фталодинитрила и рост новой полосы поглощения, смещенной на 100-150 нм более батохромно.

Данные спектральные изменения можно объяснить депротонированием гидроксильных OH-групп.

Список литературы:

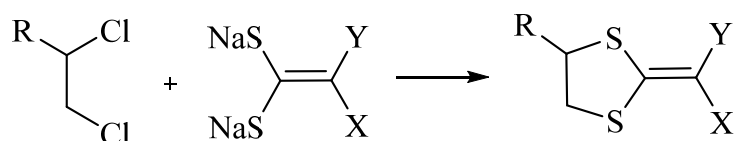
1. Т.В. Тихомирова, О.М. Груздева, Г.П. Шапошников. *Журнал общей химии*. **2015**, 85(12), 2049-2056.
2. Т.В. Тихомирова, С.А. Знойко, Г.П. Шапошников. *Журнал общей химии*. **2018**, 88(6), 984-991.

ПОЛУЧЕНИЕ 2-(1,3-ДИТИОЛАН-2-ИЛИДЕН)-2-НИТРОАЦЕТОНИТРИЛОВ

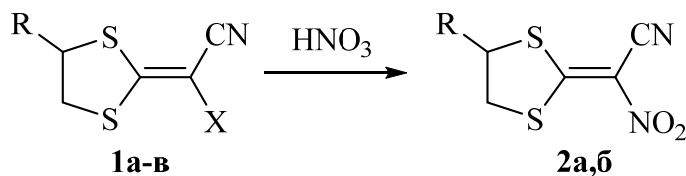
К.В. Липин

*Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова
428015 Чебоксары, Московский просп. 15. E-mail: lipinkost@mail.ru*

Ранее был опубликован ряд способов получения 2-илиден-1,3-дитиолонов, заключающийся во взаимодействии 2,2-дизамещенных этен-1,1-бистиолатов натрия с 1,2-дихлоралканами [1] и описан одnoreакторный метод их синтеза [2].



При изучении реакционной способности 2-илиден-1,3-дитиолонов было обнаружено, что данные гетероциклы устойчивы к действию кислот. Так, кипячение в концентрированной соляной кислоте не приводит к взаимодействию даже в случае наличия в структуре легкогидролизуемой карбоксамидной группы ($\text{X}=\text{CONH}_2$). Дальнейшие исследования показали, что при замене соляной кислоты на азотную наблюдается образование 2-(1,3-дитиолан-2-илиден)-2-нитроацетонитрилов.



1а-в
 $\text{R}=\text{H}, \text{X}=\text{CN}$ (а);
 $\text{R}=\text{H}, \text{X}=\text{CONH}_2$ (б);
 $\text{R}=\text{CH}_3, \text{X}=\text{CONH}_2$ (в)

2а,б
 $\text{R}=\text{H}$ (а);
 $\text{R}=\text{CH}_3$ (б)

Структура синтезированных соединений подтверждена методами ИК, ЯМР ^1H , ^{13}C спектроскопии и масс-спектрометрии. По данным ЯМР методов в случае 2-(4-метил-1,3-дитиолан-2-илиден)-2-нитроацетонитрила **2б** происходит образование смеси E- и Z-изомеров, в соотношении 1:1.

Исследование проведено в рамках гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых МК-5518.2018.3

Список литературы:

1. Липин К.В., Ершов О.В., Беликов М.Ю., Федосеев С.В. *ЖОрХ*. **2017**, 53, 148
2. Липин К.В., Ершов О.В., Беликов М.Ю., Федосеев С.В. *ЖОрХ*. **2019**, 55, 314.

РЕЦИКЛИЗАЦИЯ ИЗОКСАЗОЛИН-N-ОКСИДОВ В 3,4-ДИАРИЛ-ИЗОКСАЗОЛ-5-КАРБОКСАМИДЫ И 5-ГИДРОКСИ-3,4-ДИАРИЛ-6Н-1,2-ОКСАЗИН-6-ОНЫ

А.С. Максименко¹, В.П. Кислый¹, Я.В. Зубавичус², В.В. Семенов¹

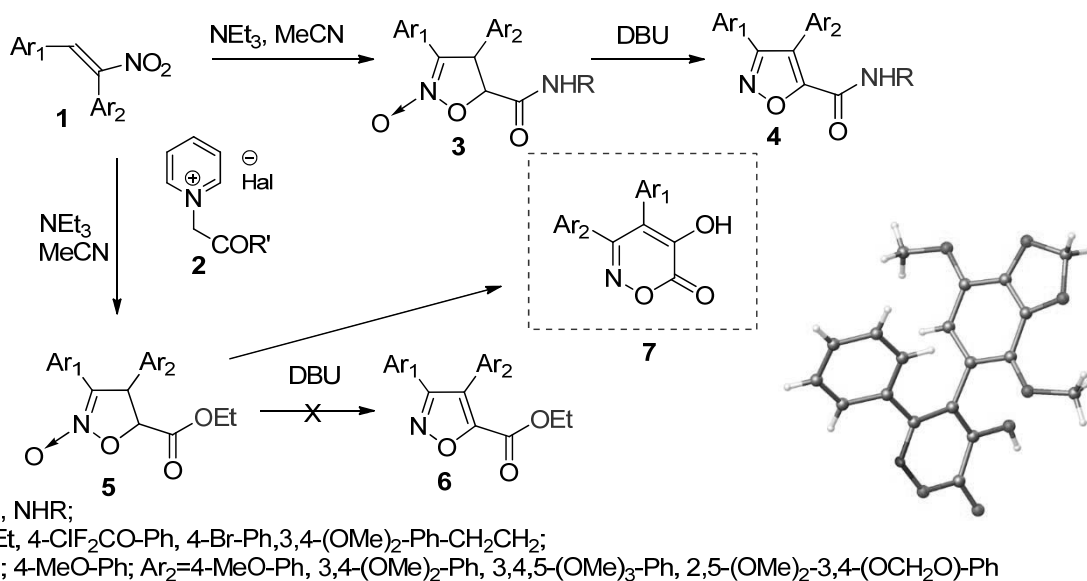
¹Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

²НИЦ Курчатовский институт 123182 Москва, пл. Академика Курчатова, д.1

Некоторые орто-диарил-замещенные изоксазол-3-карбоксамиды проявляют активность в отношении белка теплового шока 90 (HSP90), который стандартно экспрессируется при онкогенных процессах, благодаря чему представляет собой перспективную мишень в терапии рака [1,2].

В данной работе изоксазолин-N-оксиды **3** и **5** были получены конденсацией нитростильбенов **1** и соответствующих пиридиниевых солей **2** с выходами 30-60%. 3,4-диарилизооксазоло-5-карбоксамиды **4** были получены с высокими выходами рециклизацией изоксазолин-N-оксида **3** в основных условиях. Рециклизация изоксазолин-N-оксида **5** неожиданно приводила к оксазину **7**, а этил изоксазол-5-карбоксилат **6** не был получен в данной реакции. Структура оксазина **7** установлена методом рентгеноструктурного анализа.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 18-13-00044.

Список литературы:

- <https://www.rcsb.org/structure/2VCJ>
- Mashaghi, A.; Kramer, G.; Lamb, D.C.; Mayer, M.P.; Tans, S.J. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 660–676

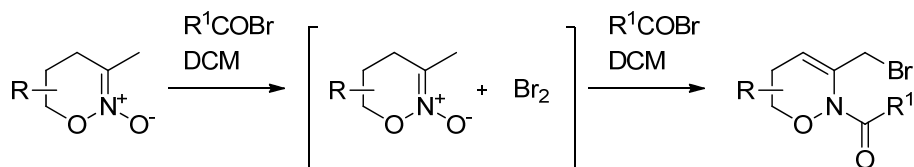
РЕДОКС ПРЕВРАЩЕНИЯ НИТРОНАТОВ В УСЛОВИЯХ АЦИЛИРОВАНИЯ

Р.С. Малыхин А.Ю. Сухоруков С.И. Голованов С.Л. Иоффе

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Среди производных алифатических нитросоединений нитронаты (О-эфиры нитроновых кислот) занимают особое место, являясь удобными полупродуктами в синтезе стереохимически сложных соединений [1]. Недавно в нашей лаборатории был предложен новый способ оксигенирования α -положения нитронатов в условиях ацилирования [2]. В этой работе было обнаружено новое направление ацилирования нитронатов, приводящее к введению брома в α -положение.



Показано, что при взаимодействии шестичленных циклических нитронатов с ацилбромидами происходит окислительно-восстановительная реакция, приводящая к деоксигенированию *N*-оксида и выделению Br_2 , который броморирует α -положение. Череда последующих тандемных превращений приводит к образованию *N*-ацил-3-бромметил-5,6-дигидро-1,2-оксазинов с выходами от умеренных до хороших. Механизм реакции подтвержден данными *in situ* ИК-мониторинга, выделением ключевых интермедиатов, перехватом Br_2 и его прямым наблюдением методом УФ-Вид спектроскопии.

Обнаруженная реакция может служить в качестве нового метода для C-H функционализации производных алифатических нитросоединений, а получаемые бромпроизводные могут быть использованы для синтеза различных биологически активных молекул (например, производных неприродных аминокислот).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 17-13-01411).

Список литературы:

1. Recent advances in the synthesis and chemistry of nitronates / A. A. Tabolin, A. Y. Sukhorukov, S. L. Ioffe, A. D. Dilman // *SYNTHESIS-STUTTGART*. — 2017. — Vol. 49, no. 15. — P. 3255–3268.
2. Acylation of Nitronates: [3,3]-Sigmatropic Rearrangement of *in Situ* Generated *N*-Acyloxy,*N*-oxyenamines Aleksandr O. Kokuev, Yulia A. Antonova, Valentin S. Dorokhov, Ivan S. Golovanov, Yulia V. Nelyubina, Andrey A. Tabolin, Alexey Yu. Sukhorukov, and Sema L. Ioffe *The Journal of Organic Chemistry* 2018 83 (18), 11057-11066.

ДОБАВКИ К НАНОРАЗМЕРНЫМ FE-СОДЕРЖАЩИМ СУСПЕНЗИЯМ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША, ПОДАВЛЯЮЩИЕ ОБРАЗОВАНИЕ CO₂

С. И. Норко^{1,2}, О.С. Дементьева¹, М.В. Куликова¹

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 29.

²МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Ленинские горы, д. 1.

E-mail: semen1210@mail.ru

Синтез Фишера-Тропша – процесс каталитического превращения монооксида углерода и водорода в углеводороды. Диоксид углерода является наиболее значимым побочным продуктом реакции, понизить селективность образования которого важно с точки зрения экономических и экологических причин. Типичными катализаторами процесса являются Со или Fe-содержащие системы. В данной работе исследовалась модификация Fe-содержащих каталитических систем, представляющих собой устойчивую дисперсию наноразмерных частиц в среде парафина. На основе литературных данных в качестве промоторов были выбраны углеродсодержащие и Mg-содержащие модифицирующие добавки.

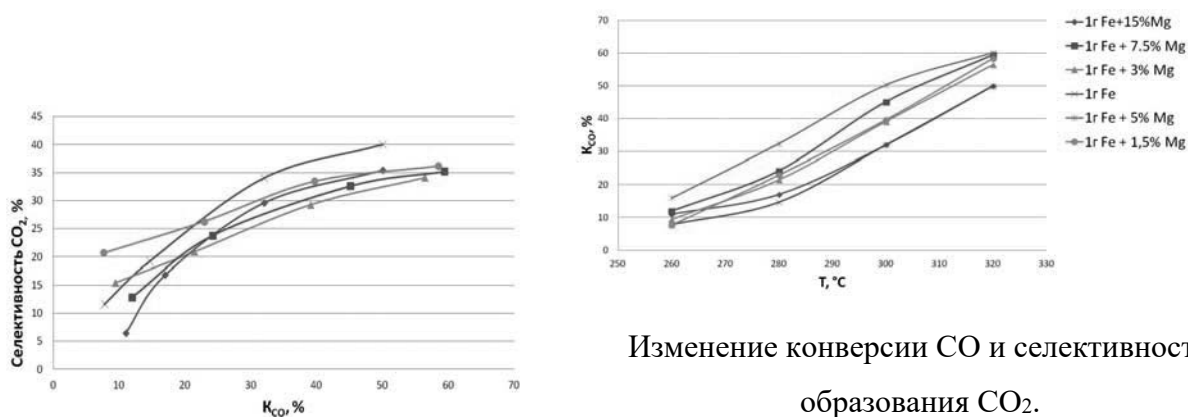


Рис.1.

Изменение конверсии СО и селективности
образования CO₂.

В ходе работы синтезированы каталитические системы с углеродсодержащими добавками (7.5-35% mass) и добавками Mg (3-15% mass). Каталитические свойства этих систем были изучены в трехфазном сларри-реакторе, после предварительной активации СО в течение 12 часов. Состав исходного сырья и продуктов реакции проанализированы хроматографическим методом, на основании чего представлены зависимости параметров процесса от количества промотора (рис.1). Размеры частиц определены методом ДРС, а фазовый состав изучен при помощи РФА.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 33

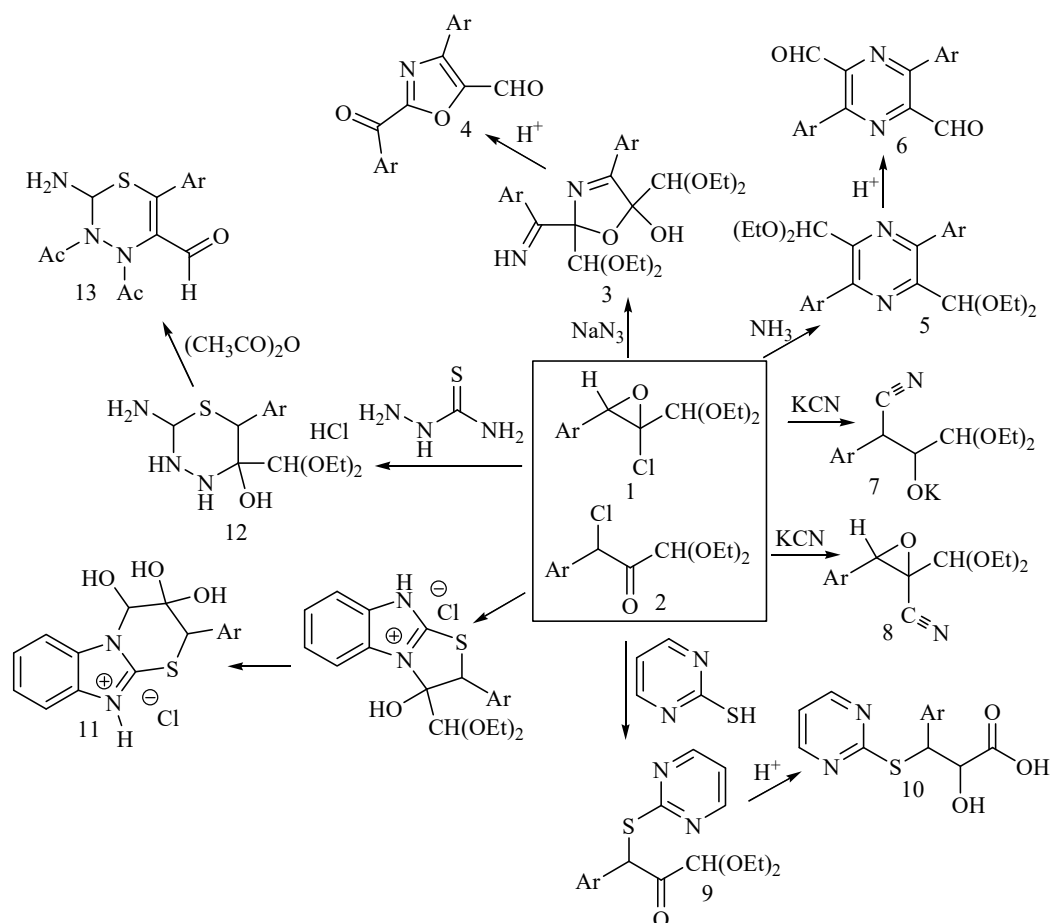
АЦЕТАЛЬСОДЕРЖАЩИЕ α -ХЛОРОКСИРАНЫ В СИНТЕЗЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.

Писцов Ф.М., Камалова Э.М., Лаврова О. М., Капралова Т.С., Гусейнов Ф.И.

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

420015, г. Казань, К. Маркса, д. 68 mihail.p.f@mail.ru

Ацетали (1,2), имеющие три потенциальных электрофильных центров, в реакциях с нуклеофилами оказались перспективными исходными реагентами для конструирования гетероциклических и бициклических систем [1]. В представленной работе нами показаны результаты исследований реакций хлороксиранов (1) и продуктов их изомеризации-хлоркетонов (2) с ранее неизученными нуклеофильными реагентами, приводящие к синтезу функциональноразмещенных гетероциклических соединений (3-13).



Реакцией ацеталей (1,2) с моно и полифункциональными нуклеофильными реагентами разработаны удобные препаративные методы получения по другому способу труднодоступных гетероциклических карбальдегидов.

Список литературы:

- Guseinov, F.; Pistsov, M.; Movsumzade, E.; Kustov, L.; Tafeenko, V.; Chernyshev, V.; Gurbanov, A.; Mahmudov, K.; Pombeiro, A. *Crystals*, **2017**, 11, 327.

ГИДРИРОВАНИЕ CO₂ НА ПРОМОТИРОВАННЫХ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Я. А. Покусаева, В. И. Богдан

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Каталитическое гидрирование диоксида углерода можно использовать для получения ценных соединений: монооксида углерода, углеводородов и спиртов [1]. Продукты гидрирования можно использовать в качестве компонентов топлив или сырья для последующего химического синтеза. Для гидрирования CO₂ были выбраны катализаторы на основе железа. Железные системы активны в синтезе углеводородов из синтез-газа (синтез Фишера-Тропша) и в гидрировании CO₂. Распределение продуктов в синтезе углеводородов из CO и CO₂ имеет существенные отличия [2].

В работе проведено сравнительное исследование катализаторов Fe/C, Fe-K/C и Fe-CuK/C в гидрировании диоксида углерода при температурах 300-400 °С и давлении 1-85 атм. Носителем служил углеродный материал Сибунит. Каталитические эксперименты проводили в установке проточного типа, продукты анализировали методом газовой хроматографии.

Исследовано влияние температуры и давления на работу катализаторов. При повышении давления увеличивается конверсия диоксида углерода и селективность образования углеводородов. Распределение углеводородов в продуктах реакции подчиняется закону Андерсона-Шульца-Флори с небольшим отклонением в количестве C₂. Промотирование играет значительную роль в распределении продуктов реакции (таблица 1). Добавление калия приводит к росту содержания фракции C₅₊ и олефинов в продуктах реакции, увеличению фактора роста цепи α .

Таблица 1 - Результаты гидрирования диоксида углерода при 350 °С и 70 атм, соотношение H₂:CO₂ = 2:1

Катализатор	K CO ₂ , %	S CO, %	S CH ₄ , %	S C ₂ -C ₄ , %	S C ₅₊ , %	α
20%Fe/C	33	28	38	29	5	0,39
20%Fe1%K/C	30	17	27	36	20	0,48

Список литературы:

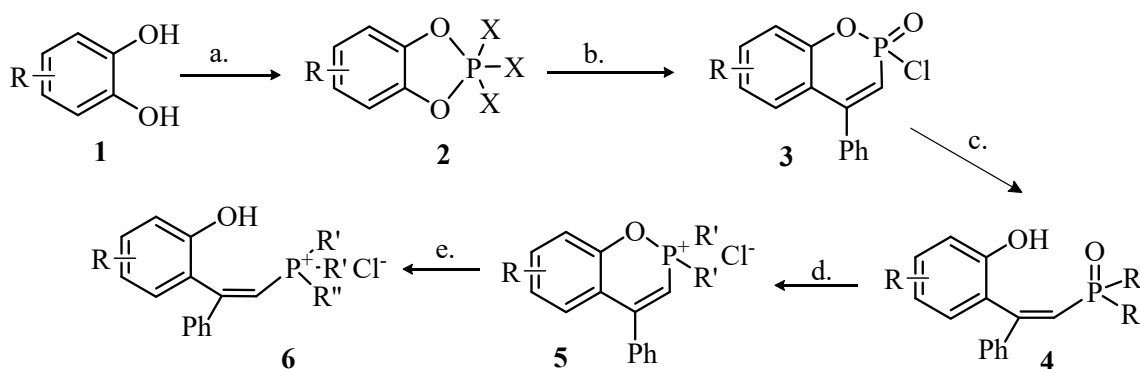
1. Wang, W.; Wang, S.; Ma, X. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3703
2. Visconti, C.; Martinelli, M.; Falbo, L.; Fratolocchi, L.; Lietti, L. *Cat. Today*, **2016**, *277*, 161

СИНТЕЗ ФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ ЗАМЕЩЁННЫЕ ФЕНОЛЬНЫЕ ФРАГМЕНТЫ

Терехова Н.В.¹, Татаринов Д.А.¹, Миронов В.Ф.¹

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, 420088 Казань, ул. Акад. Арбузова, 8; e-mail: nataliia.terek@gmail.com

В данной работе представлен синтез ряда 2-гидроксиарилфенилэтинил фосфониевых солей (6) исходя из катехолов (1). Фосфолы (2) получали реакцией с PCl_5 или последовательной обработкой PBr_3 затем Br_2 . Дальнейшая реакция соединений (2) с фенилацетиленом приводит к оксафосфоринам (3) [1, 2]. Цикл фосфоринов (3) раскрывается под действием двух эквивалентов реактива Гриньяра с образованием фосфиноксидов (4) [3], циклизация которых под действием тионилхлорида проходит с образованием квазифосфониевых соединений (5), атом фосфора в которых открыт для нуклеофильной атаки и при обработке магнийорганическими реагентами и последующем гидролизе позволяет получать фосфониевые соли (6) [4] в широком структурном разнообразии.



a. $\text{PCl}_5/\text{PBr}_3$, Br_2 ; b. $\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$; c. 2 eq. $\text{R}^{\prime\prime}\text{MgX}$; d. SOCl_2 ; e. 1. $\text{R}^{\prime\prime}\text{MgX}$; 2. H_2O , HCl ;

$\text{R} = \text{H}$ (1,2), t-Bu (1-6), Cl (3-6); $\text{X} = \text{Cl}$, Br; R^{\prime} , $\text{R}^{\prime\prime} = \text{Ar}$, Alk;

Список литературы:

1. Миронов В.Ф., Коновалов А.И., Литвинов И.А., Губайдуллин А.Т., Петров Р.Р., Штырлина А.А., Зябликова Т.А., Мусин Р.З., Азанчеев Н.М., Ильясов А.В. *ЖОХ*, **1998**, 68, 9, 1482.
2. Миронов В.Ф., Немтарев А.В., Вараксина Е.Н., Штырлина А.А., Гибадуллина А.Т., Литвинов И.А., Добрынин А.Б. *ЖОрХ*, **2014**, 50, 6, 880.
3. Миронов В.Ф., Татаринов Д.А., Вараксина Е.Н., Баронова Т.А., Загидуллина И.Я., Мустафина А.Р. Патент РФ, **2008**, № 2329271
4. Tatarinov D.A., Kuznetsov D.M., Voloshina A.D., Lyubina A.P., Strobykina A.S., Mukhitova F.K., Polyancev F.M., Mironov V.F. *Tetrahedron*, **2016**, 72, 84935.

РЕАКЦИИ Р-Н ФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ С ЦИКЛИЧЕСКИМИ МОНОТЕРПЕНОИДАМИ

М. Э. Шемахина^{1,2}, А. В. Немтарев^{1,2}, Н. Р. Хасиятуллина², В. Ф. Мионов^{1,2}

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет

420088 Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18.

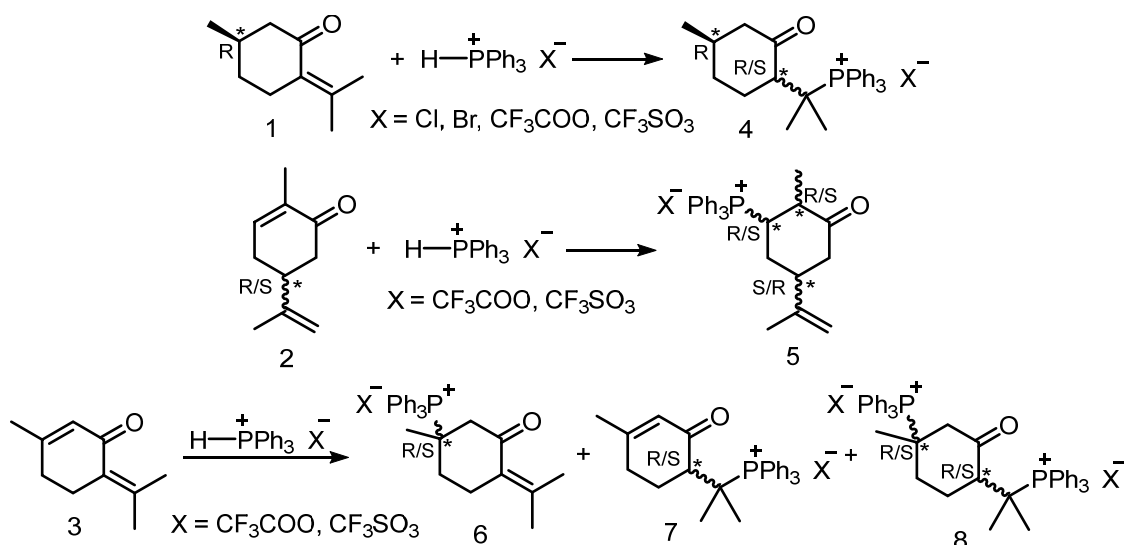
²Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН

420008 Россия, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8.

E-mail: masha-shem@mail.ru

Фосфорилированные производные циклических терпеноидов привлекают особое внимание благодаря своим практически значимым свойствам. В частности, четвертичные фосфониевые соли проявляют антибактериальную, антимикробную, противогрибковую и противоопухолевую активность.

В данной работе изучена реакционная способность циклических монотерпеноидов *para*-ментанового ряда, на примере пулегона (1), карвона (2) и пиперитенона (3), в отношении Р-Н фосфониевых солей – галогенидов, трифторацетата и трифторметансульфоната трифенилфосфония.



Исследования показали, что пулегон (1), карвон (2) и пиперитенон (3) достаточно легко в мягких условиях вступают в реакцию с Р-Н фосфониевыми солями, образуя четвертичные γ -кетоалкилфосфониевые соли. При этом во всех случаях реакция протекает с преимущественным образованием одного стереоизомера.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№18-33-00224), а также за счет средств субсидии, выделенной КФУ для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (4.5151.2017/6.7).

НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ АУРОНОВ НА ОСНОВЕ МЕТИЛФЛОРОГЛЮЦИНА: СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

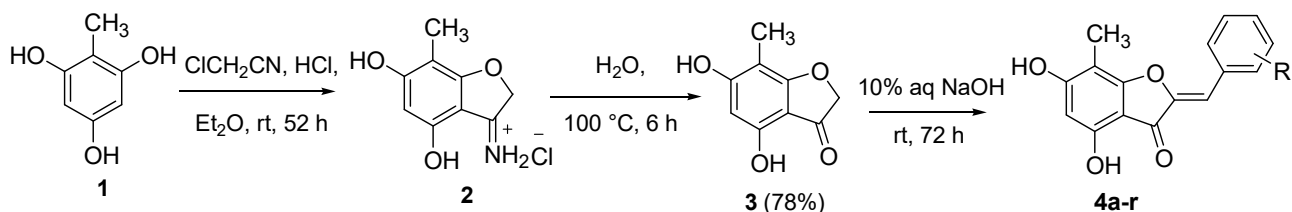
Д.А. Шубин, Н.А. Титова, Д.Н. Кузнецов

ФГБОУ ВО "Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина"

117997 Москва, ул. Садовническая, д. 33, стр.1. E-mail: occd@mail.ru

Развивая исследования по изучению химического потенциала 2,4,6-тригидрокситолуола (метилфлороглюцин) **1**, ставшего после разработки метода его получения из 2,4,6-тринитротолуола доступным реагентом в органическом синтезе, мы провели цикл исследований по получению на его основе ряда производных 2-бензилиденбензофуран-3(2H)-онов (ауроны). Ауроны являются малоизученными вторичными метаболитами природных соединений относящиеся к семейству флавоноидов, обладающие широким спектром биологической активности.

Синтез целевых ауронов осуществляли в две стадии. На первой стадии ацилирование 2,4,6-тригидрокситолуола **1** хлорацетонитрилом в присутствии безводного хлорида цинка в кислой среде при комнатной температуре протекает региоселективно с образованием 4,6-дигидрокси-7-метилбензофуран-3(2H)-она **3** через стадию образования циклического кетимина **2**. Катализируемая на второй стадии основанием конденсация **3** с рядом замещенных бензальдегидов приводит к получению ключевых ауронов **4a-r**.



4a R = H (89%); **4b** R = 4-OH (81%); **4c** R = 2-OH (83%); **4d** R = 3,4-OH (73%); **4e** R = 4-OH,3-OCH₃ (65%); **4f** R = 3-NO₂ (79%); **4g** R = 4-CH₃ (61%); **4h** R = 2-Br (77%); **4i** R = 4-Br (76%); **4j** R = 4-Cl (70%); **4k** R = 4-F (68%); **4l** R = 2-OH, 6-Br (63%); **4m** R = 2-OH,5-Br (63%); **4n** R = 4-N(CH₃)₂ (66%); **4o** R = 4-COOH (66%); **4p** R = 4-COOCH₃ (71%); **4q** R = 4-N(CH₂)₅ (60%); **4r** R = 4-CF₃ (61%)

Структуры всех синтезированных неописанных ранее 20 соединений охарактеризованы данными спектроскопии ЯМР (включая измерение ЯЭО), УФ-vis – спектроскопии, масс-спектрометрии.

Следует отметить, что полученное соединение **4e** является полным синтетическим аналогом природного 7-метилауреусидина, выделяемого в настоящее время колоночной хроматографией из экстракта осоки головчатой *Cyperus capitatus*.

В докладе обсуждаются результаты испытаний полученных соединений на антиоксидантную, противомикробную и фунгицидную активность.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ БИМЕДИЦИНСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ПЛАТФОРМЕ ПИЛЛАР[5]АРЕНА

Д. Н. Шурпик, Д. А. Севастьянов, Ю. И. Александрова, О. А. Мостовая, К. А. Петров, П. В. Зеленихин, И. И. Стойков.

Казанский (Приволжский) федеральный университет 420008 Казань, ул. Кремлевская, д.18.

E-mail: dnshurpik@mail.ru

Макроциклические рецепторы на основе пиллар[5]аренов – представителей нового класса парациклофанов, интересны для создания макроциклических «контейнеров» под терапевтические агенты. Установление закономерностей «структура-свойство» для подобных макроциклических систем позволит достичь высокой селективности связывания лекарственных препаратов путём изменения структуры и заряда «контейнера». Конечной целью является создание универсальной системы целевой доставки терапевтических агентов на основе водорастворимых производных пиллар[5]арена.

В ходе проведенного исследования были синтезированы и охарактеризованы новые водорастворимые макроциклы – производные пиллар[5]арена, содержащие гидразидные фрагменты глицина, цвиттер-ионные сульфобетаиновые производные пиллар[5]арена, а также мультициклофаны на основе пиллар[5]арена и тиакаликс[4]арена. Для полученных соединений методами динамического светорассеяния (ДСР) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) была показана способность к самосборке в водных и органических растворах. Для производного, содержащего гидразидные фрагменты, в воде с помощью спектроскопии ЯМР было установлено наличие связывания противоопухолевого лекарственного препарата флоксоуридина. Методами ДСР и ПЭМ для пиллар[5]арена, содержащего сульфобетаиновые фрагменты, была показана способность к самосборке в монодисперсные сферические наночастицы различной морфологии в присутствии ионов Ag^+ в водных растворах.

Впервые в единой полимакроциклической структуре были пространственно предорганизованы и объединены с нетоксичным тиакаликс[4]ареновым ядром фрагменты пиллар[5]арена. Было изучено супрамолекулярное содействие синтезированных мультициклофанов окислительной полимеризации соли анилин/*n*-толуолсульфоновая кислота в водных растворах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (№18-73-00201).

ПОСТЕРНЫЕ

ДОКЛАДЫ

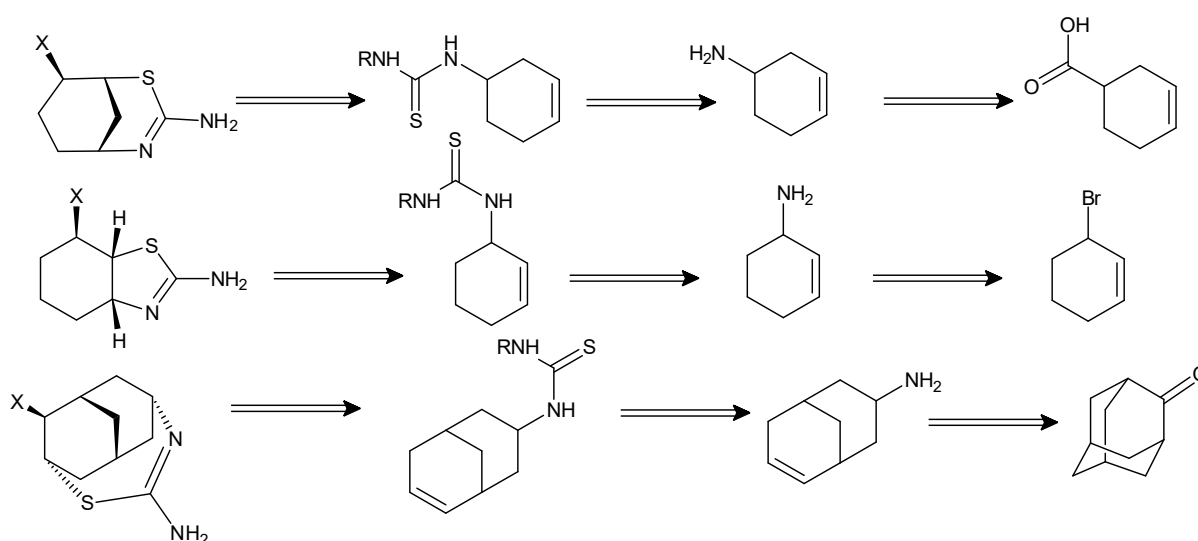
РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНОЙ МЕТОДИКИ СИНТЕЗА ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ ИЗОТИОМОЧЕВИН

А. А. Алексеев, Е. В. Нуриева, О.Н. Зефирова

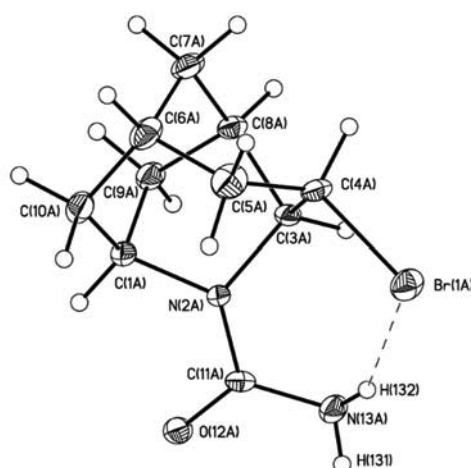
Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова

119991 Москва, Ленинские горы 1, стр.3. E-mail: Josef393@gmail.com

Данное исследование посвящено разработке и реализации эффективной препаративной схемы синтеза полициклических изотиомочевин с использованием в качестве ключевой стадии реакции циклизации тиомочевинного фрагмента по двойной связи с участием электрофильного реагента. Была предложена следующая ретросинтетическая схема:



Первые две синтетические схемы были реализованы ($X=H, Br, OH, I$) и оказались удобными в препаративном плане (позволившими существенно повысить выход целевых соединений по сравнению с описанными в литературе методиками). Трициклические производные изотиомочевин на основании разработанной синтетической стратегии получить не удалось. Однако, в ходе реализации третьей схемы было обнаружено интересное протекание реакции внутримолекулярной циклизации по атому азота с одновременным окислением серы и образованием каркасных производных мочевины, строение которых доказано методом рентгеноструктурного анализа.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 18-03-00524.

МУЛЬТИКОМПОНЕНТНЫЙ СИНТЕЗ 5-(ДИАЛКОКСИФОСФОРИЛ)- 2,4-ДИАМИНО-5H-ХРОМЕНО[2,3-В]ПИРИДИНОВ

Ю. Е. Анисина, А. Н. Верещагин, М. Н. Элинсон

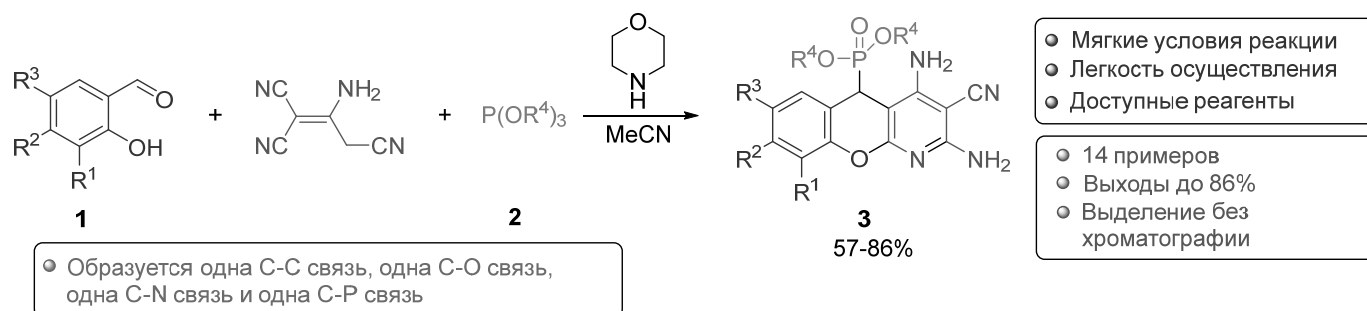
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: julia4912@mail.ru

Цианозамещенные хромено[2,3-*b*]пиридины ингибируют митоген-активируемые протеинкиназы 2 (МК-2), подавляют экспрессию TNF α в U937-клетках [1], а также понижают уровень фосфорилированного кофилина в HCA2-клетках [2].

Фосфонаты являются антагонистами нейромедиаторов, ингибиторами ферментов, пептидомиметиками и антибиотиками [3]. Кроме того, к данному классу соединений относят глифосат – наиболее широко используемый в мире гербицид [4], а также фотемустин – противораковый препарат, активный в отношении метастазирующей меланомы [5].

В настоящем исследовании мы осуществили мультикомпонентный синтез 5-*P* замещенных хромено[2,3-*b*]пиридинов из салициловых альдегидов **1**, димера малонитрила и триалкилфосфитов **2**. В присутствии 10 мольн. % морфолина в качестве катализатора в ацетонитриле хромено[2,3-*b*]пиридины **3** были получены с выходами 57-86% (4 ч., кипячение):



Реакция проста в осуществлении, конечные соединения не требуют дополнительной очистки и выделяются простым фильтрованием с последующим промыванием небольшим количеством этанола.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-03-00212.

Список литературы:

1. Anderson D. R.; Hegde S. et al. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2005**, *15*, 15872.
2. Davis T.; Bagley M. C. et al. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2007**, *17*, 6832.
3. Allen M. C.; Fuhrer W. et al. *J. Med. Chem.* **1989**, *32*, 1652.
4. Benbrook C. M. *Environ. Sci. Eur.* **2016**, *28*, 3.
5. Avril M. F.; Aamdal S. *J. Clin. Oncol.* **2004**, *22*, 1118.

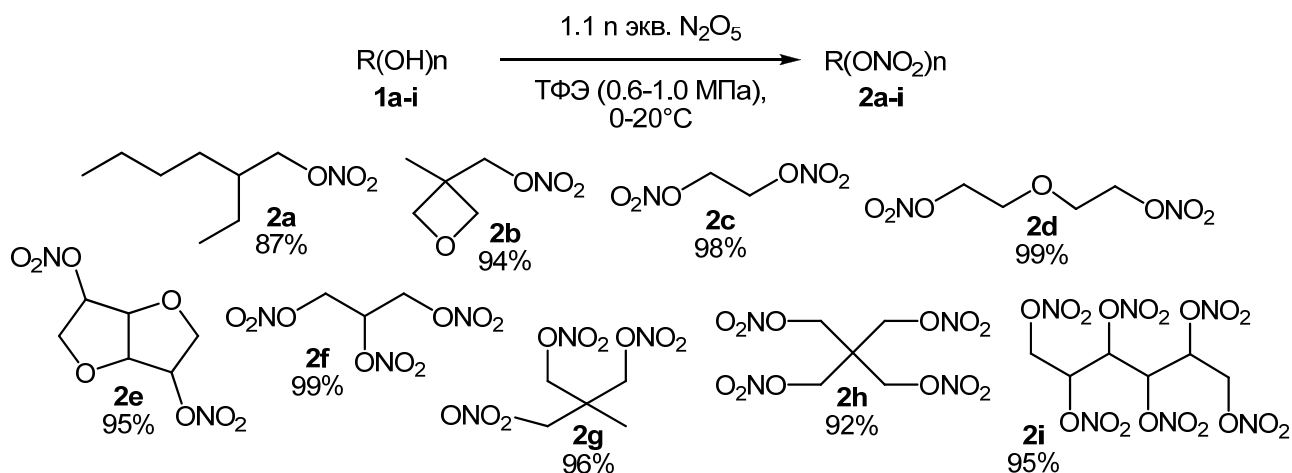
СИНТЕЗ НИТРОЭФИРОВ В СРЕДЕ ЖИДКОГО 1,1,1,2-ТЕТРАФТОРЭТАНА

С.С. Арабаджи, И.В. Кучуров, М.Н. Жарков, С.Г. Злотин

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991, г. Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: arabadzhis@rambler.ru

Предложен эффективный метод синтеза органических нитроэфиров взаимодействием соответствующих спиртов с оксидом азота (V) в среде жидкого 1,1,1,2-тетрафторэтана (ТФЭ). Выходы нитроэфиров **2a-i** в периодическом процессе составили 87-99%, нитроэфиров **2a**, **2d**, **2f** в непрерывном режиме 95-99%.



Используемый в качестве растворителя ТФЭ является коммерчески доступным (используется в холодильных установках под названием Фреон R134a), не горючим, термически стабильным, соединением с высокой теплоемкостью ($C_p = 1.40 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ при 0.57 МПа и 20°C) и устойчивостью к сильным окислителям, кислотам и основаниям. Кроме того, низкое значение давления насыщенных паров ТФЭ (0.57 МПа и 20°C) позволило осуществить его рециклизацию путем перевода его в газообразное состояние и повторной конденсацией при охлаждении с использованием простейшего лабораторного оборудования. Таким образом, применение ТФЭ позволяет значительно уменьшить пожаро- и взрывоопасность и улучшить экологические характеристики процессов нитрования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 18-73-10207).

Список литературы:

[1] I.V. Kuchurov, S.S. Arabadzhi, M.N. Zharkov, L.L. Fershtat, S.G. Zlotin. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2018**, 6 (2), 2535-2540.

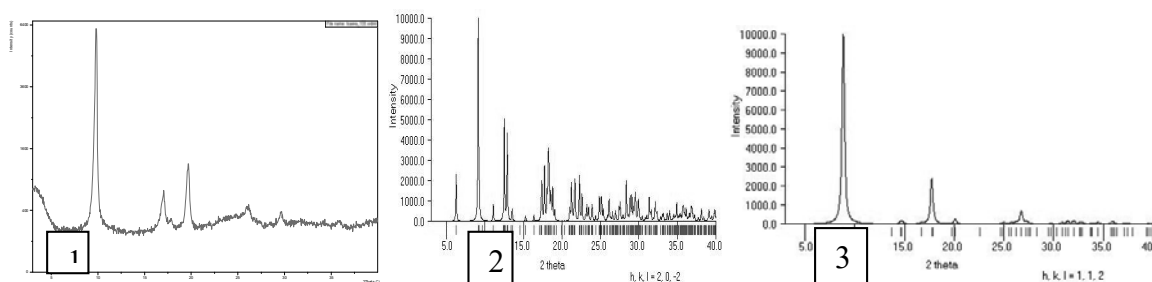
СРАВНЕНИЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ Fe^{3+} И La^{3+}

Д. А. Архипов

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Металл-органические координационные каркасы (MOF) это относительно новый класс кристаллических пористых материалов. К этому классу относятся координационные полимеры, состоящие из ионов металлов, связанных органическими мостиковыми лигандами. Существует огромное количество материалов MOF, которые потенциально могут использоваться для адсорбции/хранения и разделения газов, катализа, а также создания сенсорных устройств. В данном исследовании сравнивались структуры MOF содержащие в своих узлах ионы La^{3+} , соединяемые линкерами на основе 2-амино-1,4-бензолдикарбоновой кислоты и более распространенный NH_2 -MIL-53(Fe) содержащий в своих узлах ионы Fe^{3+} , соединенные теми же линкерами. Синтез проводился в автоклаве при температуре $150^\circ C$ в течение 6 часов.



На рисунке 1 изображена дифрактограмма синтезированного La-MOF, она совпадает с дифрактограммой полученной в статье [1]. В Кембриджской базе структур есть структура с La (ее код - MOGMIE) (рис.2) В той же базе есть структура с Fe (код - КОККИF)(рис.3). Из этих рисунков следует, что дифрактограмма полученного в статье[1] образца с La и синтезированного образца близка к дифрактограмме NH_2 -MIL-53(Fe)(рис.3), в отличие от дифрактограммы на (рис.2), с учетом небольших искажений параметров элементарной ячейки. По результатам исследования можно сделать вывод о схожести дифрактограмм структур NH_2 -MIL-53(Fe) и La-MOF. Данный вывод даёт возможность модулировать новые свойства материалов MOF изменяя неорганические ионы на которых базируются данные материалы.

Список литературы:

1. Three MOF-Templated Carbon Nanocomposites for Potential Platforms of Enzyme Immobilization with Improved Electrochemical Performance. Sheying Dong, Lei Peng, Wenbo Wei, and Tinglin Huang .ACS Appl. Mater. Interfaces, 2018, 10 (17), pp 14665–14672.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ НА РЕЗУЛЬТАТ ГЛИКОЗИЛИРОВАНИЯ

Д. А. Ахиадорме, А. В. Орлова, Л. О. Кононов

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Известно, что концентрация реагентов может влиять на результат гликозилирования [1]. Мы обнаружили, что результат гликозилирования дибутилфосфорной кислоты гликозил-донором **1** (Рис. 1) сложно зависит от его концентрации (0.001–0.2 М). При концентрациях ниже критической ($C_{\text{крит}} = 0.02$ М), выявленной с помощью поляриметрии, реакция протекает быстро (через 1 мин конверсия **1** > 90%) и практически стереоспецифично [2]; при $C > 0.02$ М реакция замедляется и протекает неселективно. Критическая концентрация разграничивает [3] области концентраций, в которых реакционные растворы имеют различную структуру и в них присутствуют супрамеры [3] гликозил-донора **1** различного строения. Это приводит к тому, что в этих областях концентраций гликозилирование протекает по различным маршрутам. По-видимому, при $C > 0.02$ М гликозил-донор **1** образует более плотные [1] супрамеры, в которых молекулы **1** труднодоступны для нуклеофила, что макроскопически проявляется как пониженная реакционная способность гликозил-донора. В тоже время, при $C \leq 0.02$ М гликозил-донор **1** образует более рыхлые супрамеры, включающие молекулы растворителя, в которых молекулы **1** более доступны для нуклеофила.

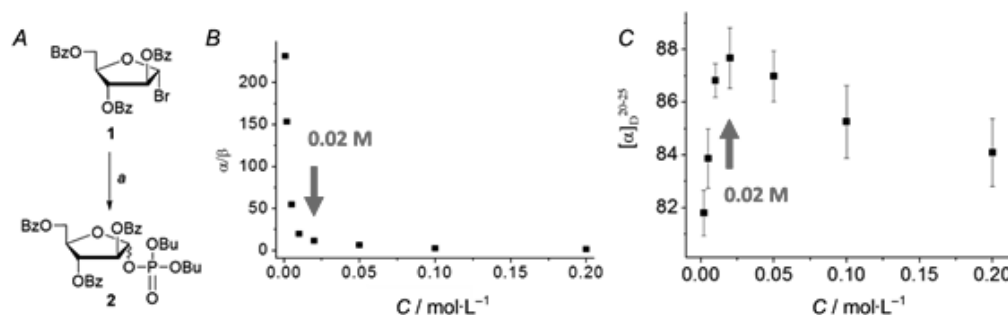


Рисунок 1. А. Реагенты и условия: а. НОР(О)(ОБу)₂, *i*-Pr₂NEt, MeCN, 20 °С, 120 мин. Концентрационные зависимости стереоселективности гликозилирования (В) [2] и величины оптического вращения гликозилбромида **1** в MeCN, измеренного через 15 мин после растворения (С). Красные стрелки указывают критическую концентрацию (0.02 М).

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект 16-13-10244-П).

Список литературы:

1. М. О. Nagornaya *et al.*, *Carbohydr. Res.* **2018**, 470, 27-35.
2. Д. А. Ahiadorme *et al.*, *Russ. Chem. Bull.* **2016**, 65, 2776-2778.
3. Л. О. Kononov, *RSC Adv.* **2015**, 5, 46718-46734.

СИНТЕЗ И ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ 6-АРИЛ-5-НИТРИЛ-2-ТИОУРАЦИЛОВ ХЛОРЭТИНФОСФОНАТОМ

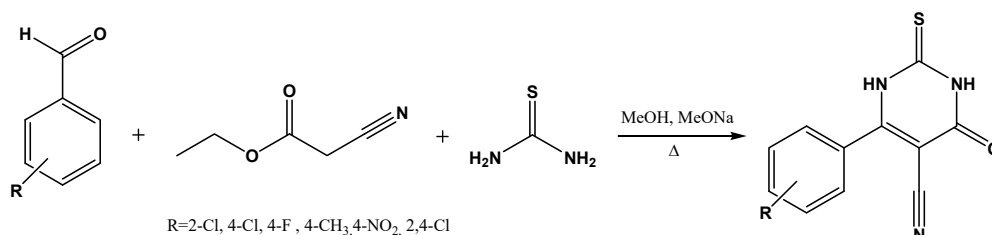
А. А. Бабушкина, К. И. Каскевич, Д. М. Егоров, Ю. Л. Питерская

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

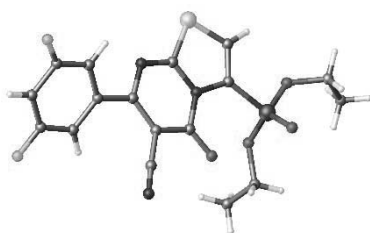
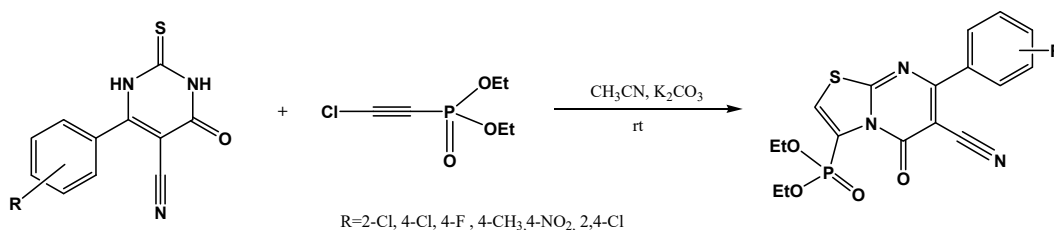
190013 Санкт-Петербург, Московский просп. 26. E-mail: babushkina.nastya@yandex.ru

На сегодняшний день изучение химии гетероциклических соединений является приоритетным с позиций разработки биологически активных веществ и их последующей модификации. Объектами нашего исследования были 5,6-дизамещенные 2-тиоурацилы.

Ранее проведенные исследования взаимодействия хлорэтинфосфонатов с 5-, 6-замещенными тиюрацилами показали, что в мягких условиях реакция проходит регио- и хемоселективно с образованием продуктов бициклической структуры с высокими выходами (85-92%). Для дальнейших исследований нами синтезирован расширенный ряд 6-арил-5-нитрил-2-тиоурацилов:



Полученные соединения были введены в реакцию фосфорилирования с диэтилхлорэтинфосфонатом, в результате которой образуются диэтиловые эфиры (6-циано-5-оксо-7-арил-5H-тиазоло[3,2-a]пиримидин-3-ил)фосфоновой кислоты.



Структура полученных соединений установлена по данным спектроскопии ЯМР на ядрах ¹H, ¹³C, ³¹P, ¹⁵N, гетероядерной корреляционной спектроскопии НМВС ¹H-¹⁵N, а также однозначно подтверждена результатами рентгеноструктурного анализа.

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания Министерства образования (№4.554.2017/8.9) с использованием оборудования ИЦ СПбГТИ (ТУ) при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-33-00430).

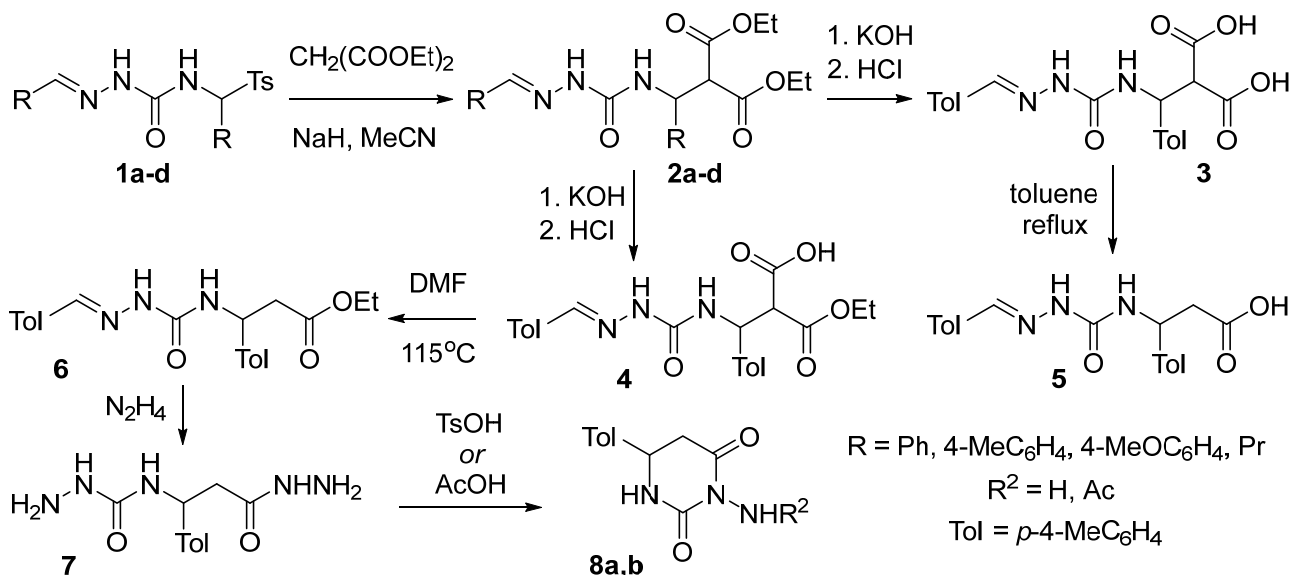
СИНТЕЗ β -(4-СЕМИКАРБАЗОНО)КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Банщиков П.Э., Шуталев А.Д.

Российский технологический университет

119571 Москва, пр. Вернадского 86. E-mail: chatrapati2011@bk.ru

β -Амино- и β -амидокарбоновые кислоты, а также их производные являются объектами интенсивных исследований, вследствие высокой биологической активности и синтетической значимости. В то же время β -семикарбазид-содержащие кислоты и их производные до настоящего времени остаются малоизученными. В данной работе мы описываем удобный общий синтез этих соединений, основанный на использовании реакции α -(4-семикарбазоно)-алкилирования натриймалонового эфира под действием легкодоступных 4-(тозилметил)-семикарбазонов **1a-d**. В результате этой реакции с высокими выходами были получены соответствующие семикарбазоны **2a-d**.



На примере соединения **2b** ($\text{R} = \text{Tol}$) мы показали, что оно может быть легко и селективно трансформировано в β -(4-семикарбазоно)карбоновые кислоты **3-5** и эфир **6**. Последнее соединение при кипячении с гидразингидратом в этаноле превращается в гидразид β -(4-семикарбазидо)пропановой кислоты **7**. Гидразид **7** в присутствии TsOH (MeCN , кипячение) подвергается гетероциклизации с образованием 3-аминодигидроурацила **8a** ($\text{R}^2 = \text{H}$), а в присутствии AcOH дает 3-ацетиламинодигидроурацил **8b** ($\text{R}^2 = \text{Ac}$). Соединение **8b** характеризуется затрудненным внутренним вращением вокруг связи N-N , что проявляется в наличии двух наборов сигналов аналогичных протонов в спектре ^1H ЯМР в $\text{DMCO-}d_6$. Методом DFT B3LYP/6-311++G(d,p) проведен полный анализ этого конформационного превращения для газовой фазы и DMCO раствора, найдены два переходных состояния, оценены барьеры вращения ($\Delta G = 18.0\text{--}19.5$ ккал/моль).

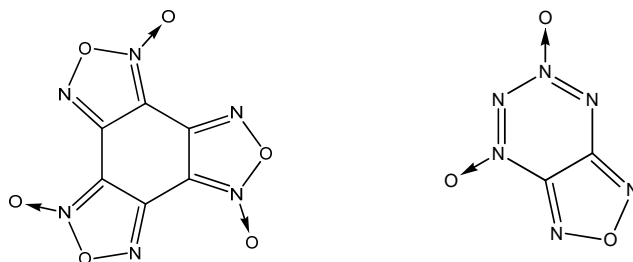
МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ ФУРАЗАНОТЕТРАЗИНДИОКСИДА (ФТДО) С БЕНЗОТРИФУРОКСАНОМ (БТФ)

Барабощкин Н.М.¹, Дзябченко А.В.¹, Зеленов В.П.¹

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Получение гетеромолекулярных комплексов (сокристаллов) полиазотных соединений является одним из подходов к созданию высокоэнергоемких материалов с заданными свойствами. В этой связи в последние годы активно исследуются структуры N-оксидов тетразина и фуразана, в числе которых [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*][1,2,3,4]тетразин-4,6-диоксид (ФТДО) и бензо-трис(1,2,5-оксадиазолилоксид) (БТФ) и их сокристаллы. В работе выполнено моделирование строения сокристаллов ФТДО-БТФ в соотношении компонентов (3:1), (2:1), (1:1).



Структура фуразанотетразиндиоксида (ФТДО) и бензотрифуроксана (БТФ).

Моделирование выполнялось с применением методов квантовой химии и атомно-атомных потенциалов в несколько этапов: строение молекул ФТДО и БТФ было оптимизировано в рамках теории функционала плотности (B3LYP/6-31+(d)); далее строились зарядовые модели, наиболее точно воспроизводящие электростатический потенциал молекул; затем в наиболее распространенных пространственных группах генерировались модели кристаллической решетки сокристаллов и осуществлялся скрининг поверхности потенциальной энергии для определения оптимальных упаковок.

В результате определено кристаллическое строение сокристаллов ФТДО-БТФ в соотношении компонентов (1:1), (2:1), 3:1) и показано, что термодинамически наиболее устойчивой формой является сокристалл ФТДО-БТФ (3:1) (C2/c, Z=4; с плотностью 1.85 г/см³ и энтальпией образования 642.5 кДж/моль). Кристаллические формы (1:1) и (2:1) являются термодинамически неустойчивыми, что может быть причиной неудач в их получении.

ОСОБЕННОСТИ КОНФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ 2-[(2,3-ДИМЕТИЛФЕНИЛ) АМИНО] БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ): ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ.

К.В. Белов¹, И.А. Ходов^{1,2}, С.В. Ефимов², В.В. Ключков²

¹*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук*

153045, г. Иваново, ул. Академическая, д. 1. E-mail: kvb@isc-ras.ru

²*Казанский (Приволжский) Федеральный Университет*

420008, Казань, ул. Кремлевская, 18.

2-[(2,3-диметилфенил) амино] бензойная кислота, известная под коммерческим названием как мефенаминовая кислота, является популярным противовоспалительным средством. Исследование такого рода соединений на молекулярном уровне позволит наметить пути их модификации для совершенствования их фармакологического действия. Известно, что различных полиморфные формы одного и того же лекарственного препарата могут обладать разной биодоступностью. На сегодняшний день известно две полиморфные модификации 2-[(2,3-диметилфенил) амино] бензойной кислоты, MEF I и MEF II. В обоих полиморфах, молекулы мефенамовой кислоты способны к образованию кристаллических форм, за счет возникновения и разрыва внутримолекулярных водородных связей между карбоксильными группами, находясь в различных конформационных состояниях. Целью данной работы является выявление наиболее предпочтительных конформаций для обоих полиморфов мефенамовой кислоты.

В ходе работы были рассчитаны низкоэнергетические конформеры и тензоры экранирования атомов углерода для определения величин химических сдвигов ¹³C различных конформеров исследуемой кислоты. Методами современной гомо- (2D TOCSY) и гетероядерной (2D HMBSC, 2D HSQC) спектроскопии ЯМР было проведено отнесение сигналов спектра ¹³C ЯМР к соответствующим протонам молекулы. Для определения преобладающей конформации молекулы были построены соответствующие корреляционные зависимости расчетных и экспериментальных значений химических сдвигов ¹³C. Исходя из значения среднеквадратичного отклонения был сделан предположительный вывод о преобладающей конформационной структуре.

Работа выполнена при финансовой поддержке фондов РФФИ (проекты №16-53-150007, №17-03-00459 и №18-03-00255), и в рамках государственного задания номер государственной регистрации: 01201260481.

СИНТЕЗ АМИНОПЕРОКСИДОВ НА ОСНОВЕ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, АММИАКА И ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

Ю.Ю. Белякова¹, П.С. Радулов^{1,2}, А.Е. Виликотский^{1,2}, И.А. Ярёмченко^{1,2}, А.О. Терентьев^{1,2}

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

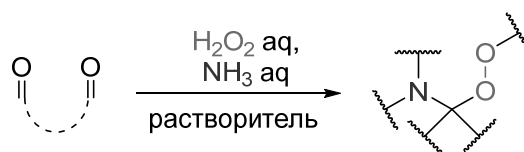
²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, 125047,
Москва, Миусская площадь, д. 9
e-mail: beljulka@inbox.ru

Химия органических пероксидов в последнее десятилетие активно развивается и является обширным разделом в органической химии. Настоящий успех в данном направлении был достигнут после обнаружения у циклических пероксидов противомаларийной активности.

Достижения в медицинской химии пероксидов являются стимулом для синтеза гетероатом-содержащих систем с пероксидным фрагментом. α -Гетерозамещенный пероксидный фармакофорный фрагмент является одной из важной структурной составляющей молекулы, проявляющей биологическую активность.

Несмотря на вековую историю химии пероксидов, азотосодержащие гетероциклические пероксиды до сегодняшнего дня остаются наименее изученным классом ввиду трудности получения, отсутствия общих эффективных и селективных методов их синтеза, а также нестабильности таких пероксидов.

В настоящей работе предложен метод получения стабильных аминопероксидов путем конденсации карбонильных соединений, пероксида водорода и аммиака.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №18-53-15010

НОВЫЕ ПУРИНОВЫЕ НУКЛЕОЗИДЫ: ХИМИКО-ФЕРМЕНТАТИВНЫЙ ПОДХОД

М. Я. Берзина¹, Б.З. Елецкая¹, С. К. Киселёва²

¹ФГБУН Институт биорганической химии им. академиков М.М. Шемякина

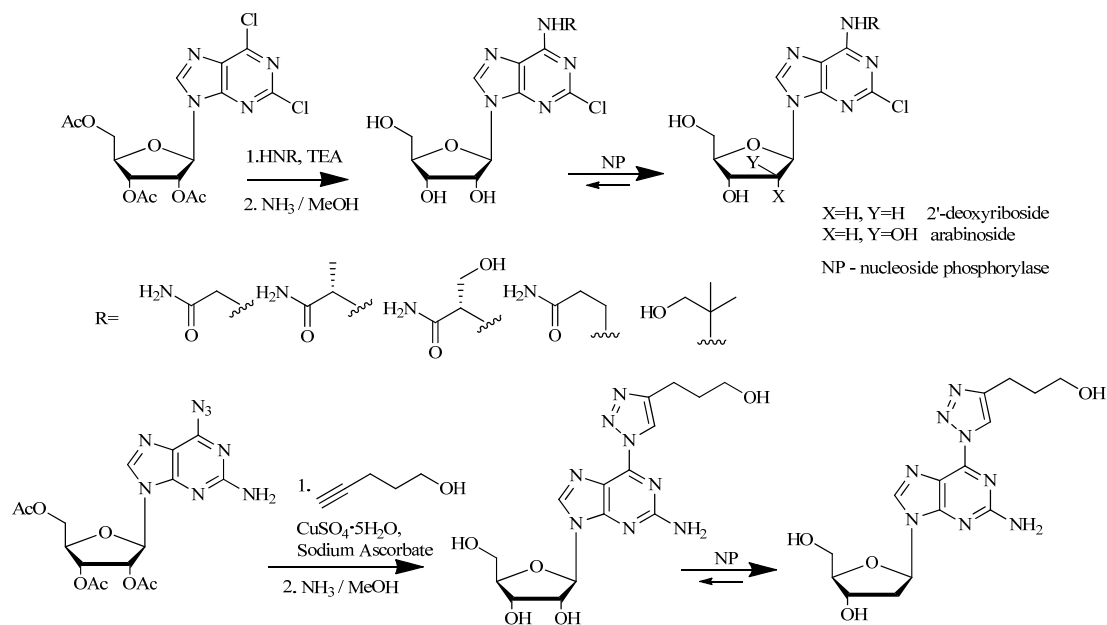
и Ю.А. Овчинникова Российской академии наук (ИБХ РАН),

улица Миклухо-Маклая, дом 16/10, 117997, Москва;

²РТУ МИРЭА Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова,

Проспект Вернадского, 86, 119571, Москва. E-mail: berzina_maria@mail.ru

Благодаря широкой биологической активности пуриновых нуклеозидов во всем мире не перестает оставаться актуальной задача поиска новых производных пуриновых нуклеозидов, как модифицированных по гетероциклическому основанию, так и принадлежащих к различным рядам углеводных остатков. Целью нашей работы было провести модификацию в обоих направлениях и получить замещенные нуклеозиды рибо-, 2'-дезоксирибо- и арабино-рядов. При помощи нуклеофильного ароматического замещения в гетероцикле нами был получен ряд защищенных рибозидов, модифицированных природными аминокислотами и их аналогами по 6 положению 2-хлорзамещенного пурина. После снятия ацетильных защит рибозиды были введены в реакцию трансгликозилирования, осуществляемую генно-инженерными нуклеозидфосфорилазами (NP) *E. coli*, с получением соответствующих 2'-дезоксирибозидов и арабинозидов. Также разработан метод синтеза 6-триазилилзамещенных пуриновых нуклеозидов методом клик-реакции, ведется оптимизация синтеза его 2'-дезоксирибозида. Химико-ферментативный способ синтеза перечисленных нуклеозидов представлен на схеме:



(2-ФТОРАЛЛИЛ)ПИРИДИНИЙ ТЕТРАФТОРБОРАТЫ: СИНТЕЗ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В РЕАКЦИЯХ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ

А. Ю. Боброва^{1,2}, М. А. Новиков², О. М. Нефедов²

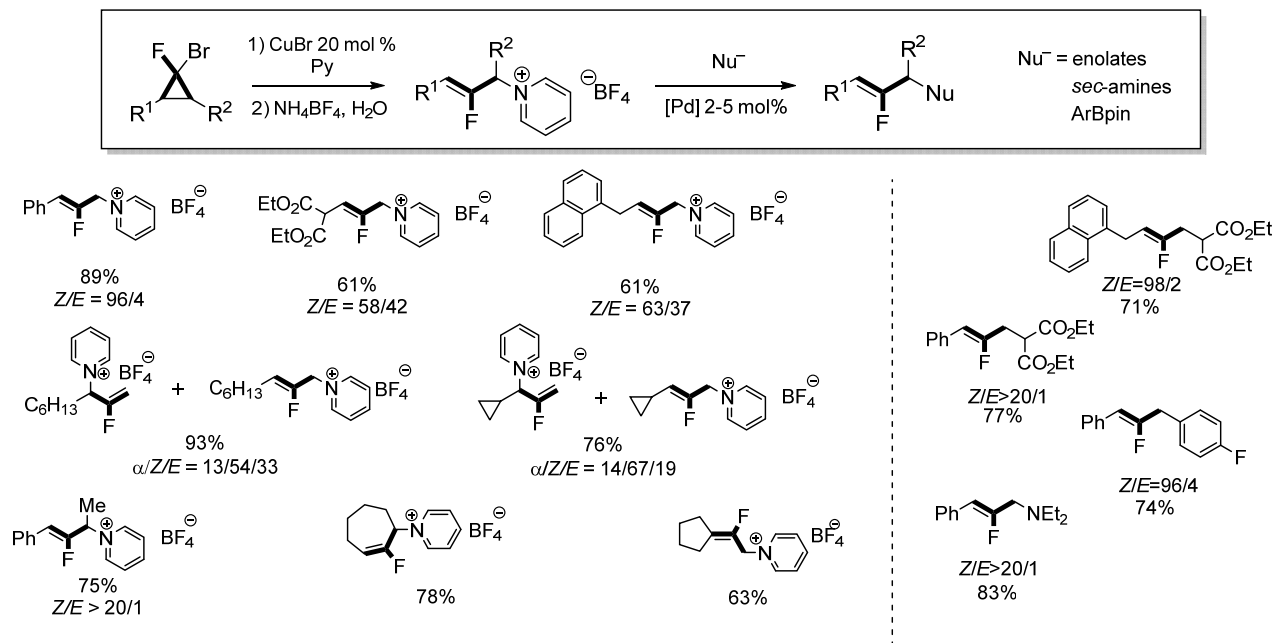
¹ *Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева*

125047 Москва, Миусская площадь, д. 9

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

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

Введение фторсодержащих биоизостерных фрагментов позволяет направленно менять свойства биологически активных молекул, что активно используется при разработке новых лекарств. В частности, известно множество биологически активных фторалкеновых структур, в которых фторсодержащая кратная C=C связь изостерна амидной связи. В рамках разработанного и развиваемого в нашей лаборатории синтетического подхода к функционализированным фторалкенам, основанного на превращениях фторированных циклопропанов с раскрытием цикла, нами предложен новый тип 2-фтораллильных электрофилов — (2-фтораллил)пиридиний тетрафторборатов.



(2-Фтораллил)пиридиний тетрафторбораты являются перспективными электрофилами в Pd-катализируемом кросс-сочетании с анионами 1,3-дикарбонильных соединений, аминами и (арил)пинаколборонатами, позволяя получать различные 2-фтораллильные производные с хорошими выходами. При этом, несмотря на использование (аллил)пиридиниевых солей в виде смесей двух или трех изомеров, продукты кросс-сочетания получаются с высокой регио- и стереоселективностью.

**ДЕСЯТИКРАТНОЕ ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ
КАТАЛИЗАТОРА В РЕАКЦИИ ТИОЛ-АЛКИНОВОГО СОЧЕТАНИЯ
КАТАЛИЗИРУЕМОЙ ДИКЕТОНАТНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ
ПАЛЛАДИЯ С ГЕКСАФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОНОМ**

Д. А. Бойко,^{1,2} Д.Б. Еремин,² В. П. Анаников^{1,2}

¹*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*

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

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

Клик-реакции по праву заняли свою нишу в органической химии благодаря эффективности процессов и отсутствию побочных продуктов. Они широко применяются в функционализации поверхностей и в препаративном органическом синтезе. Одной из таких реакций является реакция гидротииолирования алкинов, которую возможно проводить по и против правила Марковникова. Методы синтеза анти-Марковниковских продуктов широко известны, в то время как проблема синтеза продуктов марковниковского присоединения требует детального рассмотрения. Мы предположили, что введение электронацепторных заместителей в лиганды палладиевых комплексов повысит эффективность реакции и выбрали для изучения ряд дикетонатных комплексов. В результате оптимизации условий, обнаружили, что 0.1 мол.% гексафторацетилацетоната палладия в толуоле при 140 °С является наиболее эффективным катализатором. Интересно, что предварительное нагревание катализатора с алкином приводит к значительному повышению селективности реакции, так как это связано с предварительной координацией алкина к палладию. Также была показана принципиальная возможность катализа реакции при 0.01 мол.% загрузке катализатора.

С механистической точки зрения, в подобных реакциях реализуется система типа «коктейль», объединяющая ряд гомогенных и гетерогенных компонент каталитической системы. Со всеми катализаторами, кроме гексафторацетилацетоната (где и наблюдались наилучшие выходы), в реакционных смесях образовывался осадок координационного полимера $[Pd(SPh)_2]_n$, что было подтверждено сканирующей электронной микроскопией. Более детальные механистические и синтетические исследования реакции, эффективность которой удалось увеличить в 100 раз будут представлены и обсуждены в докладе более подробно.

Список литературы:

1. Eremin, D. B.; Boiko, D. A.; Borkovskaya, E. V.; Khrustalev, V. N.; Chernyshev, V. M.; Ananikov, V. P. *Catal. Sci. Technol.* **2018**, 8 (12), 3073–3080.

СИНТЕЗ МЕЗОИОННЫХ 3-АРИЛ-1,2,3,4-ОКСАТРИАЗОЛИЙОЛАТОВ-5

В. Н. Болдинова¹, А. В. Корманов²

¹ *Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева*

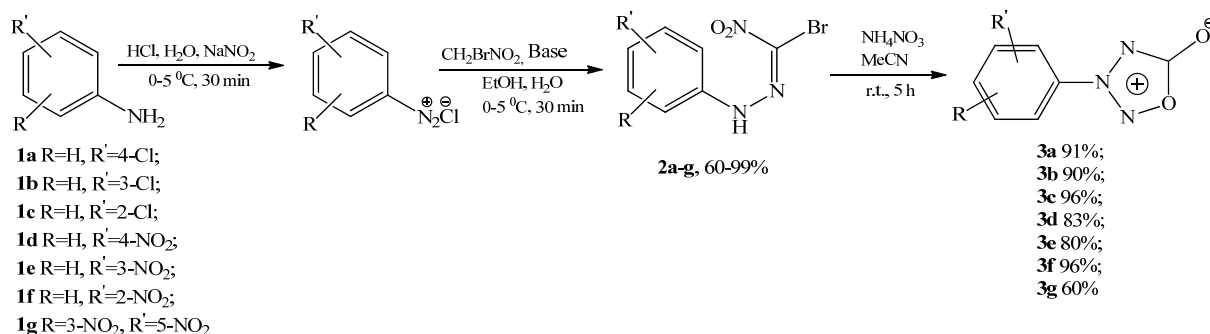
125047 Москва, Миусская пл., 9. E-mail: leraboldinova8520@icloud.com

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

119991 Москва, Ленинский просп. 47.

Мезоионные 3-арил-1,2,3,4-оксатриазолийолаты-5 (арилазасидноны) представляют собой малоизученный класс ароматических гетероциклических соединений. В то же время немногочисленные представители этого класса (всего известно около 40 производных) проявляют различную биологическую активность. Так же в недавно опубликованной статье [1] было показано, что азасидноновый цикл является новой эксплозифорной группой, а нитро-арилазасидноны представляют интерес в качестве энергоемких соединений. Однако, выходы арилазасиднонов по известным методам не превышали 50%.

В ходе работы был оптимизирован метод синтеза, основанный на азосочетании солей арилдиазония с щелочными солями бромнитрометана и последующей их циклизации до арилазасиднонов. Изучено влияние природы основания, а также природы заместителя в арильном кольце на выход арилазасиднонов.



Разработанный метод позволил существенно увеличить выходы как ранее известных арилазасиднонов **3a-e**, так и синтезировать новые соединения этого класса **3f,g**. Оптимизация и разработка общего метода получения арилазасиднонов позволила сделать этот класс соединений более доступным для изучения химических свойств и биологической активности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект РФФИ № 16-29-01094).

Список литературы:

1. Dalinger I.L.; Serushkina O.V.; Muravyev N.V.; Meerov D.B.; Miroshnichenko E.A.; Kon'kova T.S.; Suponitsky K.Yu.; Vener M.V.; Sheremetev A.B. *J. Mater. Chem. A* **2018**, 6, 18669-18676.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ *n*-ХЛОРНИТРОБЕНЗОЛА НА КАТАЛИЗАТОРАХ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

Бурулёва С.А.¹, Кнерельман Е.И.², Шунина И.Г.²

¹Россия, Факультет фундаментальной физико-химической инженерии МГУ им. М. В.

Ломоносова, Москва e-mail: sofya-buruleva@mail.ru

²Россия, Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

Как правило, реакцию гидрирования *n*-хлорнитробензола на катализаторах на основе благородных металлов проводят с целью получения *n*-хлоранилина. При этом дальнейшее гидрирование *n*-хлоранилина практически не изучено. Поэтому представляло интерес исследовать этот процесс, так как в ходе него может образовываться ряд ценных промежуточных продуктов – аминопроизводных бензола.

Методом вольтамперометрии было исследовано изменение концентрации *n*-хлорфенилгидроксиламина, образующегося в процессе гидрирования *n*-хлорнитробензола. Образование продукта наиболее активно происходит на катализаторе Ir/C. Его выход увеличивается с понижением температуры и на Ir/C при 25°C достигает 78%, что позволяет проводить реакцию при комнатной температуре. Активность Pt/C катализатора примерно вдвое меньше, чем Ir/C. На катализаторе Pd/C выход продукта был незначительным.

Состав реакционной смеси, образующейся в ходе дальнейшего гидрирования *n*-хлоранилина, был исследован методом хромато-масс спектрометрии. Распределение продуктов и скорость реакции также существенным образом зависят от выбранного катализатора. Катализатор Ir/C практически не активен. При использовании катализатора Pt/C в реакционной смеси образуется анилин, а также соединения состава C₆H₅-C₆H₁₀-NH₂ и Cl-C₆H₄-C₆H₁₀-NH₂, содержащие ароматическое и циклогексановое кольца и аминогруппу. Катализатор Pd/C наиболее активен в реакции гидрирования *p*-хлоранилина. При этом в смеси также образуются анилин и соединение состава C₆H₅-C₆H₁₀-NH₂. Соответствующее хлорсодержащее соединение отсутствует. Содержание C₆H₅-C₆H₁₀-NH₂ в реакционной смеси увеличивается с ростом температуры и при 50°C достигает ~32,6%.

Таким образом, показано, что протекание реакции восстановления *n*-хлорнитробензола существенным образом зависит от природы используемого катализатора. Использование катализаторов платиновой группы позволяет получать ценные продукты более легким путем по сравнению с традиционными препаративными методами.

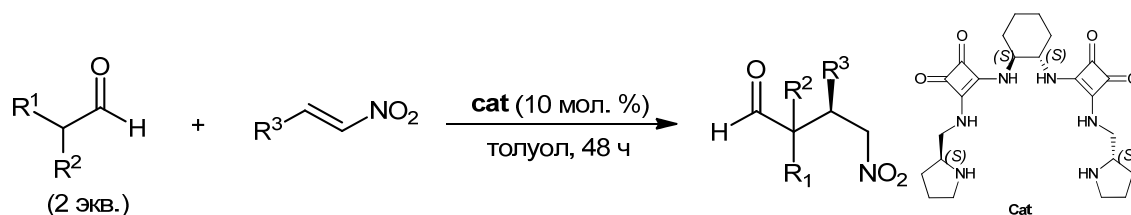
АСИММЕТРИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ МИХАЭЛЯ МЕЖДУ АЛЬДЕГИДАМИ И НИТРОАЛКЕНАМИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПИРРОЛИДИН-СОДЕРЖАЩИХ C₂-СИММЕТРИЧНЫХ ОРГАНОКАТАЛИЗАТОРОВ

К. А. Быкова^{a,б}, А. А. Костенко^a, А. С. Кучеренко^a, С. Г. Злотин^a

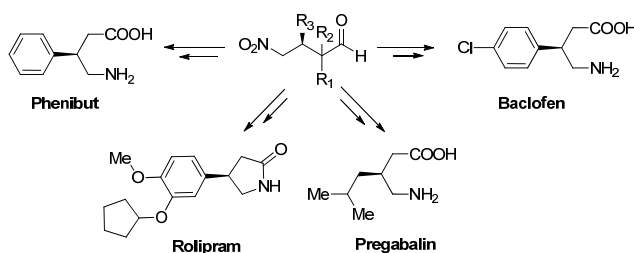
^aИнститут органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинский просп., 47. Email: alexkostenko93@yandex.ru

^бРоссийский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Российская Федерация, 125047 Москва, Миусская площадь, 9. Email: bykova_ksyusha@mail.ru

Были получены новые C₂-симметричные N,N'-бис-[(пирролидин-2-ил)метил-скварамиды] на основе хиральных (R,R)- и (S,S)-1,2-диаминоэтанов, которые продемонстрировали высокую эффективность в реакции присоединения альдегидов к различным нитроолефинам. Продукты в данной реакции получены с *ee* от 63% до 82%.



Данная реакция обеспечивает получение предшественников для синтеза таких биологически активных веществ, таких как прегабалин, фенибут, баклофен, накинадин **В** и других важнейших препаратов ГАМК и их аналогов



Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ 18-33-00930.

Список литературы:

1. А. А. Костенко, А. С. Кучеренко, С. Г. Злотин, *Tetrahedron*, 2018, **74**, 4769

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ И УСЛОВИЙ В СИНТЕЗЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОЙ КАРКАСНОЙ СТРУКТУРЫ HKUST-1

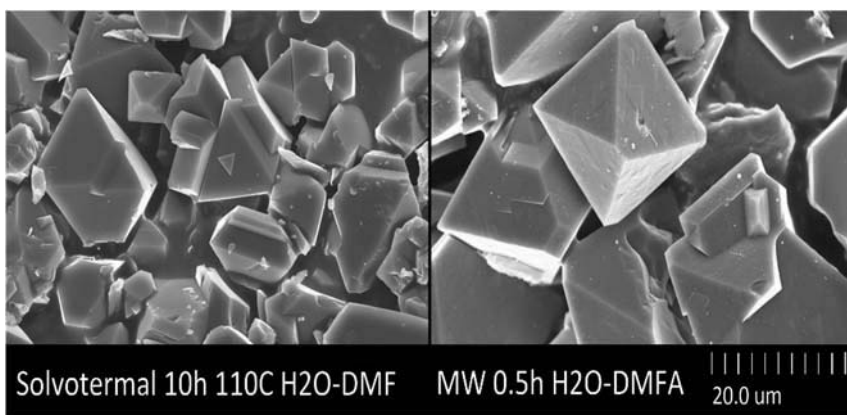
В. В. Вергун

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: polubrat@ail.ru

Металл-органические каркасы – перспективные материалы с рядом оригинальных свойств, высокая удельная поверхность и пористость, а так же стабильность позволяет использовать их в качестве носителей для катализаторов. В данном исследовании было изучено влияние растворителей и условий синтеза на структуру металл-органических каркасов на примере структуры HKUST-1 ($\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$). Данная каркасная структура содержит в своих узлах ионы Cu^{2+} , соединяемые бензолтрикарбоксилатными линкерами.

Наиболее распространенный вариант синтеза HKUST предполагает смесь растворителей — вода - этанол - ДМФА. Синтез ведется в сольвотермальных условиях (гидротермальная бомба при повышенном давлении и температуре), 10-14ч. Установлено что при нагреве реакционной массы в СВЧ, время синтеза может быть сокращено до 30 минут. На следующем изображении можно наблюдать различия между образцом синтезированным в условиях СВЧ,



средний размер частиц 22.7 μm , и аналогичным образцом синтезированным в сольвотермальных условиях, средний размер частиц 11.2 μm . Было установлено, что СВЧ-нагрев реакционной массы способствует образованию

частиц большего размера. На основании данных РФА установлено что, образцы, синтезированные в СВЧ, имеют большую кристалличность при сохранении структурных характеристик.

По результатам исследования изучено влияние метода подвода тепла к реакционной массе на размер частиц и структуру синтезируемого металл-органического каркаса.

Список литературы:

1. P. Chowdhury, C. Bikkina, D.Meister, F. Dreisbachb, S. Gumma. Comparison of adsorption isotherms on Cu-BTC metal organic frameworks synthesized from different routes. Journal Microporous and Mesoporous Materials, 2009, 407.

СЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ БИОДОСТУПНЫХ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ

К.В. Виканова, Е.А. Редина.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Превращение биодоступных молекул является настоящим вызовом для современных исследователей и позволяет получать ценные органические соединения в соответствии с принципами «зеленой химии». Гидрирование карбонильных соединений, широко распространённых в природе, дает возможность получать спирты, используемые как в промышленности, так и в органическом синтезе. Однако, в ряде таких субстратов, как коричный альдегид, цитраль и бензальдегид этот процесс осложняется присутствием сопряженной с альдегидной группой связи С=C, которая термодинамически более выгодна для восстановления.

Селективное гидрирование карбонильных субстратов осуществляли в присутствии катализаторов с содержанием Pt \leq 1%, нанесенных на смешанный оксид церия и циркония.

Катализатор 0,1% Pt/CZ обладал низкой активностью в выбранных условиях, но все же выход целевых продуктов превышал 10% (табл. 1). Снижение содержания Pt с 1% до 0,5% практически не повлияло на выход бензилового спирта. В случае гидрирования коричневого альдегида уменьшение содержания Pt в 2 раза привело к падению выхода коричневого спирта с 80 до 68%.

Таблица 1. Гидрирование бензальдегида и коричневого альдегида

Катализатор	1%Pt/CZ	0.5% Pt/CZ	0.1% Pt/CZ
Выход бензилового спирта, %	96	93	14
Выход коричневого спирта ¹ , %	80	68	11

Условия реакции: 20 °С, 1 атм, V_{смеси} в EtOH – 1,5 ml, С – 0.2 М, время реакции – 2ч, m_{кт} – 50; ¹– 0.05 мл NaOH (1M)

При превращении цитраля катализатор 0,25%Pt/CZ показал низкую активность в мягких условиях. В результате снижения содержания Pt с 1% до 0,5% масс. наблюдалось небольшое уменьшение конверсии и селективности (табл. 2).

Таблица 2. Гидрирование цитраля при комнатной температуре и атмосферном давлении

Катализатор	1%Pt/CZ	0.5% Pt/CZ	0.25% Pt/CZ
Конверсия цитраля, %	98,8	94	6
Селективность нерол+гераниол, %	37	34	10

Условия реакции: 20 °С, 1 атм, V_{смеси} в EtOH – 1,5 ml, С – 0.2 М, время реакции – 1ч, m_{кт} – 25 mg, 0.01 мл NaOH (1M)

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 17-73-20282.

БИСДИАМДОФОСФИТ НА ОСНОВЕ БИСОКСАЗОЛИНА В Pd-КАТАЛИЗИРУЕМОМ АСИММЕТРИЧЕСКОМ АЛЛИЛИРОВАНИИ

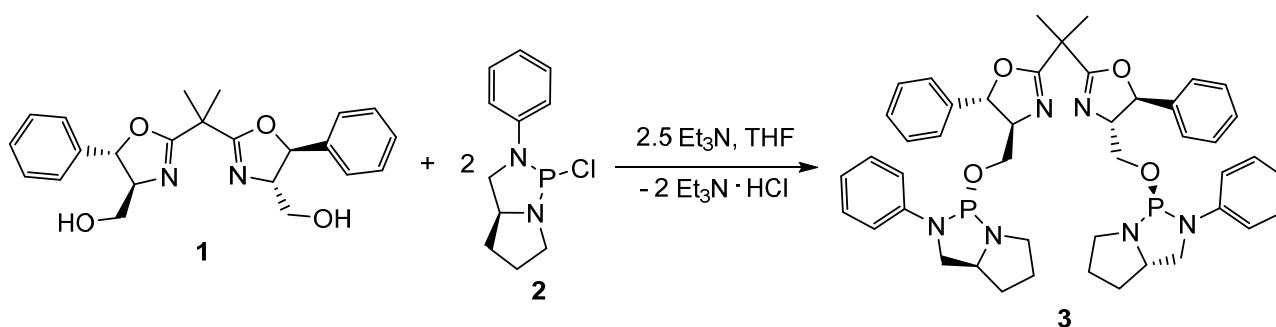
В. К. Гаврилов, К. Н. Гаврилов, С. В. Жеглов, И. Д. Фирсин, М. Г. Максимова

Рязанский государственный университет имени С. А. Есенина,

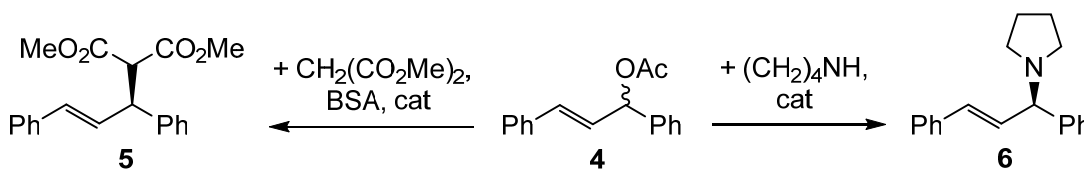
Российская Федерация, 390000 Рязань, ул. Свободы, 46. E-mail:

saturayb@yandex.ru

Взаимодействием соединения **1** с фосфорилирующим реагентом **2** в среде ТГФ в присутствии Et₃N как акцептора хлороводорода был получен бисдиамидофосфит **3**. Лиганд **3** является стереоиндивидуальным и имеет (*R*)-конфигурацию *P**-стереоцентров, что подтверждается присутствием в спектре ЯМР ³¹P его раствора в CDCl₃ узкого синглетного сигнала δ_P 121.5 м.д., а в спектре ЯМР ¹³C – большого значения КССВ ²J_{C(8),P} = 38.2 Гц. Бисдиамидофосфит **3** легко очищается методом флэш-хроматографии, он достаточно устойчив на воздухе, способен к длительному хранению в сухой атмосфере и может нарабатываться в количестве нескольких граммов.



Для каталитического тестирования хирального индуктора **3** были привлечены две модельные реакции Pd-катализируемого энантиоселективного аллильного замещения с участием (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата (**4**), в качестве источника палладия был выбран [Pd(allyl)Cl]₂.



Продукт **5** получен с энантиомерной чистотой до 93% *ee*, продукт **6** – до 77% *ee* при количественной конверсии сходного субстрата **4** во всех случаях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-43-623001 p_мол_a.

СИНТЕЗ СЕЛЕНО- И ТИОСЕЛЕНОГЛИКОЛЬУРИЛОВ

А. А. Галочкин^{a,b}, В. В. Баранов^a, А. Н. Кравченко^a

^aИнститут органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: 89163421033@mail.ru

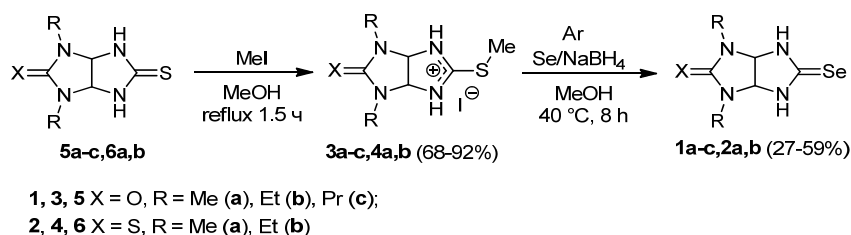
^bРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

125047 Москва, Миусская пл. 9.

К настоящему времени было синтезировано большое разнообразие гликольурилов, их производных и аналогов. Высокий интерес к данному классу соединений обусловлен широким спектром возможностей использования этих бициклов. Одним из известнейших представителей бициклических бисмочевин является 1,3,4,6-тетраметилтетрагидроимидазо[4,5-*d*]имидазол-2,5(1*H*,3*H*)-дион (Мебикар).

В литературе описан единственный пример введения селена в молекулу гликольурила (синтез диселеномебикара) – лекарственного и профилактического средства от болезней, вызванных недостатком селена в организме животных и птиц. Диселеномебикар получают из исходного мебикара реакцией с тионилхлоридом и последующим добавлением селенида натрия.

Эта работа посвящена получению семиселено- и тиоселеногликольурилов **1** и **2**. Получение целевых соединений **1,2** проводили в 2 стадии: сначала получали тиурониевые соли **3a-c,4a,b** посредством S-метилирования тиогликольурилов **5a-c** и дитиогликольурилов **6a,b** метилиодидом. На второй стадии проводили нуклеофильное замещение S-Me-группы на атом селена реакцией солей **3a-c, 4a,b** с полученным *in situ* NaHSe из селена с NaBH₄. Реакцию проводили в инертной атмосфере и получили селеногликольурилы **1a-c** и тиоселеногликольурилы **2a,b** (схема 1)



По результатам биологических испытаний (Университет Квинсленда, Австралия) соединение **1a**, проявляет противомикробную [в концентрации 32 мкг/мл ингибирует рост *Staphylococcus aureus* (66.73±2.33%)], и противогрибковую активности [в этой же концентрации ингибирует рост *Candida albicans* (100.39±2.5%), *Cryptococcus neoformans* var. *Grubii* (82.92±2.43%)].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 17-73-10415.

МЕТАЛЛОИЗОПОРФИРИНЫ: СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

М.Е. Глазкова, Ю.С. Родина, Т.А. Агеева, О.И. Койфман

Ивановский государственный химико-технологический университет

153000 Иваново, Шереметевский просп. 7. E-mail: mega2010@mail.ru

Металлоизопорфирины – таутомеры порфиринов, интерес к которым обусловлен их уникальными свойствами. Они могут быть использованы в области катализа, синтеза различных порфириновых структур, а также в качестве фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии рака. Существует ряд способов их получения: электрохимический, постадийный синтез из дипиррометанов, из *b*-биленов, а также – малоизученный способ – путем взаимодействия металлопорфиринов с пероксидом бензоила.

Нами впервые были получены тетрафенилбензоилоксиизопорфиринаты кобальта и меди, тетрапараметоксифенилбензоилоксиизопорфиринат кобальта путем взаимодействия соответствующих металлокомплексов с пероксидом бензоила в хлороформе. Полученные соединения стабильны в растворе, могут быть выделены в твердом виде путем упаривания растворителя. Синтезированные металлоизопорфирины исследованы методом UV/Vis/NIR-спектроскопии и ЭПР-спектрометрии.

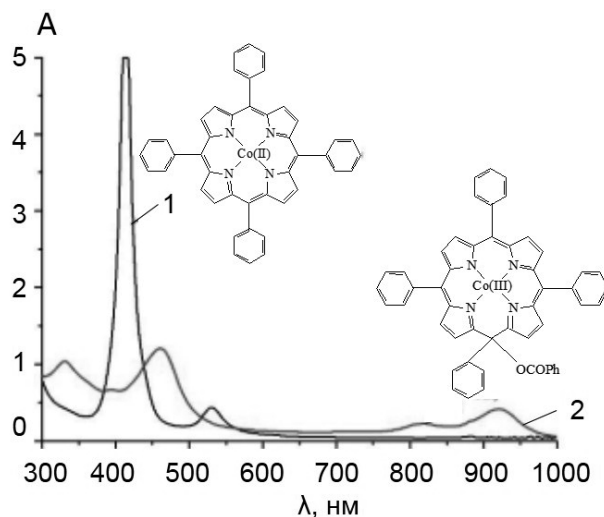


Рис. Электронные спектры поглощения и структурные формулы тетрафенилпорфирината кобальта (1) и тетрафенилбензоилоксиизопорфирината кобальта (2).

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ», в рамках Государственного задания (проект № 4.9109.2017/7.8). Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-03-00986).

СИНТЕЗ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ БИСФОСФОНАТОВ НА ОСНОВЕ 1,8-НАФТАЛИМИДА

Горяйнова А.В.^{1,2}, Камагуров С.Д.², Фролова С.Ю.², Ткаченко С.В.^{1,2}

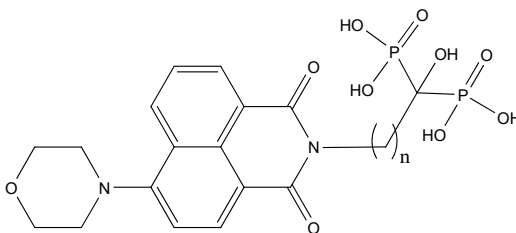
¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047,

Москва, Миусская пл., 9

²АО НЦ «Малотоннажная химия», 107564, Москва, ул. Краснобогатырская, д.42, стр.1

a.goryaynova39@mail.ru

Флуоресцентные бисфосфонаты являются перспективными соединениями для потенциального применения в диагностике и терапии различных патологий [1]. Научная новизна данной исследовательской работы заключается в получении серии новых *N*-ацильных производных аминобисфосфоновой кислоты – бифункционального конъюгатов, содержащих бисфосфонатную и флуоресцентную группы. Синтез целевых соединений был осуществлен взаимодействием 4-хлор-1,8-нафталевого ангидрида с морфолином в ДМФА и последующего ацилирования им аминобисфосфоновых кислот с различной длиной углеродного скелета $n=3,6,10$ в этаноле в присутствии трехкратного избытка триэтиламина. [2] Выходы варьировались от 53 до 80% в зависимости от длины углеродного спейсера.



Предполагается, что полученные соединения могут быть успешно использованы как потенциальные диагностические и лекарственные препараты нового поколения, для решения проблемы обнаружения кальцинозов, которые могут свидетельствовать о патологиях сосудов, молочных желез и почек на ранних стадиях развития болезни, а также для изучения процессов костного метаболизма. Кроме того данные соединения могут быть использованы для изучения процессов ингибирования солеотложений в водооборотных системах [3]

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-33-00303мол_а и РФФИ 17-08-00061А.

Список литературы:

1. Futakuchi M.; Fukamachi K.; Suzui M. *Adv. Drug Deliver. Rev.* **2016**, 99, 206-211.
2. Патент № ВУ13720(С1)20101030
3. Oshchepkov M.; Kamagurov S.; Tkachenko S.; Popov K.; Ryabova A. *ChemNanoMat* **2019**, 5, 1–8.

РАЗРАБОТКА pH-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЛИНКЕРОВ НА ОСНОВЕ БОРНЫХ КИСЛОТ ДЛЯ КОНТРОЛИРУЕМОГО ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ПРОТИВООПУХОЛЕВЫХ ПРЕПАРАТОВ: FRET МОДЕЛЬ

Д.А. Гук, О.О. Красновская, П.А. Панченко, М.А. Захарко, П.А. Игнатов, Н.В. Зык,

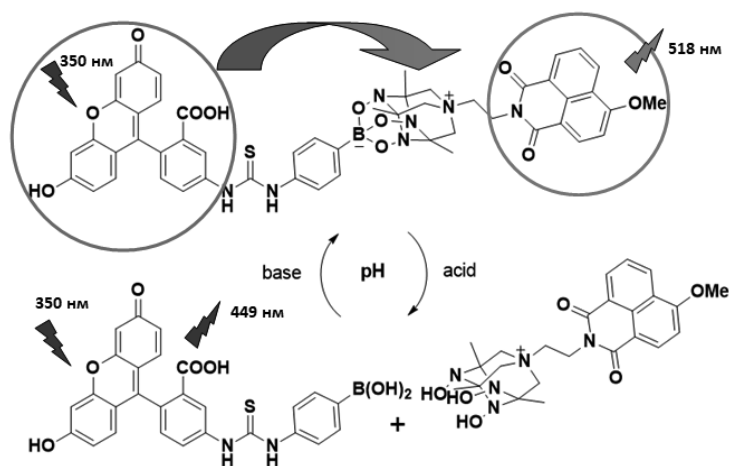
Е.К. Белоглазкина, А.Г. Мажуга

Московский Государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3. E-mail: dmh200949@gmail.com

Основными недостатками используемых в клинической практике противоопухолевых цитотоксических препаратов являются низкая селективность, высокая общая токсичность и неоптимальный фармакокинетический профиль. Селективность противоопухолевых препаратов к здоровым тканям может быть достигнута путем контролируемого высвобождения терапевтического агента в слабокислом pH опухолевых тканей [2].

Нами предложены подходы к синтезу пролекарств противоопухолевых препаратов, с pH-чувствительными линкерами - продуктами конденсации триолов с борными кислотами. Полученные ранее данные о pH-зависимом динамическом обмене борных кислот в аналогичных линкерах говорят о возможной эффективности нового типа веществ для решения поставленной задачи [3] Конъюгаты позволяют совместить синтетические достоинства клик-химии с селективностью pH-чувствительных иминов и производных тиомочевин. Для подтверждения целесообразности предложенного подхода разработана FRET-модель pH-чувствительного контролируемого высвобождения.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№18-33-01038)

Список литературы:

1. Lind, M. J. Principles of systemic anticancer therapy; Medicine. **2016**, 44, 20-24.
2. Griffiths, J. R. Are cancer cells acidic?; Br. J. Cancer. **1991**, 64, 425-427.
3. Golovanov, I.S. Exploiting coupling of boronic acids with triols a pH-dependent «click - declick» chemistry; J. Org. Chem. **2018**, 83, 9756-9773.

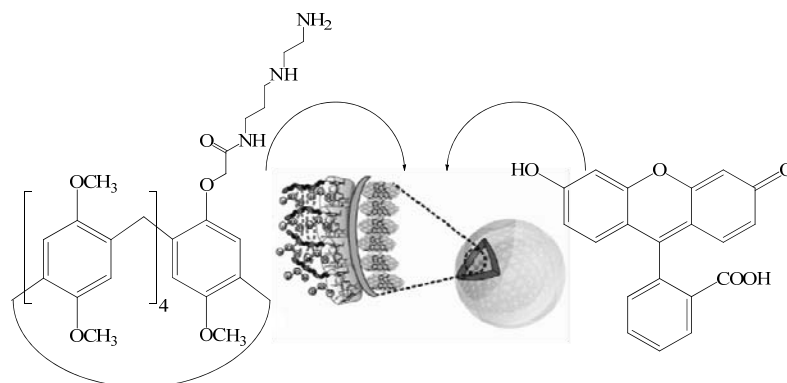
СОЗДАНИЕ ТВЁРДЫХ ЛИПИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ, НАГРУЖЕННЫХ КРАСИТЕЛЕМ, В КАЧЕСТВЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ МЕТОК НА ОСНОВЕ МОНОФУНКЦИОналиЗИРОВАННОГО ПИЛЛАР[5]АРЕНА

Е. Г. Гуральник, Л. С. Якимова, Д. Н. Шурпик, И. И. Стойков

ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) Федеральный Университет»

420008 Казань, ул. Кремлёвская 18. E-mail: guralnik1997@mail.ru

Одним из подходов, применяемых для решения проблемы контролируемой доставки лекарственных препаратов, является использование новых лекарственных форм (полимерных мицелл, органических и неорганических наночастиц и т.д.), способных выполнять функцию транспорта фармацевтического средства, а также выступать в качестве агентов визуализации его доставки либо действия. Системы подобного рода могут быть получены на основе различных макроциклов. Одним из наиболее перспективных классов синтетических молекулярных рецепторов являются открытые в 2008 году пиллар[*n*]арены, обладающие рядом таких уникальных свойств, как относительная легкость синтеза, конформационная жесткость, а также возможность функционализации различного рода, что обуславливает способность данного класса макроциклов к супрамолекулярной самосборке с образованием различных типов ассоциатов.



Цель данной исследовательской работы заключается в синтезе и супрамолекулярной самосборке моноамина на основе монофункционализированного пиллар[5]арена. Синтезированное производное было использовано для формирования твёрдых липидных наночастиц (ТЛН), введение в которые флуоресцеина позволило получить ТЛН, содержащие в себе люминесцентный маркер, при этом люминесценция частиц наблюдалась только при взаимодействии с биополимером. Таким образом, полученные системы могут потенциально выступать в качестве агентов визуализации доставки терапевтических агентов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №17-13-01208.

ЛАБОРАТОРНАЯ УСТАНОВКА ТЕРМОЛИЗА

N-АЛКИЛ-О-АЛКИЛКАРБАМАТОВ

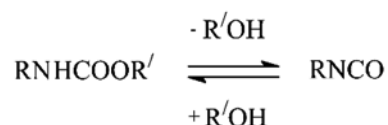
Р.Р. Дашкин, С.Н. Мантров, Х.Х. Гафуров

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

Миусская пл., 9. г. Москва, 125047. Россия

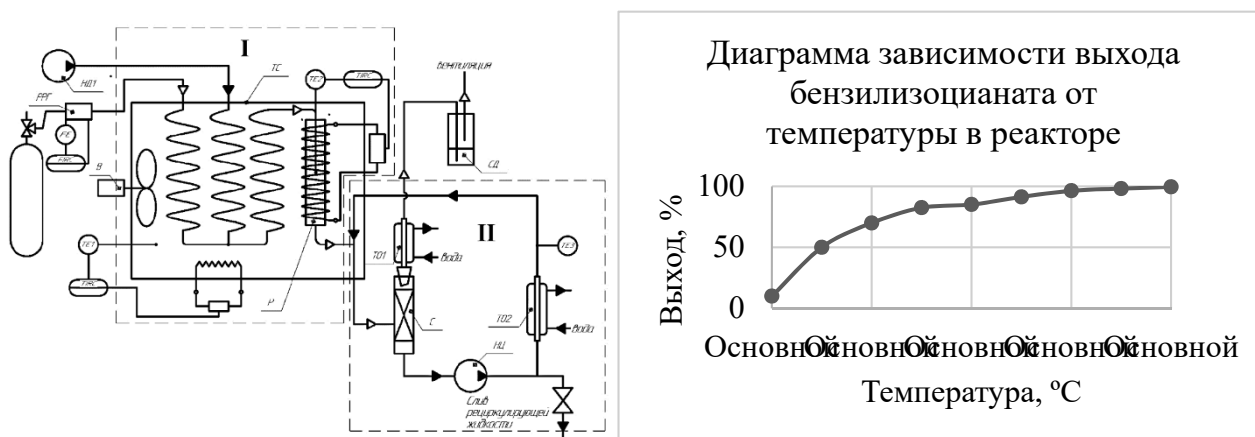
Тел.: 8(495) 944-32-73. E-mail: ratmir@engchem.ru

Изоцианаты будучи весьма востребованными в химической промышленности широко применяются в производстве полимеров, тепло- и звукоизоляционных материалов, клеев, ЛКМ, а также являются ценными полупродуктами в тонком органическом синтезе пестицидов и других биологически активных веществ. Основным путем получения изоцианатов остаётся фосгенный метод, который неэкологичен и в силу токсичности при утечке потенциально вреден здоровью человека и окружающей среде в целом.



Альтернативным бесфосгенным способом получения изоцианатов является реакция термического разложения эфиров N-замещенной карбаминовой кислоты. В частности, в нашем случае реализуется термолиз N-алкил-О-алкилкарбаматов на N-алкилизотиоцианат и соответствующий спирт.

Для осуществления термолиза N-алкил-О-алкилкарбаматов газофазным методом была создана лабораторная установка, включающая в себя зоны преднагрева (I), реактор (P) и зону сорбции продуктов реакции (II). В рецикле зоны II содержится раствор амина, который переводит химически активный изоцианат в более устойчивое соединение-мочевину, и 3,5-дибромпиридина, играющего роль внутреннего стандарта. Метод анализа: ВЭЖХ.



При использовании в качестве исходного реагента N-бензил-О-метилкарбамата получена зависимость выхода целевого продукта (до 99%) от температуры реактора при прочих равных условиях.

ПРОИЗВОДНЫЕ ХЛОРИНА E_6 ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИПОСОМАЛЬНОЙ ФОРМЫ

¹Доктор М.А., Ларкина Е.А., ²Никольская Т.А.

¹ ФГБОУ ВО «МИРЕА – Российский технологический университет» МИТХТ, Москва

² ФГБУН Институт биохимической физики имени Н. М. Эмануэля РАН, Москва

E-mail: xt.doktor.ma@mail.ru

Одним из способов борьбы с онкологическими заболеваниями является фотодинамическая терапия (ФДТ), где действующими компонентами являются: фотосенсибилизаторы (ФС), свет и кислород. Большинство используемых в методе ФС являются гидрофобными соединениями и, следовательно, не растворимы в биологических жидкостях. Для преодоления этой проблемы проводятся химические изменения структуры соединений или используют носители, представляющие собой наночастицы, например липосомы [1].

Целью нашей работы являлось получение производных хлорина e_6 с максимальной эффективностью включения в липосомальные везикулы при минимальном количестве липида и изучение фототоксических свойств, полученных наночастиц. В ходе работы были получены производные хлорина e_6 , содержащие от 0 до 3 гидроксильных групп в 3 и/или 13 положениях макроцикла по стандартным методикам[2], которые впоследствии были включены в липидные везикулы.

На основании полученных данных было обнаружено, что при наличии свободной карбоксильной группы в остатке пропионовой кислоты по 17 положению хлоринового макроцикла эффективность включения возрастает. Определены размеры и дзета потенциал всех полученных липосомальных форм, а также изучено влияние времени на изменение эффективности включения.

Для свободных и липосомальных форм соединений C_3OH , mC_3OH , $mC_3OHdiol$ были проведены испытания *in vitro* на опухолевых клетках лейкоза мышей Р-388 (асцитной формы). Все соединения обладали фототоксичностью и не обладали темновой токсичностью при исследованных концентрациях (10^{-7} - 10^{-6} М).

Список литературы:

1. Lasic D.D. Liposome Technology. 1995, P. 493—519.
2. Gerlach B. Sarah E.B., Smith B.M. Novel Synthetic Routes to 8-Vinyl Chlorophyll Derivatives // Organic Chemistry Research. 1998, V. 63, P. 2314—2320.

ГИДРОГАЛОГЕНИДЫ АМИНОВ – НОВЫЕ МЕДИАТОРЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ С УЧАСТИЕМ С-Н КИСЛОТ

Е. О. Дорофеева, А. Н. Верещагин, А. М. Гордеева

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Электроорганический синтез – интенсивно развивающаяся область современной химии [1]. Непрямые электрохимические превращения в присутствии медиаторов нашли широкое применение в синтезе различных классов органических соединений [2]. В настоящем исследовании предлагается новый тип электрокаталитической системы, в которой в качестве медиатора и электролита используются соли аминов с общей формулой $[R_3N^+] Hal^-$, а в качестве растворителя – апротонные органические растворители.



Условия новой электрокаталитической системы обеспечивают градиент основности в прикатодной области и градиент концентраций молекулярного галогена в прианодной области, сохраняя электронейтральность среды в целом. Учитывая возможность гидрогалогенидов аминов поддерживать катодный и анодный процесс в совокупности с их хорошей растворимостью в большинстве растворителей, отпадает необходимость введения дополнительных электролитов. Особо следует отметить, что данные электрохимические трансформации осуществлены как в спиртах, так и в апротонных растворителях, в частности, в ацетонитриле. Ранее медиаторные системы галогенид/галоген для превращений с участием С-Н кислот использовались исключительно только в спиртах, так как галогенид-ион вводился в реакцию в виде солей щелочных металлов, которые нерастворимы в апротонных растворителях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-33-00301).

Список литературы:

1. Jiang, Y.; Xu, K.; Zeng, C. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 4485.
2. Francke, R.; Little, R. D. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 2492.

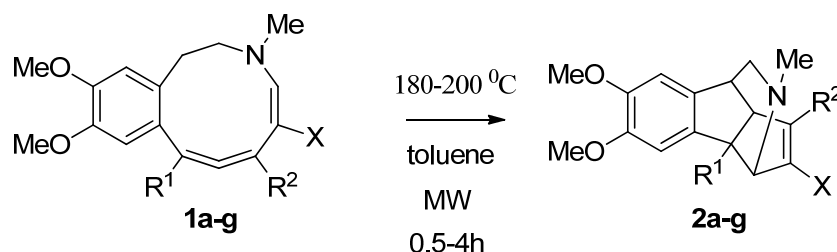
ПРЕВРАЩЕНИЯ БЕНЗО[*d*]-3-АЗА-ЦИКЛОДЕКА-4,6,7-ТРИЕНОВ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Т. В. Евенко, М. С. Кобзев

Российский университет дружбы народов

117198 Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6. E-mail: 26marishka.ru@mail.ru

Ранее на кафедре органической химии РУДН был разработан синтез бензо[*d*]-3-аза-циклодека-4,6,7-триенов [1] с алифатическими заместителями в 8-м положении. Для установления синтетических границ реакций, нами были получены азациклические аллены **1a-g** с электронодонорными и электроакцепторными заместителями при С-8. Мы изучили трансформации алленов при микроволновом облучении при 180 °С. Установлено, что бензо[*d*]-3-аза-циклодека-4,6,7-триены **1** с арильными заместителями, превращаются в сложные каркасные соединения **2**, а электронные эффекты заместителей не влияют на характер трансформаций.



В таблице приведены выходы циклопентаинденов **2a-g** при проведении процесса термолиза.

Аллен 1	R ¹	R ²	X	T, °C	Выходы инденов 2 , %	Время реакции, ч
a	<i>i</i> -Pr	CF ₃	CO ₂ Me	200	60	4
b	C ₆ H ₄ -F- <i>p</i>	Ph	CO ₂ Me	180	69	1.5
c	C ₆ H ₄ -Me- <i>p</i>	Ph	CO ₂ Me	180	67	2
d	C ₆ H ₄ -NO ₂ - <i>p</i>	Ph	CO ₂ Me	180	59	1
e	C ₆ H ₄ -F- <i>p</i>	Ph	COMe	180	76	0.5
f	C ₆ H ₄ -OMe- <i>p</i>	Ph	COMe	180	73	1
g	C ₆ H ₄ -Me- <i>p</i>	Ph	COMe	180	89	1

Строение всех полученных соединений подтверждено данными ЯМР ¹H, ¹³C-спектроскопии, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (грант № 18-33-00526) и РФФ (проект № 18-73-10057).

Список литературы:

1. L. Voskressensky, A. Titov, M. Dzhankaziev, T. Borisova, M. Kobzev, P. Dorovatovskii, V. Khrustalev, A. Aksenov, A. Varlamov, *New J. Chem.* **2017**, *41*, 1902.

β-ГИДРОПЕРОКСИ-β-ПЕРОКСИЛАКТОНЫ – ПЕРВЫЕ СРЕДИ РАВНЫХ

М. В. Екимова^{1,2}, В. А. Виль¹, А. О. Терентьев¹

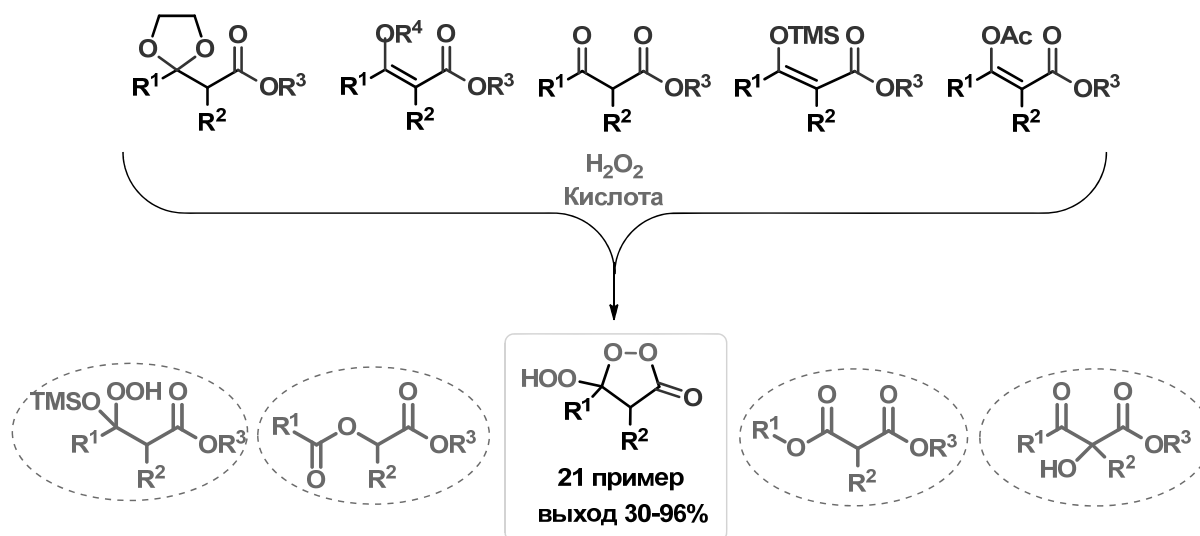
¹Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47.

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

125047 Москва, Мясницкая площадь, 9. E-mail: maria_ekimova-kiselyova@mail.ru

Открытие противомаларийного препарата артемизинина привело к бурному развитию медицинской химии органических пероксидов. В последние годы было обнаружено, что органические пероксиды проявляют противопаразитарную, противоопухолевую, противовирусную и фунгицидную активность. Селективный синтез органических пероксидов представляет собой трудную задачу, так как часто образуется сложная смесь продуктов окисления и перегруппировок.



Обнаружен уникальный процесс – образование исключительно β-гидроперокси-β-пероксолактонов из β-кетозэфиров и их производных в системе H_2O_2 /Кислота [1]. Эффективным катализатором процесса является $\text{VF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$. Полученные циклические пероксиды обладают высокой стабильностью и могут быть полезны для дальнейших синтетических превращений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-33-00651).

Список литературы:

1. V. A. Vil', G. P. Gomes, M. V. Ekimova, K. A. Lyssenko, M. A. Syroeshkin, G. I. Nikishin, I. V. Alabugin, A. O. Terent'ev. *J. Org. Chem.* **2018**, 83, 13427–13445.

СИНТЕЗ 3-(1,2,4-ТРИАЗОЛИЛМЕТИЛ)-6-АРИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛО-[3,4-b]-1,3,4-ТИАДИАЗОЛОВ

Е.В. Иванова^а, Г.В. Цаплин^{а,б*}, С.В. Попков^а

^аРоссийский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

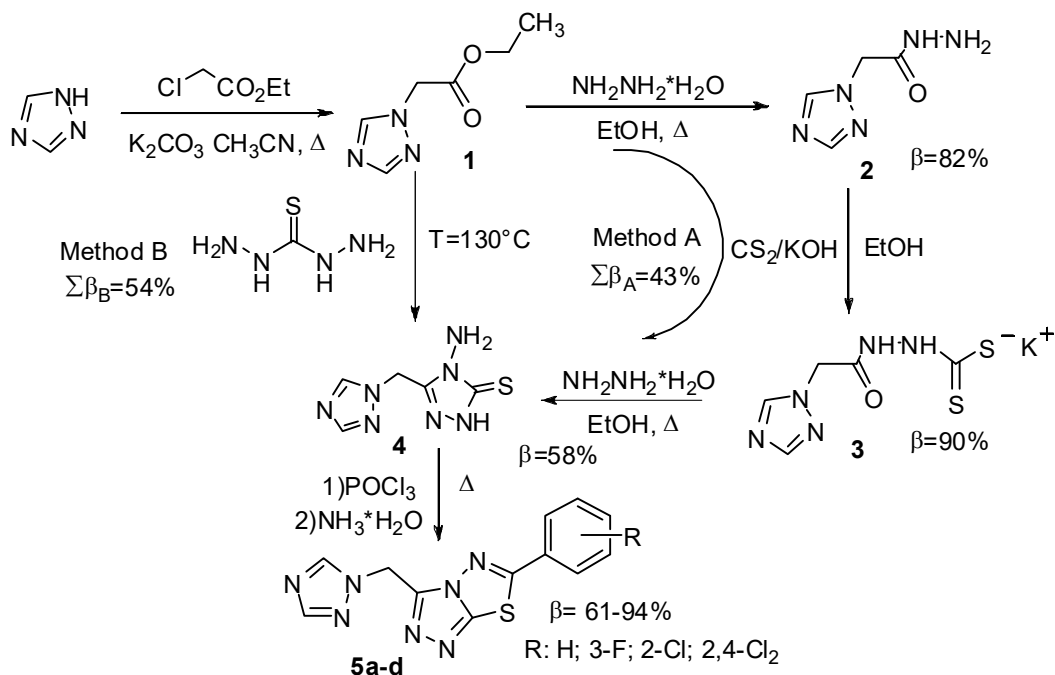
Миусская пл., 9, Москва, 125047. E-mail: tsaplingv@mustr.ru

^бИнститут органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47.

На рынке современных системных фунгицидов преобладают производные 1,2,4-триазола. Ранее выявлен ряд замещенных 1,2,4-триазол-3-тиолов обладающих фунгицидными свойствами [1]. Далее при синтезе аннелированных бигетероциклических соединений был получен 4-амино-1,2,4-триазол-3-тион и его производные.

Синтез целевого класса соединений осуществляли по схеме приведенной ниже. Сложный эфир конденсировали с гидразин гидратом в этаноле, гидразид **2** ацилировали сероуглеродом, а затем соль циклизовали с образованием ключевого 4-аминотриазол-3-тиона.



Альтернативно трехстадийному методу (А) получения аминотриазолтиона **4** с общим выходом 43%, предложен высокоэффективный одностадийный способ получения (В) с выходом 54%, созвучный постулатам «зеленой химии».

Циклоконденсацией 4-аминотриазол-3-тиона **4** с ароматическими кислотами под действием оксихлорида фосфора (V) получены 3-(1,2,4-триазолилметил)-6-арил-1,2,4-триазоло-[3,4-b]-1,3,4-тиадиазолы **5a-d** с выходами от 61-94%.

Список литературы:

1. Цаплин Г.В., Попков С.В., Алексеенко А.Л. и др. Пат. RU 2668212 (РФ), (2018).

СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНЫЙ ТРЁХКОМПОНЕНТНЫЙ СИНТЕЗ ТЕТРАГИДРОПИРИДИНОВ

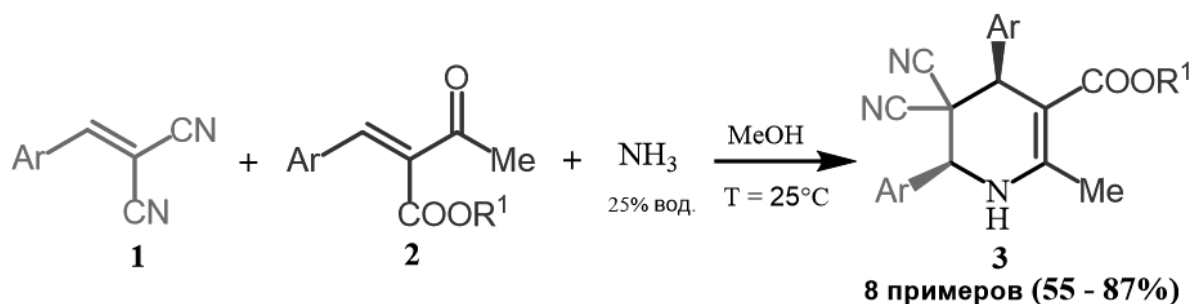
Т. М. Илиясов, А. Н. Верещагин

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: nfsmwm5@mail.ru

Тетрагидропиридин и его аналоги, такие как 1,4-дигидропиридин, пиперидин и пиридин, обладают широким спектром биологических и фармацевтических свойств. Например, хорошо известно, что тетрагидропиридины являются терапевтическими агентами при лечении гипертонии и стенокардии [1,2], а также проявляют различные виды фармакологической активности, включая нейропротекцию, неконкурентное ингибирование топоизомеразы I, противораковую активность и ингибирование ВИЧ-протеазы [3-5].

Осуществлён трехкомпонентный синтез замещенных тетрагидропиридинов из алкилиденмалонитрилов, эфиров 2-ацетил-3-арилакриловых кислот и водного аммиака в качестве источника азота для тетрагидропиридинового цикла.



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 17-73-20260.

Список литературы

1. S. Goldmann, J. Stoltefuss, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1991, **30**, 1559.
2. B. J. Epstein, K. Vogel, B. F. Palmer, *Drugs*, 2007, **67**, 1309.
3. S. R. M. D. Morshed, K. Hashimoto, Y. Murotani, M. Kawase, A. Shah, K. Satoh, H. Kikuchi, H. Nishikawa, J. Maki, H. Sakagami, *Anticancer Res.*, 2005, **25**, 2033.
4. L. Bazargan, S. Fouladdel, A. Shafiee, M. Amini, S. M. Ghaffari, E. Azizi, *Cell Biol. Toxicol.*, 2008, **24**, 165.
5. A. Hilgeroth, H. Lilie, *Eur. J. Med. Chem.*, 2003, **38**, 495.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ СБОРКА МАКРОДИОЛИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ В СВОЕЙ СТРУКТУРЕ 1Z,5Z-ДИЕНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

И.И. Исламов, В.А. Дьяконов, Е.С. Черникова, М. М. Самиева, У.М. Джемилев

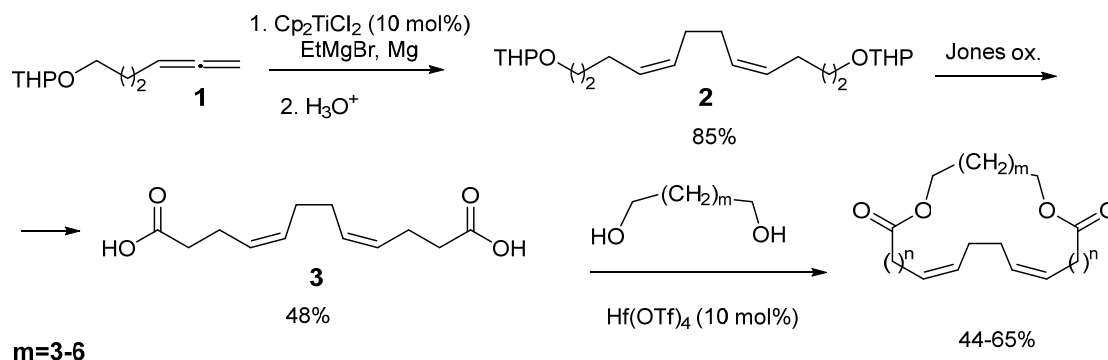
*Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук
450075 Уфа, Проспект Октября, 141. E-mail: iislamovi@gmail.com*

Макродиолиды являются весьма привлекательным классом соединений для исследований в органической и медицинской химии благодаря их большому структурному разнообразию и широкому спектру проявляемых биологических активностей.

В представленной работе приведен пример синтеза ранее не описанных практически важных макродиолидов, содержащих в своей структуре 1Z,5Z-диеновые фрагменты, перспективных в качестве противоопухолевых и антибактериальных препаратов.

Для получения непредельных макроциклических соединений первоначально синтезировали 1,12-додека-4Z,8Z-диендикарбоновую кислоту **3**, с применением на ключевой стадии синтеза реакции Ti-катализируемого межмолекулярного гомо-цикломагнирования O-содержащих 1,2-диенов с помощью реактивов Гриньяра (Схема 1) [1]. На завершающем этапе сборки макродиолидов 1,12-додека-4Z,8Z-диендикарбоновая кислота **3** вступает в реакцию межмолекулярной этерификации с алифатическими α,ω -диолами, катализируемой трифлатом гафния $\text{Hf}(\text{OTf})_4$, с образованием целевых макроциклических дилактонов **4** (Схема 1)[2].

Схема 1



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (Грант №17-73-10136).

Список литературы:

1. D'yakonov, V. A., Makarov, A. A., Makarova, E. K., Dzhemilev, U. M. *Tetrahedron*, **2013**, 8516.
2. D'yakonov, V.A., Islamov, I.I., Khusainova, E.M., Dzhemilev, U.M. *Mendeleev Communications*, **2018**, 28, 5033.

НАПРАВЛЕННЫЙ КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАКРОДИОЛИДОВ

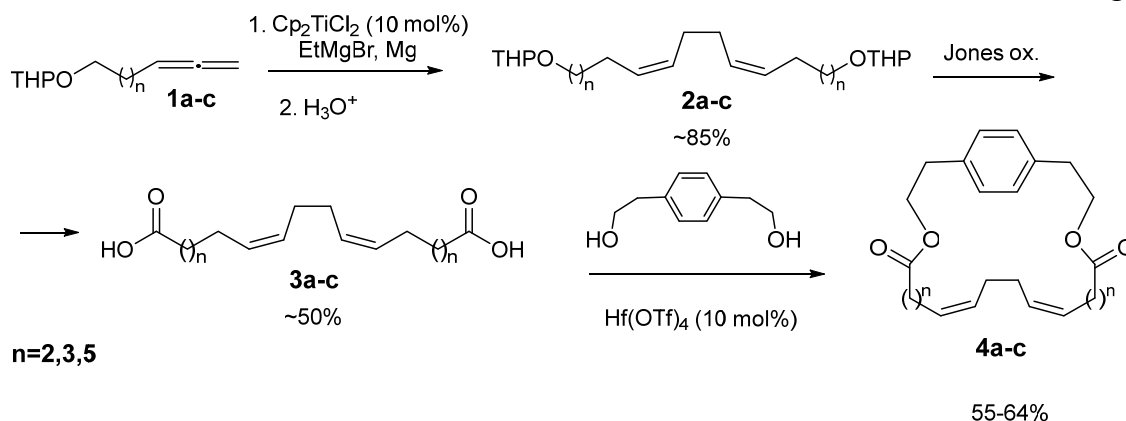
И.И. Исламов, В.А. Дьяконов, Е.С. Черникова, М. М. Самиева, У.М. Джемилев

Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук
450075 Уфа, Проспект Октября, 141. E-mail: iislamovi@gmail.com

В докладе приводятся данные по разработке оригинального метода синтеза ранее неописанных практически важных макродиолидов, содержащих в своей структуре 1Z,5Z-диеновые фрагменты, с выходами 55-64% и стереоселективностью (>99%).

Разработанный метод включает синтез α,ω -алка- $nZ,(n+4)Z$ -диендикарбоновых кислот **3a-c** (1,12-додека-4Z,8Z-диендикарбоновая кислота (**3a**), 1,14-тетрадека-5Z,9Z-диендикарбоновая кислота (**3b**), 1,18-октадека-7Z,11Z-диендикарбоновая кислота (**3c**)), основанный на применении реакций Ti-катализируемого межмолекулярного гомоцикломагнирования O-содержащих 1,2-диенов с помощью реактивов Гриньяра (Схема 1) [1]. Введение α,ω -алка- $nZ,(n+4)Z$ -диендикарбоновых кислот **3a-c** в реакцию межмолекулярной этерификации с ароматическими α,ω -диолами, катализируемой трифлатом гафния Hf(OTf)₄, приводит к образованию целевых макроциклических дилактонов **4a-c** (Схема 1), перспективных в качестве противоопухолевых и антибактериальных препаратов [2].

Схема 1



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (Грант №17-73-10136).

Список литературы:

1. D'yakonov, V. A., Makarov, A. A., Makarova, E. K., Dzhemilev, U. M. *Tetrahedron*, **2013**, 8516.
2. D'yakonov, V.A., Islamov, I.I., Dzhemileva, L.U., Khusainova, E.M., Yunusbaeva, M.M., Dzhemilev, U.M. *Tetrahedron*, **2018**, 74, 4606.

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ОРТО-ЗАМЕЩЕННЫХ БИСПИРИДИНИЕВЫХ СОЛЕЙ НА ОСНОВЕ БИФЕНИЛА И БИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА

Е. А. Капелистая,^a Н. А. Фролов,^b А. Н. Верещагин^b

^a *Российский химико-технологический университет им. Д. И.*

Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., 9,

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

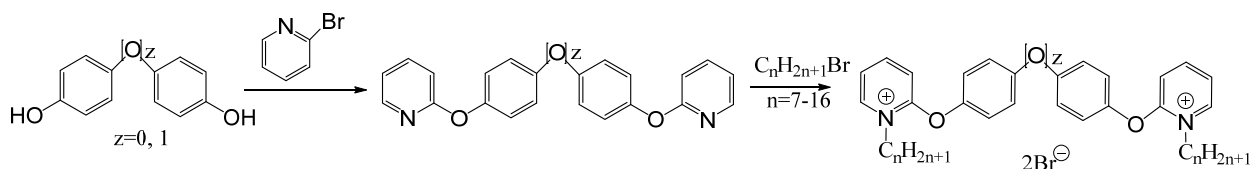
119991, Москва, Ленинский пр., 47. E-mail: eakapelistaya@gmail.com

Сегодня важной проблемой является увеличение резистентности патогенных микроорганизмов к антисептикам и дезинфицирующим средствам. Поэтому актуальной задачей выступает синтез и анализ новых соединений, обладающих антибактериальной активностью.

Четвертичные аммонийные соли (ЧАС) являются одними из перспективных классов антисептиков, которые способны проявлять антибактериальные свойства. В настоящий момент ЧАС применяются как поверхностно-активные вещества, красители, нервно-мышечные блокирующие агенты и дезинфицирующие средства [1]. Как антибактериальные средства широкого спектра действия, ЧАС применяются в медицине.

Соли пиридиния и биспиридиния составляют важную подгруппу ЧАС. Эти соединения являются эффективными антимикробными агентами из-за их высокого противомикробного действия на широкий спектр грамположительных и грамотрицательных бактерий, грибов и некоторых вирусов. Соответственно, они могут применяться в медицине, так как обладают невысокой цитотоксичностью [2, 3].

Нами были синтезированы два новых типа биспиридиниевых солей. В качестве спейсера, были использованы бифенил и бифениловый эфир.



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 17-73-20260.

Список литературы

1. Jennings M.C., Minbiole K.P.C., Wuest W.M., *ACS Infect. Dis.*, 2015, **1(7)**, 288.
2. Kourai H., Yabuhara, T., Shirai A., Maeda T., Nagamune H., *Eur. J. Med. Chem.*, 2006, **41**, 437.
3. Tsuji Y., Yamamoto M., Vereshchagin A.N., Dorofeev A.S., Geyvandova T. A., Agafonova I. F., Geyvandov R. K., *Patent 158045 WO*, 2014.

СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНЫЙ МУЛЬТИКОМПОНЕНТНЫЙ СИНТЕЗ ЭФИРОВ 3-ЦИАНО-6-ОКСО-2,4-ДИАРИЛПИПЕРИДИН-3,5- ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

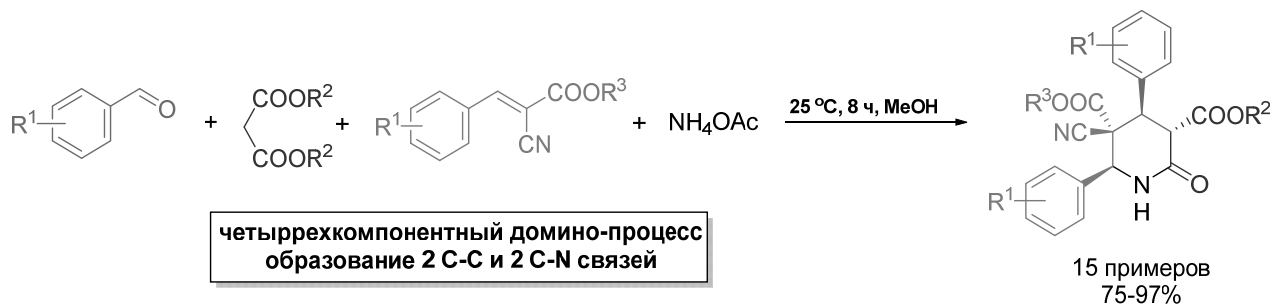
К. А. Карпенко, А. Н. Верещагин, М. Н. Элинсон

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: karpenkok_09@mail.ru

Пиперидин является ключевым структурным фрагментом обширного ряда биологически активных соединений, которые нашли применение в лекарственных препаратах различного действия. Известны производные пиперидина, проявляющие противовирусную активность [1]. Ранее были описаны единичные примеры мультикомпонентного синтеза замещенных пиперидинов [2], что подтверждает экономическую и практическую целесообразность разработки синтетических методов их получения и актуальность этой задачи в современной органической химии.

Нами установлено, что четырехкомпонентная домино-реакция замещенных бензилиденцианоацетатов, бензальдегидов и диалкилмалонатов в присутствии ацетата аммония в метаноле приводит к образованию эфиров 3-циано-6-оксо-2,4-диарилпиперидин-3,5-дикарбоновых кислот 75-97%:



Реакция проста в осуществлении, конечные соединения не требуют специфической очистки: выделяются простым фильтрованием.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 17-73-20260.

Список литературы:

1. П.В. Решетов, А.П. Кривенько, Е.И. Бореко, Г.В. Владыко, Л.В. Коробченко. *Химико-фармацевтический журнал*, **1990**, *12*, 27-29.
2. Liu, H.; Zhou, Z.; Sun, Q.; Yun Li, Yan Li, Liu, J.; Yan, P.; Wang, D.; Wang, C. *Combinatorial Science*, **2012**, *14*, 366–371.

СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТИАЗОЛИНА ИЗ α -РОДАНОКЕТОНОВ

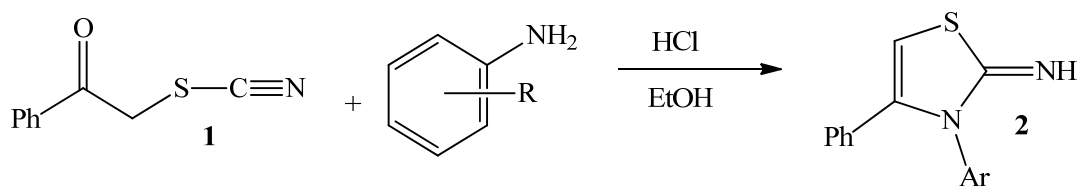
В. К. Киндоп, В.В. Доценко, А.В. Беспалов

Кубанский государственный университет, факультет химии и высоких технологий,

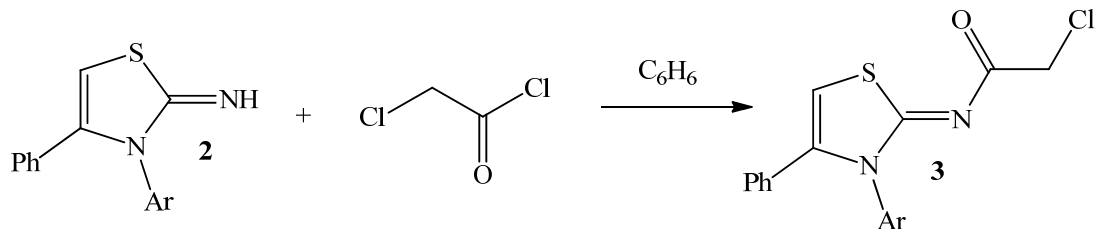
350040 г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149

E-mail: slavakindop@mail.ru

Известно, что реакции α -роданокарбонильных соединений с аминами, и в частности, реакции фенацилроданида (**1**) с замещенными анилинами в присутствии кислотного катализатора, приводят к образованию замещенных производных тиазолин-2-имина **2** [1, 2].



Нами установлено, что взаимодействие тиазолин-2-иминов **2** с хлорацетилхлоридом дает замещенные хлорацетамиды **3** с выходами 53-76%. Данные соединения представляют интерес как реагенты для тонкого органического синтеза, а также как перспективные агрохимикаты или их предшественники.



Строение полученных соединений подтверждено комплексом спектральных данных, а именно данные ЯМР спектроскопии и ИК- спектроскопии.

Список литературы:

1. Beyer, H.; Ruhlig, G. *Chem. Ber.* **1956**, 89, 107.
2. Fajkusova, D.; Pazdera, P. *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **2005**, 180, 1683.

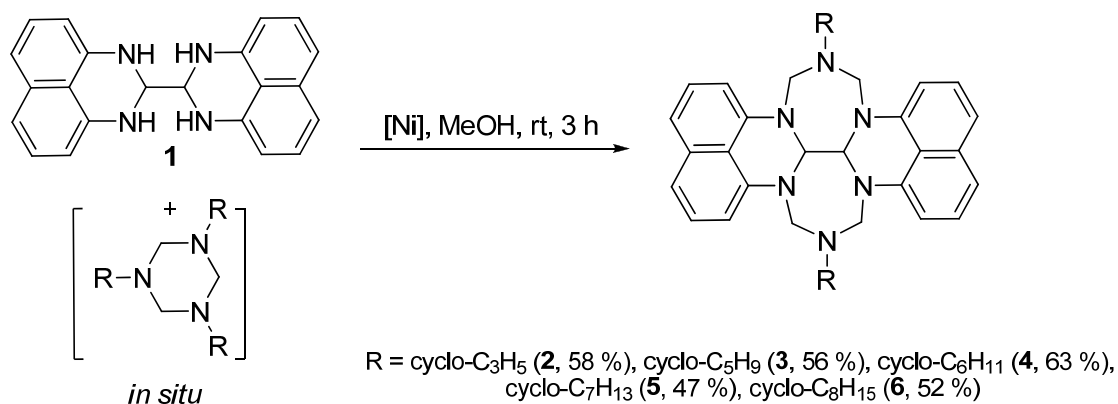
КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

ГЕКСАГИДРОГЕКСААЗАГЕПТАЛЕНОБИС[1,10-*ab*]ФЕНАЛЕНОВ

В.Ю. Кирсанов, В.М. Яныбин, Е.Б. Рахимова, А.Г. Ибрагимов

*Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,**450075, Уфа, проспект Октября 141, e-mail: rakhimovaelena@mail.ru*

В мировой литературе описаны методы синтеза три- и тетраазациклопента[*c,d*]феналенов, в том числе их серосодержащих аналогов. Подобные полициклические соединения, в том числе производные перимидина, представляют интерес в качестве соединений с широким спектром биологической активности [1]. В настоящем докладе впервые представлены данные по синтезу гексагидрогексаазагепталенобис[1,10-*ab*]феналенов – нового типа аннелированных полиазаполициклов. Установлено, что гетероциклизация 2,2',3,3'-тетрагидро-1Н,1'Н-2,2'-биперимидина (**1**) с 1,3,5-трициклоалкил-1,3,5-триазианами проходит с селективным образованием 8,17-дициклоалкил-8,9,15с,15d,17,18-гексагидро-6b,8,9a,15b,17,18a-гексаазагепталенобис[1,10-*ab*]феналенов (**2–6**) с выходами 47–63%. Синтезированные с помощью тетрагидробиперимидина полиазаполициклы содержат в себе гетероциклическое ядро и два фрагмента нафталена.



Предложенные структуры соединений (**2–6**) установлены на основании данных ЯМР с привлечением 2D методик и подтверждены регистрацией молекулярных пиков в масс-спектрах положительных ионов, полученных ионизацией с помощью лазерной десорбции из матрицы, с регистрацией их времени пролёта в отражательном режиме (MALDI TOF/TOF).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 18-33-00528.

Список литературы:

1. Пожарский, А.Ф.; Дальниковская, В.В. *Усп. хим.* **1981**, 50(9), 1559.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ЦИКЛОПРОПАНОВ С ДИЕНАМИ

Д.А. Князев^{[1],[2]}, М.А. Зотова^[1], Р.А. Новиков^[1], Ю.В. Томилов^[1]

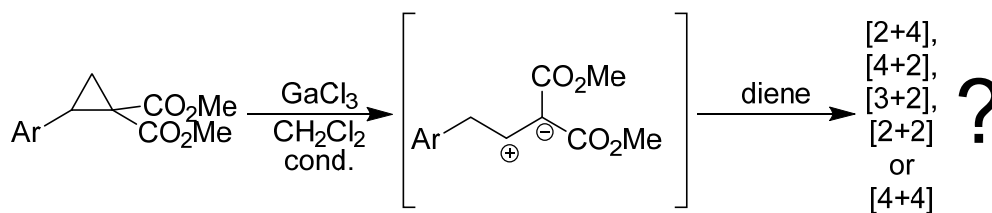
[1] *Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН*

119991 Москва, Ленинский просп. 47.

[2] *Высший химический колледж РАН, Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева*

125047, Москва, Миусская пл., 9. E-mail: dani.fursten@gmail.com

Донорно-акцепторные циклопропаны (ДАЦ) широко используются в качестве универсальных строительных блоков в органическом синтезе [1]. Известно, что ДАЦ под действием различных кислот Льюиса способны образовывать 1,3-цвиттер-ионы путём раскрытия циклопропанового кольца. Ранее в нашей лаборатории было обнаружено, что при использовании в качестве кислоты Льюиса соединения галлия, 1,3-цвиттер-ион способен перегруппироваться в 1,2-диполь, что открывает новые синтетические пути в химии ДАЦ [2]. В настоящее время данная область химии продолжает интенсивно развиваться.



В рамках проводимой нами работы по изучению реакций ДАЦ с непредельными субстратами под действием галогенидов галлия был получен ряд аддуктов с диенами различного строения. Получены продукты [2+4], [2+2] и [3+2]-циклоприсоединения с серией ДАЦ, а также произведена оптимизация условий эксперимента. Стоит отметить, что в литературе известно несколько примеров подобных реакций, однако, во всех работах ДАЦ использовались в качестве источника 1,3-цвиттер-ионных интермедиатов.

Список литературы:

1. Reissig, H. U.; Werz, D. B. (Guest Editorial), Special Issue: Chemistry of Donor-Acceptor Cyclopropanes and Cyclobutanes. *Israel J. Chem.* 2016, 56, 365–577.
2. Novikov, R. A.; Tarasova, A. V.; Korolev, V. A.; Timofeev, V. P.; Tomilov, Y. V. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014, 53, 3187.

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОЙ КООРДИНАЦИОННОЙ КЛЕТКИ И 1D КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТИАКАЛИКС[4]АРЕНА С КАТИОНАМИ ЦИНКА(II) И КОБАЛЬТА(II)

М.В. Князева, А.С. Овсянников, И.А. Михайлова, С.Е. Соловьёва, И.С. Антипин

*Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова – обособленное
подразделение ФИЦ КазНЦ РАН*

420088 г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8. E-mail: maria-mary-25@mail.ru

Тиакаликс[4]арены в стереоизомерной форме конус (рисунок 1) являются привлекательными лигандами для создания новых кластероподобных координационных соединений благодаря близкому расположению в пространстве донорных координирующих центров (тиоэфирные или сульфоксидные мостики, а также фенольные гидроксильные группы) [1].

В рамках данной работы был осуществлен синтез новой супрамолекулярной клетки, а также 1D координационного полимера в результате взаимодействия тиакаликс[4]арена (Рис. 1а, X=SO₂), катионов переходных металлов (Co(II), Zn(II)), а также аминотерефталевой или бихинолиновой дикарбоновой кислоты. в качестве вспомогательных лигандов (Рис. 1б-в).

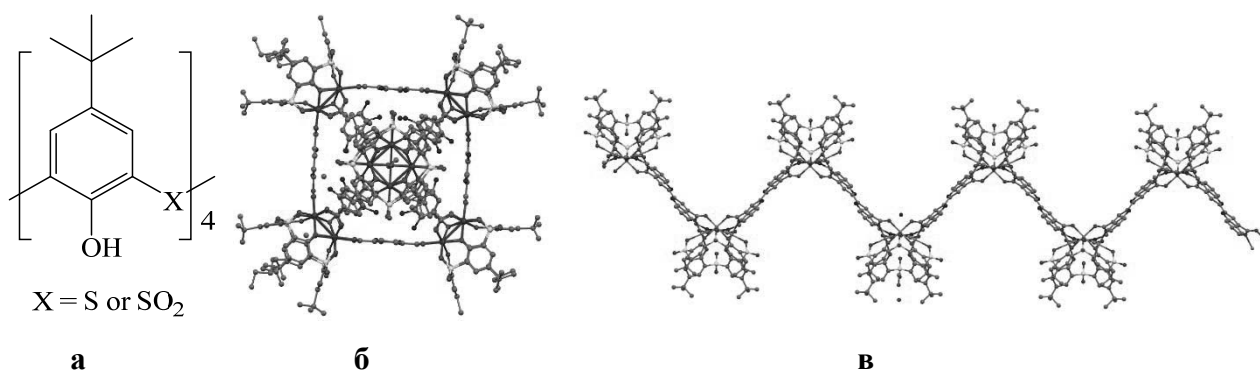


Рисунок 1 (а) Тиакаликс[4]арен (б) Кристаллическая структура октаэдрической супрамолекулярной клетки (в) Мотив 1D координационного полимера

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 17-73-20117.

Список литературы:

1. (a) Dai, F.R.; Wang Z.Q., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 8002. (b) Bi, Y.F.; Wang S.T.; Liu M., Du S.C.; Liao W.P., *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 6785. (c) Y. Bi; S. Du; W. Liao. *CoordChemRev*, **2014**, 276, 61-72.

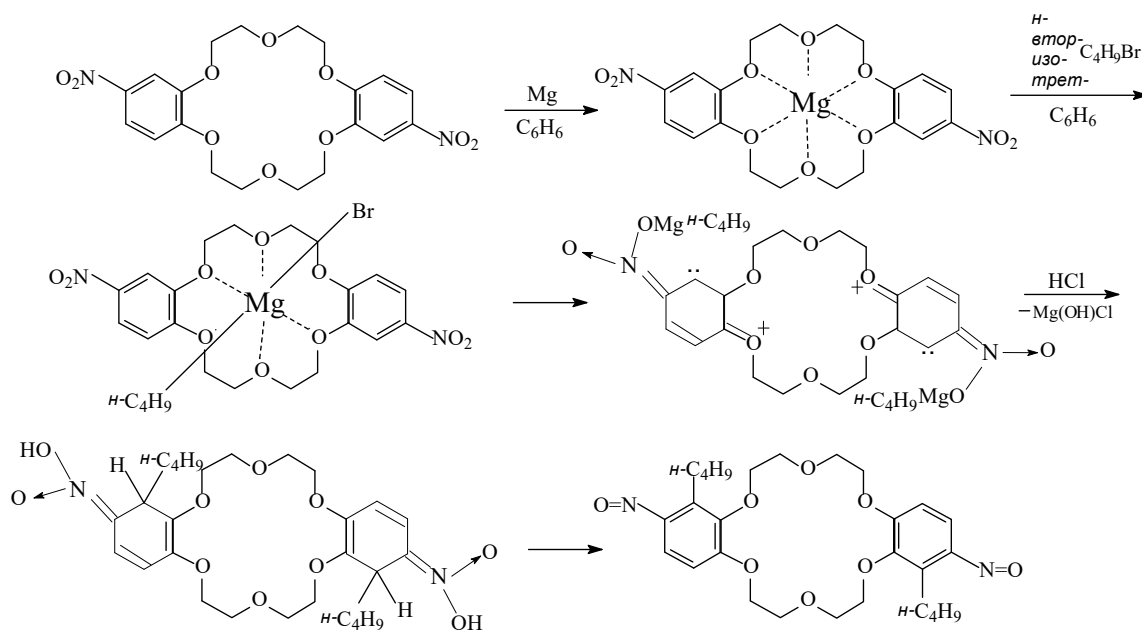
МЕХАНИЗМ АЛКИЛИРОВАНИЯ 4',4''-ДИНИТРОДИБЕНЗО-18-КРАУН-6 В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

Л.К. Козинская, Р.К. Козинский

Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека, 100174 Ташкент,

Узбекистан, ул. Университет 4, E-mail: lubasha_1985@mail.ru

Итальянскими химиками под руководством Дж. Бартолли [1] было проведено исследование селективного нуклеофильного алкилирования нитроаренов реактивами Гриньяра. Была показана возможность введения в бензольное кольцо алкильных заместителей различного строения. По аналогии с этим исследованием проведено алкилирование 4',4''-динитродибензо-18-краун-6 [2] бутилбромидом различного строения в условиях межфазного катализа в бензоле, что повлияло на механизм реакции и положение вновь входящего заместителя в бензольное ядро дибензо-18-краун-6:



Алкилирование 4',4''-динитродибензо-18-краун-6 происходит только с бутилбромидом нормального строения. Нитро- группа в данной реакции является не ориентантом, а по аналогии с карбоксильной группой образует промежуточное соединение.

3',3''-ди-*n*-бутил-4',4''-динитрозодибензо-18-краун-6 представляет собой аморфный порошок зеленого цвета (выход 75%). Структура доказана ¹H-, ¹³C- ЯМР- спектроскопией.

Список литературы:

1. Bartoli G., Bosco M., Melandri A., Voicelli *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 13, 2087.
2. Козинская Л.К. Теоретическая и экспериментальная химия глазами молодежи, Иркутск, 18-22 мая **2015**, 175.

СИНТЕЗ СОЛЕЙ БИСПИРИДИНИЯ НА ОСНОВЕ БИФЕНИЛА И БИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА С АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Конюхова В.Ю.^{1,2}, Фролов Н.А.², Верещагин А.Н.²

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

²Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119991, Москва, Ленинский пр.,
47. e-mail: miss.konyuhova@yandex.ru

Увеличение резистентности патогенных микроорганизмов к антимикробным агентам поднимает проблему синтеза новых соединений с антибактериальной активностью.

Четвертичные аммонийные соединения (ЧАС) являются одними из первых, нашедших широкое применение против патогенных бактерий. На настоящий момент ЧАС применяются как ПАВы, красители и дезинфицирующие средства [1]. Соли биспиридиния составляют важную подгруппу ЧАС. Данные вещества являются эффективными антимикробными агентами из-за их высокого противомикробного действия на широкий спектр грамположительных и грамотрицательных бактерий, грибов. Данные соли могут применяться в медицине при контакте с кожей человека, так как обладают невысокой цитотоксичностью [2, 3].

Синтезированы 2 новых типа биспиридиниевых солей с использованием в качестве спейсера бифенила и бифенилового эфира. Проведенные микробиологические исследования показали, что данные соли проявляют высокую активность против патогенных бактерий и грибов.

	Микроорганизмы	МИК (мкг/мл)
	<i>Staphylococcus aureus</i>	≤0,25
	<i>Escherichia coli</i>	≤0,25
	<i>Klebsiella pneumoniae</i>	2
	<i>Acinetobacter baumannii</i>	2
	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	4
	<i>Candida albicans</i>	≤0,25
	<i>Cryptococcus neoformans</i>	≤0,25

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 17-73-20260.

Список литературы:

- Jennings M., Minbiole K., Wuest W., *ACS Infect. Dis.*, 2015, **1**, 288.
- Kourai H., Yabuhara T. et al, *Eur. J. Med. Chem.*, 2006, **41**, 437.
- Y. Tsuji, M. Yamamoto, A.N. Vereshchagin et al, *Patent 158045 WO*, 2014.

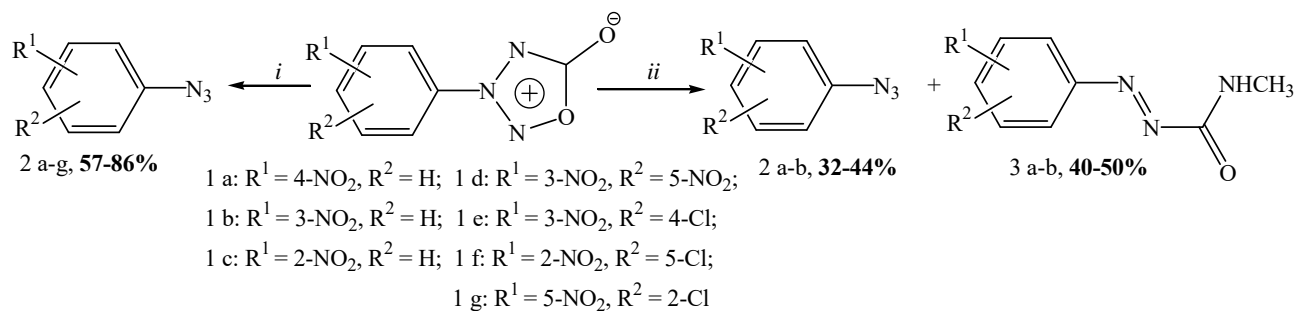
ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НИТРОПРОИЗВОДНЫХ 3-АРИЛ-1,2,3,4-ОКСАТРИАЗОЛИЙОЛАТОВ-5 С АММИАКОМ И МЕТИЛАМИНОМ

А. В. Корманов, И. Л. Далингер

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Мезоионные 3-арил-1,2,3,4-оксатриазолийолаты-5 (арилазасидноны) являются малоизученным классом ароматических гетероциклических соединений. Известные методы синтеза основываются на формировании азасиднонового цикла на последней стадии, а реакционная способность таких соединений не изучалась. Нами впервые исследована возможность использования реакции нуклеофильного замещения для функционализации арилазасиднонов. Как оказалось, под действием аммиака и метиламина азасидноновый цикл претерпевает ряд неожиданных превращений.



i: NH₃, MeOH, 25 °C, 20 ч; *ii*: MeNH₂, MeCN, 25 °C, 1 ч

Так взаимодействие с метанольным раствором аммиака во всех случаях приводит к образованию соответствующего азида **2a-g**. Однако, в реакциях с метиламином, наблюдается образование наряду с азидами **2** азакарбоксамидов **3** с сопоставимыми выходами. Предложено возможное объяснение такого направления реакции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект РФФИ № 16-29-01094).

СИНТЕЗ (2*S*, 3*S*, 4*R*)-2-ЭТИЛ-3-МЕТИЛ-*N*-ФЕНИЛ-1,2,3,4-ТЕТРАГИДРО-4-ХИНОЛИНАМИНА НА АЛЮМОСИЛИКАТАХ С РАЗЛИЧНОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ

С.А. Костылева¹, А.С. Артемьева², А.Р. Гатаулин¹, Н.Г. Григорьева¹, Б.И. Кутепов¹

¹Институт нефтехимии и катализа РАН

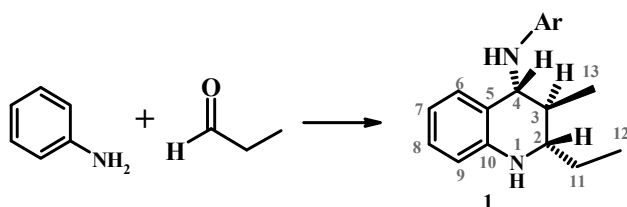
450075 Уфа, просп. Октября 141. E-mail: skostyleva_89@mail.ru

²ФГБОУ ВО Уфимский государственный нефтяной технический университет

450062 Уфа, ул. Космонавтов 1

Производные тетрагидрохинолинов (ТГХ) являются ключевыми строительными блоками в синтезе структур с высокой биологической активностью, а также используются как пестициды, антиоксиданты и др. Широко распространенным способом получения производных ТГХ является реакция Поварова, аза-Дильса-Альдера, катализируемая Cs₂CO₃, BiCl₃, CAN, SnCl₄ и Ni(CO)₄. В литературе отсутствует информация о получении производных ТГХ взаимодействием анилина с альдегидами на цеолитных катализаторах.

В данной работе приведены результаты исследования каталитических свойств микро-мезо-макропористого цеолита H-Ymmm (SiO₂/Al₂O₃ = 7.2) и мезопористого алюмосиликата ASM (Si/Al = 20) в синтезе (2*S*, 3*S*, 4*R*)-2-этил-3-метил-*N*-фенил-1,2,3,4-тетрагидро-4-хинолинамина (**1**) взаимодействием анилина с пропаналем при 250°C в проточной установке с объемной скоростью подачи сырья 7ч⁻¹, мольное соотнош. анилин: пропаналь = 1:2 (схема).



Схема

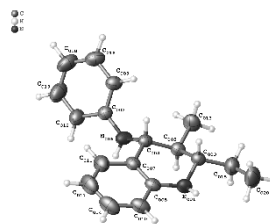


Рис. Структура (2*S*,3*S*, 4*R*)-2-этил-3-метил-*N*-фенил-1,2,3,4-тетрагидро-4-хинолинамина (**1**) в кристалле.

Было установлено, что основным продуктом реакции анилина с пропаналем на исследованных катализаторах является 2-этил-3-метил-*N*-фенил-1,2,3,4-тетрагидро-4-хинолинамин (**1**). Кроме ТГХ (**1**), из реакционной смеси выделены в индивидуальном виде *N*-алкиламины и 2,3-диалкилхинолины в соотношении ~ 1:2. Максимальный выход ТГХ (**1**) – 58% наблюдался на мезопористом алюмосиликате ASM.

Структура ТГХ (**1**) установлена с помощью 1D и 2D методик ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии, а также рентгеноструктурного анализа (CCDC-1846969) (рис.).

МУЛЬТИКОМПОНЕНТНЫЙ СИНТЕЗ 2-АМИНО-4-(3-ГИДРОКСИ-6-(ГИДРОКСИМЕТИЛ)-4-ОКСО-4H-ПИРАН-2-ИЛ)-4H-ХРОМЕНОВ

С. К. Крымов, Ю. Е. Анисина, А. Н. Верещагин, М. Н. Элинсон

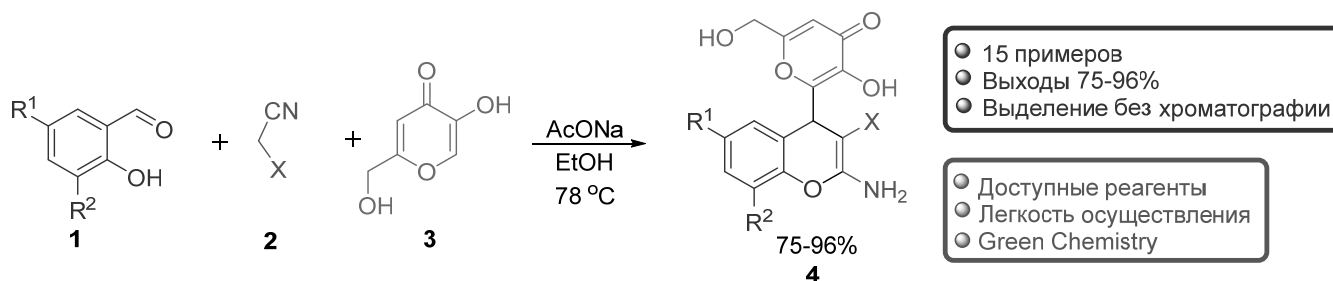
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: krymov.s.k@gmail.com

2-амино-4H-хромены, относящиеся к классу «privileged medical scaffold», проявляют антибактериальную, цитотоксическую, противогрибковую и противовоспалительную активности [1-3].

Койевая кислота, широко изученная в качестве ингибитора тирозиназы, является грибковым метаболитом. Фермент тирозиназа играет важную роль в биосинтезе меланина из тирозина. Этим объясняется применение койевой кислоты в косметологии в качестве осветляющего агента, а также в пищевой отрасли в качестве добавки, не допускающей гниения продуктов [4].

В настоящем исследовании была обнаружена новая мультикомпонентная реакция: в присутствии 10 мольн. % ацетата натрия в этаноле (1ч, кипячение) салициловые альдегиды **1**, малонитрил (или его производные) **2** и койевая кислота **3** реагируют с образованием новых 4-пиранил замещенных 2-амино-4H-хроменов **4** с выходами 75-96%:



Реакция проста в осуществлении, конечные соединения не требуют дополнительной очистки и выделяются простым фильтрованием с последующим промыванием небольшим количеством этанола.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (проект МД-545.2019.3).

Список литературы:

1. Fylaktakidou K. et al. *Curr. Pharm. Des.* **2004**, *10*, 3813.
2. Smyth T. et al. *Int. J. Antimicrob. Agents*, **2009**, *33*, 421
3. Kemnitzer W. et al. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2008**, *18*, 5571
4. Bentley R. *Nat. Prod. Rep.* **2006**, *23*, 1046.

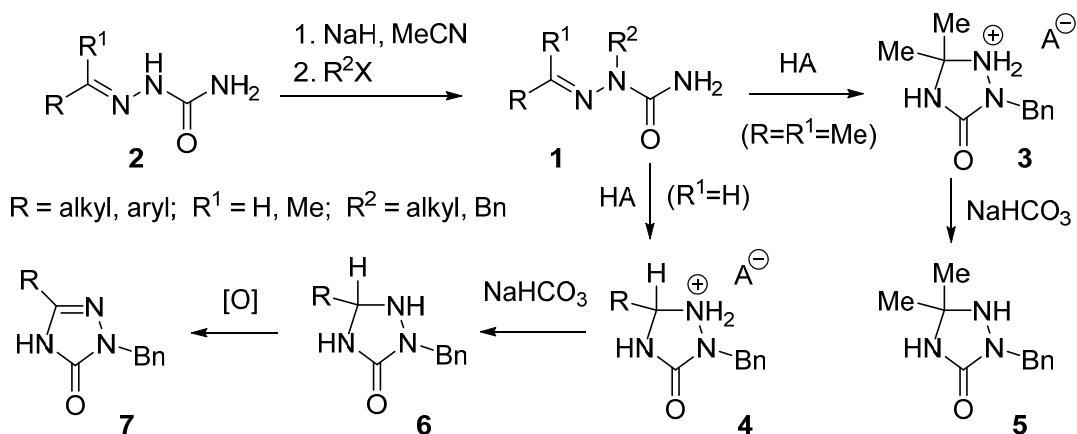
ПРОСТОЙ СИНТЕЗ 2-АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ СЕМИКАРБАЗОНОВ И ИХ ПРЕВРАЩЕНИЕ В ПРОИЗВОДНЫЕ 1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ОНА

Кувакин А.С., Фесенко А.А., Шуталев А.Д.

Российский технологический университет

119571 Москва, пр. Вернадского 86. E-mail: chaos4788@gmail.com

Семикарбазоны являются важными производными альдегидов и кетонов. Они служат для идентификации последних, широко используются в органическом синтезе, проявляют различные виды практически полезных свойств. Среди семикарбазонов их 2-замещенные представители остаются достаточно труднодоступными и наименее изученными. В настоящей работе нами предложен удобный общий метод синтеза 2-алкилсемикарбазонов **1**, основанный на реакции N2-алкилирования незамещенных семикарбазонов **2** после депротонирования последних под действием оснований, среди которых NaH оказался наиболее эффективным.



На примере 2-бензилсемикарбазонов алифатических альдегидов и кетонов **1** ($\text{R}^2 = \text{Bn}$) нами показано, что при обработке сильными кислотами Бренстеда (TFA, HCl, TfOH) в хлороформе они подвергаются внутримолекулярной циклизации с образованием солей 1,2,4-триазолидин-3-онов **3** и **4**. В то же время, в аналогичных условиях 2-бензилсемикарбазоны ароматических альдегидов **1** остаются инертными. При действии на соединения **3** и **4** водного раствора NaHCO_3 получены соответствующие свободные основания **5** и **6**. Обнаружено, что соединения **6** как в твердом состоянии, так и в растворах являются лабильными и претерпевают быструю ароматизацию с образованием 2,4-дигидро-3H-1,2,4-триазол-3-онов **7**. Эта неожиданная реакция имеет, по-видимому, окислительный характер и протекает под действием кислородом воздуха.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-316-70006).

ПОРОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ ДЛЯ АДСОРБЦИИ 2,4-ДИХЛОРФЕНОКСИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

С.А. Кулайшин, М.Д. Веденяпина

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

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

Использование гербицидов при выращивании различных культур приводит к их эмиссии в сточные воды. Одним из эффективных методов извлечения гербицидов, таких как, 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота (2,4-Д) и ее производных, является адсорбция на активированных углях.

Величину удельной поверхности и пористую структуру активированных углей (АУКО, УА_{СО₂}, Сибунит, GAC) изучали на автоматическом анализаторе ASAP 2020 путем низкотемпературной адсорбции азота (N₂, 77 К).

При анализе порометрических данных выявлено, что образцы УА_{СО₂} и Сибунит обладают мезо-, макро-, микропорами, что способствует установлению адсорбционного равновесия раньше, чем для образцов с микропорами (АУКО, GAC). Длительное время установления адсорбционного равновесия для АУКО и GAC может быть связано и с щелевидной формой пор, определенных по положению и виду петли гистерезиса на изотерме адсорбции азота (N₂, 77 К).

Величину адсорбции (q) определяли в стационарных условиях по уравнению:

$$q = (c_0 - c_t) \cdot v / m_c \text{ (мг/г)},$$

где m_c – масса адсорбент (мг), v – объем раствора (л), c_0 и c_t – концентрации гербицида (мг/л) в начале опыта и в течении времени t (час).

Показатель	GAC	АУКО	ПВХ (УА _{СО₂})	«Сибунит»
Величина адсорбции (2,4-Д, 25 °С, мг/г)	528	383	293	159
Площадь удельной поверхности ВЕТ (N ₂ , 77 К, м ² /г)	1513	1070	745	313

Было отмечено, что наибольшей величиной адсорбции обладают образцы с большей площадью удельной поверхности ВЕТ.

Определено, что наибольшей величиной адсорбции обладают микропористые адсорбенты с шириной пор менее 1 нм.

СИНТЕЗ ГЛИКОЛЬУРИЛОВ И ТИОГЛИКОЛЬУРИЛОВ С АНТИПРОЛИФЕРАТИВНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

А.О. Купцова,^{1,2} Г.А. Газиева¹

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

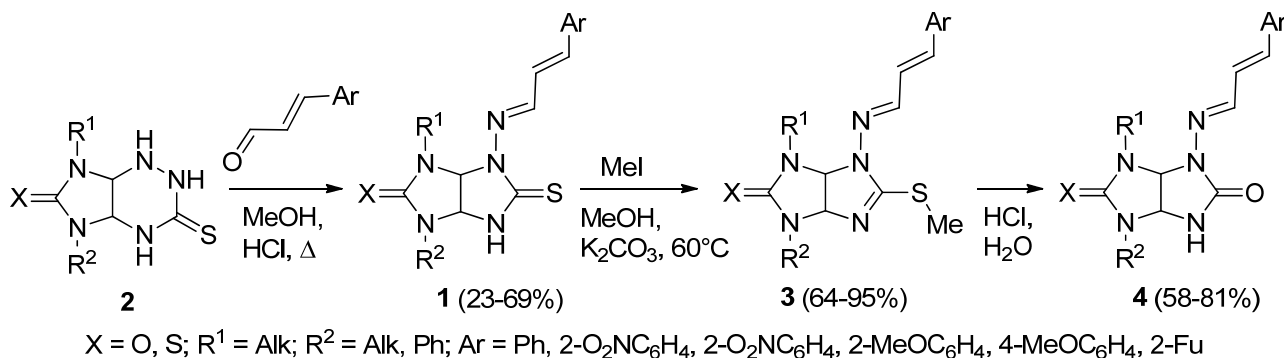
119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: ankipzova@rambler.ru

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

125047 Москва, Миусская пл., 9.

Поиск новых классов биологически активных азотсодержащих гетероциклических соединений и эффективных методов их синтеза является приоритетной задачей органической и медицинской химии.

Ранее мы разработали оригинальный метод синтеза тиогликольурилов **1** на основе тандемной реакции образования гидразона и сужения триазинового цикла пергидроимидазотриазинов **2** с производными (*E*)-3-фенилакролеина. Синтезированные соединения **1** проявили высокую антипролиферативную активность в отношении ряда линий опухолевых клеток [1].



В настоящей работе предложен метод замены атома серы на атом кислорода в положении 5 соединений **1**, включающий их S-алкилирование с последующим гидролизом алкилсульфанилпроизводных **3** с целью синтеза и исследования антипролиферативной активности гликольурилов и тиогликольурилов **4**.

Список литературы:

1. Gazieva, G.A.; Anikina, L.V.; Nechaeva, T.V.; Pukhov, S.A.; Karpova, T.B.; Popkov, S.V.; Nelyubina, Yu.V.; Kolotyrykina, N.G.; Kravchenko, A.N. *Eur. J. Med. Chem.* **2017**, *140*, 141.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ЦИКЛОПРОПАНОВ С БЕНЗАЛЬДЕГИДОМ ПРИ КАТАЛИЗЕ ФТАЛОЦИАНИНОМ ГАЛЛИЯ

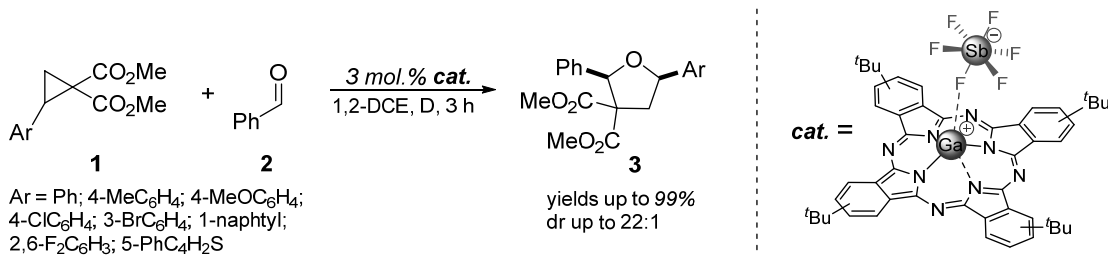
А. А. Левина, Р. А. Новиков, Ю. В. Томилов

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Современный органический синтез требует разработки каталитических систем, которые могут эффективно применяться в различных реакциях. Использование солей галлия в ряде процессов способно привести к образованию новых, совершенно неожиданных продуктов [1]. В целом, в современном органическом синтезе используется лишь очень узкий круг солей галлия, причем зачастую в эквимольных количествах. В литературе сведения о применении солей галлия (кроме GaCl₃) в каталитических количествах носят фрагментированный характер [2].

Представленная работа посвящена исследованию каталитических свойств комплексов галлия в модельной реакции формального [3+2]-циклоприсоединения донорно-акцепторных циклопропанов (ДАЦ) **1** с ароматическими альдегидами **2**. Данная реакция обычно проводится в присутствии каталитических количеств безводного Sn(OTf)₂, а также других кислот Льюиса [3]. Реакции ДАЦ с альдегидами в присутствии Sn(OTf)₂ в качестве катализатора характеризуются высокой диастереоселективностью, однако для проведения реакции требуется большой избыток альдегида (3 экв.) при загрузке катализатора в 5 мол. %.



В результате проделанной работы нам удалось разработать эффективную каталитическую систему на основе гексафторантимонатного комплекса тетра(*tert*-бутил) фталоцианина галлия (¹BuPcGaSbF₆). Это позволило снизить в 2 раза как загрузку исходного альдегида, так и количество катализатора при сохранении высокой *cis*-диастереоселективности процесса (более 22:1) и выходов замещенных тетрагидрофуранов **3** (до 99%). В данном процессе происходит генерирование 1,3-цвиттер-ионного интермедиата из ДАЦ, который далее вступает в реакцию [3+2]-циклоприсоединения с альдегидом. Кроме этого, нам удалось существенно улучшить ранее описанный метод синтеза ¹BuPcGaCl, который к тому же очень плохо воспроизводится [4]. Нам удалось существенно упростить процесс его получения и выделения, а также поднять выход продукта до почти количественного.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-33-20180.

Список литературы:

1. Novikov R.; Borisov D.; Tarasova A.; Tkachev Y.; Tomilov Yu. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 10293.
2. Yamamoto H.; Oshima K. (ed.). *John Wiley & Sons*, **2006**, 307.
3. Pohlhaus P.; Johnson J. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*(3), 1057.
4. Chen Y.; Subramanian L.; Barthel M.; Hanack M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *2002*(5), 1032.

СИНТЕЗ ПЕРВЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ НИТРО-*NNO*-АЗОКСИСОЕДИНЕНИЙ

Н. Е. Леонов,^{a,б} М. С. Кленов,^a А. М. Чураков,^a В. А. Тартаковский^a

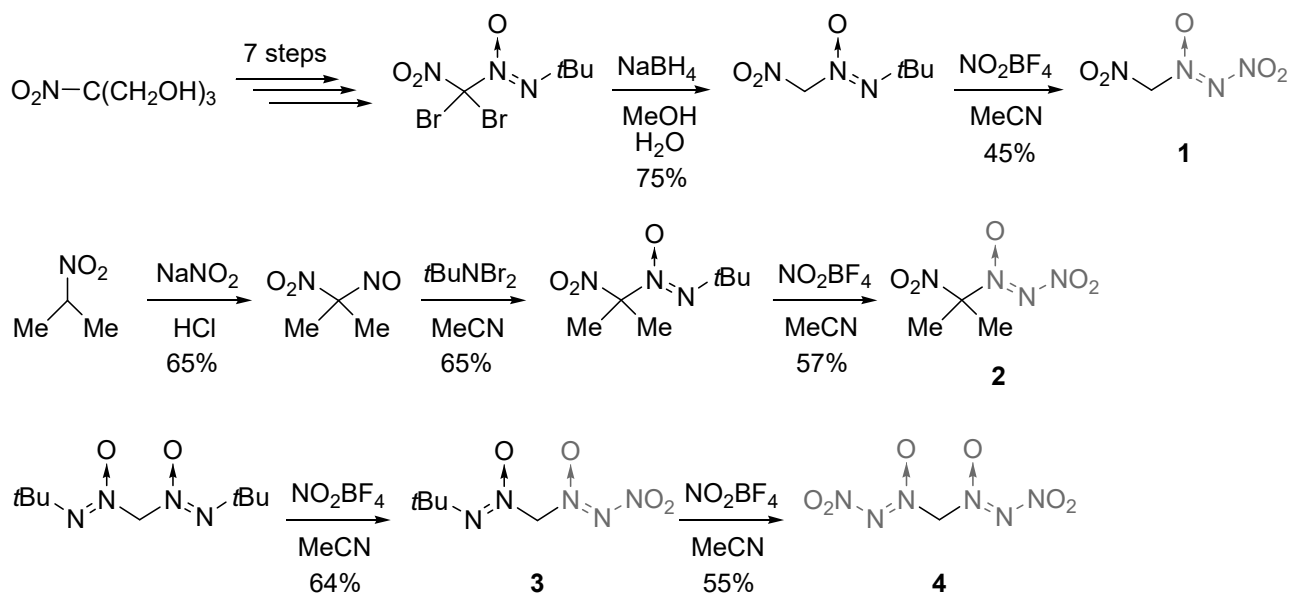
^aИнститут органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: Nik.Leonoff1996@yandex.ru

^бРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,

125047 Москва, Миусская площадь, 9.

(Нитро-*NNO*-азокси)соединения (N_3O_3 -соединения) по сравнению с нитросоединениями обладают повышенной энтальпией образования, повышенной плотностью и улучшенным кислородным балансом. Впервые эти соединения были получены в нашей лаборатории на примере соединений ароматического ряда. В настоящей работе впервые получены N_3O_3 -соединения алифатического ряда **1–4**.



Соединения **1–4** синтезированы путем заместительного нитрования соответствующих (*трет*-бутил-*NNO*-азокси)соединений тетрафторборатом нитрония [1]. Оказалось, что они обладают различной термической стабильностью. Самым устойчивым является соединение **2**, в котором отсутствует подвижный атом водорода у α -углеродного атома (температура начала разложения 104 °C). Соединение **3** обладает несколько меньшей термической стабильностью (температура начала разложения 88 °C). Наименее стабильными оказались соединения **1** и **4**, содержащие сильные электроноакцепторные заместители, которые обуславливают высокую подвижность атома водорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 19-13-00276.

Список литературы:

1. Leonov, N. E. et al. *Eur. J. Org. Chem.*, **2019**, 1, 91.

СИНТЕЗ ЭНЕРГОЁМКОГО (НИТРО-*NNO*-АЗОКСИ)ТРИАЗОЛО-1,2,4-ТРИАЗИНА

Н. Е. Леонов,^{a,б} О. В. Аникин,^a М. С. Кленов,^a А. М. Чураков,^a В. А. Тартаковский^a

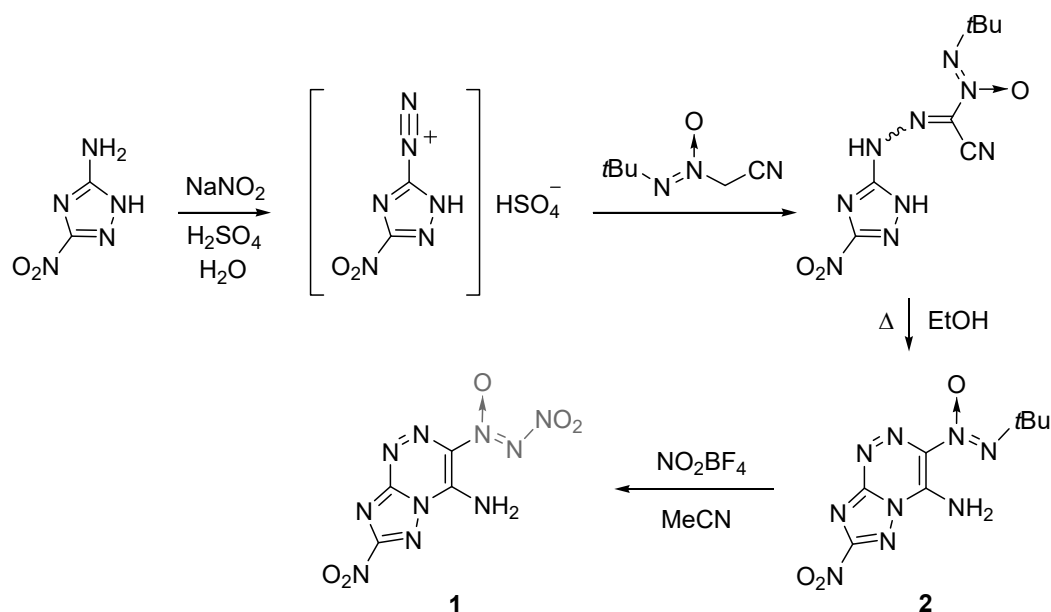
^aИнститут органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: Nik.Leonoff1996@yandex.ru

^бРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,

125047 Москва, Миусская площадь, 9.

(Нитро-*NNO*-азокси)соединения (N_3O_3 -соединения), новый класс энергоёмких веществ, были впервые синтезированы в нашей лаборатории. По сравнению с NO_2 -группой N_3O_3 -группа повышает энтальпию образования соединений и улучшает кислородный баланс. Все ранее полученные N_3O_3 -соединения имели низкую температуру плавления и разлагались при температурах 100–110 °С в жидкой фазе. Задача настоящей работы заключалась в получении высокоплавкого N_3O_3 -соединения и исследовании его термической стабильности. Таким соединением стал 7-нитро-3-(нитро-*NNO*-азокси)[1,2,4]триазоло[5,1-с][1,2,4]триазин-4-амин (**1**). Его синтез осуществлен путем нитрования 7-нитро-3-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)-[1,2,4]триазоло[5,1-с][1,2,4]триазин-4-амина (**2**) тетрафторборатом нитрония.



Соединение **1** оказалось относительно высокоплавким и термически стабильным (ДСК, температура начала разложения 154 °С). Также к его достоинствам можно отнести высокую теплоту образования (580 ккал/кг) и высокую плотность (1.875 г/см³). Триазолотриазин **1** может рассматриваться как потенциальный компонент энергетических конденсированных систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 19-13-00276.

НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ХРОМОФОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ГИДРАЗИНИЛИДЕНОВЫЕ ПРОАРОМАТИЧЕСКИЕ АКЦЕПТОРЫ

В. В. Литвиненко,^{1,2} К. П. Трайнов,¹ Р. Ф. Саликов,¹ Д. Н. Платонов,¹ Ю. В. Томилов¹

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

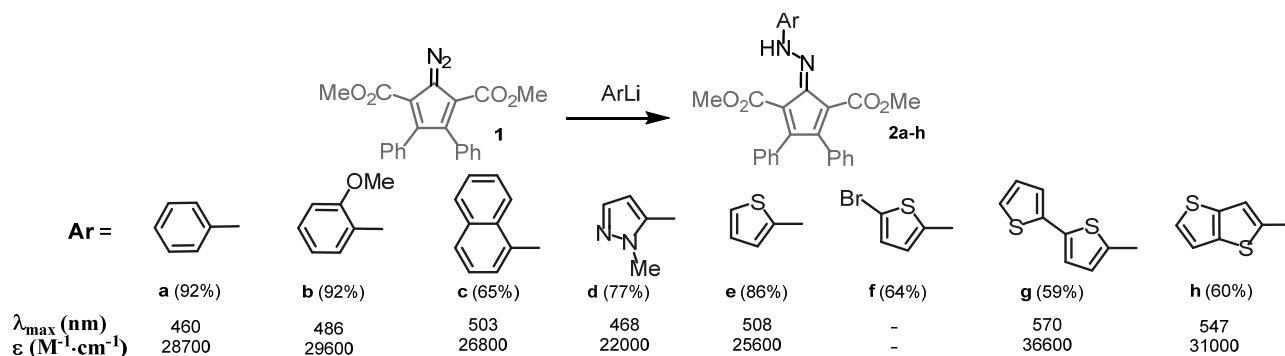
119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: veronikaltvnnk@gmail.com

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

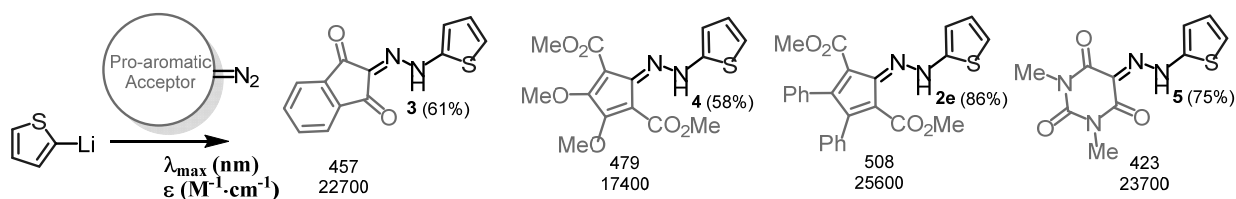
125047 Москва, Миусская пл., 9

Ранее в нашей лаборатории были разработаны два подхода к синтезу хромофоров, содержащих проароматический гидразоноциклопентадиеновый акцепторный фрагмент, а также было показано, что данный класс красителей может применяться в органической фотовольтаике в качестве донорного материала солнечных ячеек с объемным гетеропереходом. Однако эти подходы не позволяют вводить в гидразоноциклопентадиеновые хромофоры тиенильный π -спейсер, который находит широкое применение в органической фотовольтаике благодаря своим уникальным свойствам.

В связи с этим нами был предложен метод синтеза гидразоноциклопентадиенов, основанный на реакции диазочиклопентадиена **1** с литийорганическими производными с образованием красителей **2a-h**. Данная реакция интересна не только с точки зрения синтеза молекул, обладающих заданными свойствами, но и обладает фундаментальной значимостью, поскольку диазосоединения редко проявляют электрофильные свойства. Стоит отметить, что реакция протекает селективно с выходами от хороших до отличных, несмотря на наличие в молекуле региоконкурентных групп.



Далее было показано, что данный подход применим для различных диазосоединений, таких как диазобарбитуровая кислота и диазоиндандион.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 18-73-00356.

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА СТЕРОИДНЫХ ЛАКТОНОВ

– 17-ОКСО-17А-ОКСА-D-ГОМОСТЕРОИДОВ

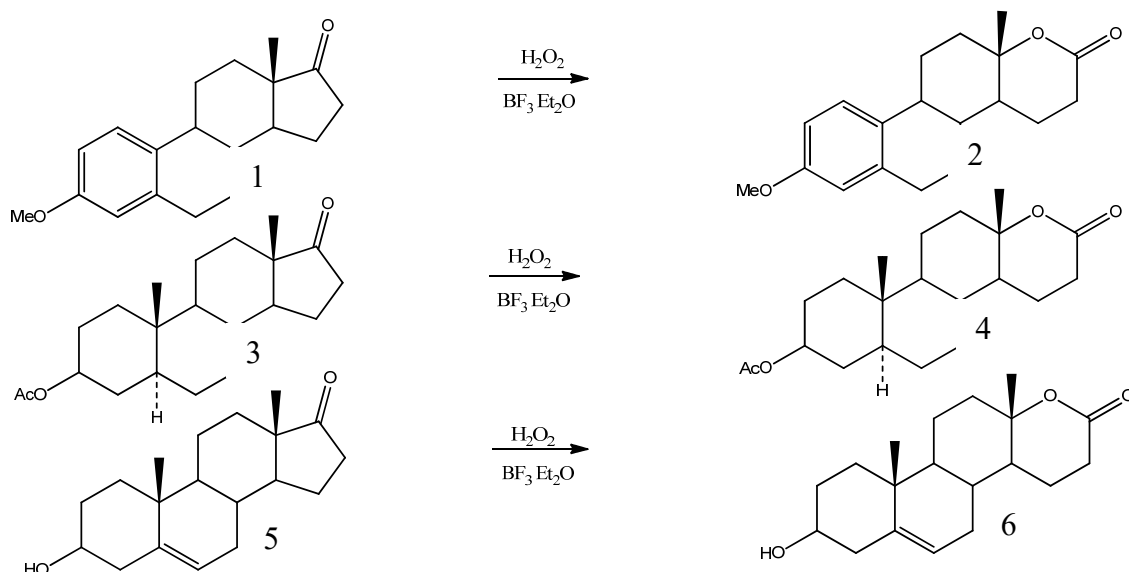
С.Д. Логузов*, В.М. Меркулова, А.И. Иловайский, М.А. Щетинина,

Е.И. Чернобутова, И.В. Заварзин, А.О. Терентьев.

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

e-mail: li@ioc.ac.ru

На протяжении многих лет модуляторы рецептора эстрогена и прогестерона используют в качестве молекулярных маркеров для оценки гормональной чувствительности рака молочной железы и рака простаты. К таким модуляторам относится класс 17а-окса-D-гомостероидов - стероидные лактоны, производные эстрогена и андростана, которые обладают высокой противоопухолевой активностью и не являются токсичными^{1,2}. Существующие методы получения 17а-окса-D-гомостероидов основаны на окислении соответствующих 17-кетонс по Байеру-Виллигеру под действием пероксикислот, в первую очередь м-хлорпербензойной кислоты³. Процесс сопровождается образованием эквимольных количеств побочного продукта - м-хлорбензойной кислоты, что делает его малопривлекательным с точки зрения «зеленой химии».



В развитие наших исследований по окислению кетонс пероксидом водорода в неводных средах⁴ мы установили, что 17а-окса-D-гомостероиды образуются при окислении соответствующих 17-кетонс эфирным раствором пероксида водорода в ТГФ в присутствии катализатора – эфирата трехфтористого бора при комнатной температуре с выходом до 95%. Реакция проста в экспериментальном оформлении и масштабируется до нескольких грамм.

Список литературы

1. E.A. Djurendic, M.P. Zaviš, M.N.Sakač, J.J.Čanadi, V.V.Kojić, G.M.Bogdanović, K.M.Penov Steroids 74 (2009) 983–988.
2. E.A. Djurendic, M.P. Zaviš, M.N.Sakač, J.J.Čanadi, V.V.Kojić, G.M.Bogdanović, K.M.Penov Struct Chem (2012) 23:1761–1767.
3. Hiroshi Suginoe, Jian Bo Wang. Steroids, 1990, vol. 55, p. 353-359.
4. Terent'ev A.O., Platonov M.M., Kashin A.S., Nikishin G.I. Tetrahedron, 2008, 64(34), 7944-7948.

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ С-О СОЧЕТАНИЕ БАРБИТУРОВЫХ КИСЛОТ С *трет*-БУТИЛГИДРОПЕРОКСИДОМ

Лукашин Н.В.^{a,b}, Сазонов Г.К.^{a,b}, Кириллов А.С.^{a,b}, Битюков О.В.^a, Виль В.А.^a,
Терентьев А.О.^{a,b}

^aИнститут органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

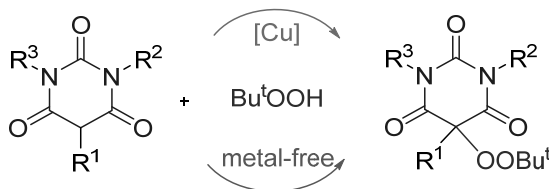
119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: lukashin.nv@gmail.com

^bРоссийский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева

125047 Москва, Миусская пл. 9

Селективное образование химической связи с высокой атомной эффективностью является одной из самых сложных проблем современной органической химии. Несмотря на значительный прогресс в окислительном сочетании за последние десятилетия, избирательная активация и трансформация определенной связи С-Н является до сих пор труднодостижимой целью. Окислительное сочетание с образованием связи С-О остается наименее изученным и наиболее трудным для выполнения среди всех типов окислительного сочетания.

Возможность проведения и селективность реакции Хараши в классическом варианте обеспечивается с помощью соединений гипервалентного йода и солей металлов переменной валентности (Cu, Mn, Fe, Co, Ni). В данной работе удалось обнаружить, что пероксидирование sp^3 -гибридизованного атома углерода можно проводить без использования стандартных каталитических систем. В предложенном методе пероксидирования достигается высокая селективность по целевому продукту и полная конверсия исходного субстрата, а *трет*-бутилгидропероксид одновременно является O-реагентом и окислителем^[1]. В работе приведено наглядное сравнение двух методов пероксидирования на широком круге производных барбитуровых кислот. По первому методу происходит образование С-О связи, которое катализируется с помощью солей Cu (II), а по второму способу *трет*-бутилгидропероксид в результате термического разложения сам является катализатором.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ Российского научного фонда № 18-73-00315.

Список литературы

1. Oleg V. Bitjukov, Vera A. Vil', George K. Sazonov, Anderey S. Kirillov, Nikita V. Lukashin, Gennady I. Nikishin, Alexander O. Terent'ev, *Tetrahedron Letters*, **2019**, 60 (13), 920-924.

БЫСТРЫЙ КАСКАДНЫЙ СИНТЕЗ ПОЛИЯДЕРНЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ ИЗ 2-АРИЛМЕТИЛИДЕНИНДОКСИЛОВ

М. М. Мартынов^{1,2}, Е. А. Алексеева^{1,2}, С. В. Попков², А. А. Ходак¹, В. С. Вележева¹

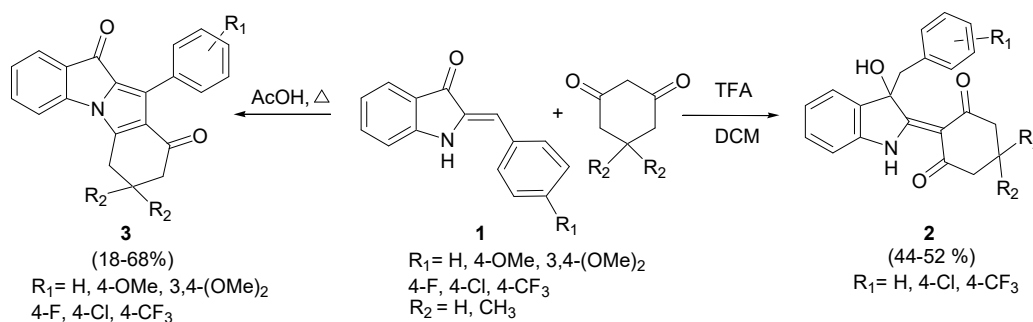
¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

119991, ГСП-1, Москва, 119334, ул. Вавилова, 28.

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

125047 Москва, Мусская площадь, 9. E-mail: my.bear@mail.ru

Мультифункциональные 2-метилендиндоксины (2-метилен-3-индолиноны) нашли широкое применение в синтезе конденсированных индолов с широким спектром биологической активности. Ранее нами показано, что 2-арилметилендиндоксины **1** (индогениды) в кислой среде в отсутствие внешнего нуклеофила легко вступают в регио- и диастереоселективные катионные каскадные реакции циклодимеризации с образованием алкалоидоподобных полиядерных 3-гидроксииндолинонов или диспиропсевдоиндоксилов¹.



В настоящей работе расширена область применения катионных каскадных реакций индогенидов **1**, которые идут с обращением полярности (umpolung) экзометиленовой связи C=C. Нами установлено, что в присутствии внешнего нуклеофила, димедона или дигидрорезорцина, те же индогениды **1** преимущественно реагируют с diketоном с образованием фармакологически перспективных производных 3-гидрокси-2-индолиденов **2**, а также индоло[1,2-*a*]индолдионов **3**, родственных биологически активным соединениям флуоразонового ряда. Обе реакции являются pH-зависимыми, в то же время их региохимия определяется природой арильного заместителя. Таким образом, доступность полициклических соединений **2** и **3** ставит их в ряд новых типов скаффолдов для создания библиотек потенциальных биологически активных веществ.

Список литературы:

1. Velezheva, V. S.; Fedorova, I. N.; Babii, O. L.; Anisimov, A. A.; Bushmarinov, I. S.; Peregudov, A. S. *Curr. Org. Synth.* **2015**, *12*, 457.

СИНТЕЗ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ МАРКЕРОВ НА ОСНОВЕ 1,8-НАФТАЛИМИДА В УСЛОВИЯХ МИКРОПОТОКА

Меньков А.О¹, Удовенко В.А.^{1,2}, Котова Ю.О¹, Павлов В.А.¹, Ощепков М.С.^{1,2}

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047,

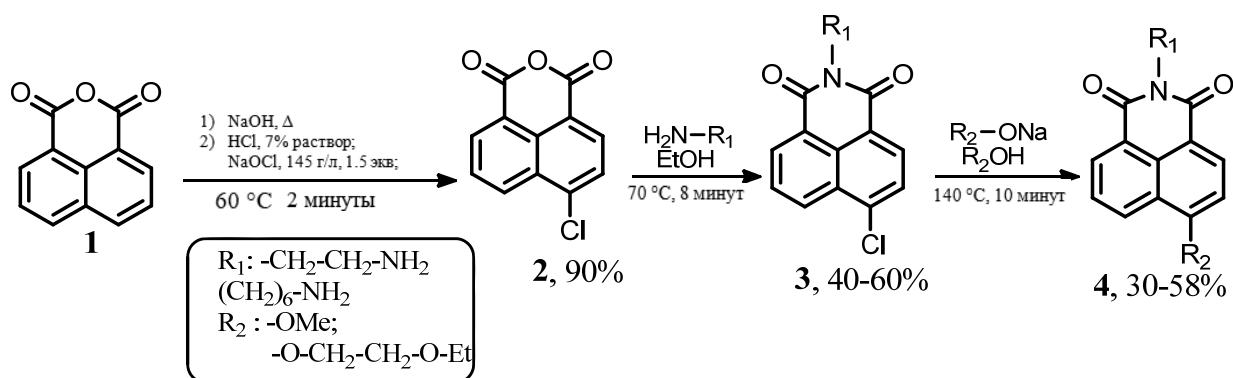
Москва, Миусская пл., 9

²АО НЦ «Малотоннажная химия», 107564, Москва, ул. Краснобогатырская, д.42, стр.1

E-mail: aomenkov@bk.ru

В настоящее время активно исследуется синтез и оптические свойства производных 1,8-нафталимида для создания на их основе флуоресцентных маркеров. Например, введение их в состав полиакриловых сомономеров, которые используются в качестве ингибиторов солеотложения в водооборотных системах, позволяет контролировать концентрацию ингибитора в водном потоке в режиме реального времени [1].

К синтезу флуоресцентных маркеров на основе 1,8-нафталимидов применен сравнительно новый для органической химии подход – синтез в микрофлюидном потоке [2]. Были изучены возможности применения микрофлюидных устройств при проведении гетерогенных реакций газ-жидкость (хлорирование с образованием **2**) и жидкость-твердое (ацилирование и замещение с образованием **3**, **4**). Процесс анализа за ходом реакции проводился методом ВЭЖХ



Наилучшие результаты получены при реакции хлорирования ангидрида 1,8-нафталевой кислоты **1**. Продукт реакции **2** получен с выходом 90 % при смешении реагентов в Т-образном смесителе с дальнейшим прохождением реакционной массы через трубчатый реактор 3 мл из нержавеющей стали. Оптимальный выход продукта наблюдался при 60 °С.

Гетерогенные реакции N-ацилирования, так же как и реакции O – замещения проходят с меньшей степенью конверсии исходных реагентов в условиях микропотока.

Список литературы

1. Popov K. et al. // *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134, №. 26.
2. Plutschack, M. B., Pieber, B., Gilmore, K., *Chemical reviews*, 2017, 117, 11796-11893

КАРБОРАНКАРБОСИЛАНОВЫЕ ДЕНДРИМЕРЫ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Е.О. Миняйло^a, А.А. Анисимов^b, А.В. Зайцев^b, В.А. Ольшевская^b, А.М. Музафаров^b

^a *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева*

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

E-mail: ekaminyaylo1995@mail.ru

Дендримеры – это глобулярные, гиперразветвленные, монодисперсные макромолекулы, имеющие четкую трехмерную архитектуру и состоящие из ядра и нескольких слоев повторяющихся разветвленных звеньев. Благодаря их уникальным физико-химическим свойствам и потенциально возможном применении в различных отраслях науки и промышленности, интерес к гиперразветвленным полимерам в последние годы быстро растет. Особый интерес представляют дендримеры, содержащие в своей структуре карборановые фрагменты. Это обусловлено тем, что карборансодержащие макромолекулы обладают уникальными свойствами полиэдрических, богатых бором карборановых кластеров. Высокая термодинамическая стабильность этих соединений позволяет предположить возможность их использования в качестве огнестойких материалов. Также соединения этого класса используются в качестве защитных покрытий от радиации и являются перспективными материалами для использования в медицине.

Модификация дендримеров бор-замещенными карборанами позволяет нам исследовать влияние карборанильной оболочки на свойства целевых продуктов, а также предположить возможность дальнейшей функционализации полученных макромолекул, благодаря наличию в карборановой структуре –СН групп.

В данной работе представлен метод синтеза карборанкарбосилановых дендримеров различных генераций (нулевой G_0 , первой G_1 , третьей G_3 и пятой G_5) с бор-замещенными карборановыми полиэдрами на периферии, используя реакцию гидротииолирования аллильных групп 9-тио-*m*-карбораном, катализируемая DMPA и инициируемая УФ-излучением (рис. 1).

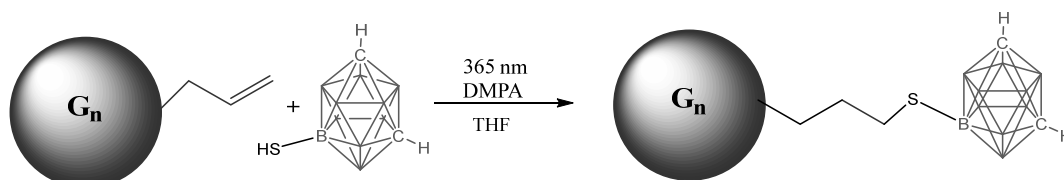


Рисунок 1

Структура, чистота и свойства полученных соединений были определены комплексом методов физико-химического анализа: ^1H , ^{29}Si , ^{13}C , ^{11}B ЯМР, ИК – спектроскопии, ГПХ, элементного микроанализа, ТГА и ДСК.

СИНТЕЗ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ И ПСЕВДОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПОЛИВАЛЕНТНОГО ЙОДА

И.А. Миронова, К.М. Изосимова, И.А. Бычкова, И.А. Карташов, М.С. Юсубов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050 Томск, ул. Ленина, 30.

E-mail: irina190793@mail.ru

На сегодняшний день химия соединений поливалентного йода считается одной из наиболее привлекательных областей органической химии, что в первую очередь связано с их уникальными окислительными свойствами. Реагенты поливалентного йода могут существовать в трех-, пяти- и семивалентных состояниях, при этом наиболее распространёнными считаются λ^3 -йоданы. У имеющихся сегодня на рынке химических реагентов 2-йодоксибензойной кислоты (IBX), его ацилированного продукта – реактива Десс-Мартина (DMP), 2-йодозобензойной кислоты (IBA), фенидиодозодиацетата (DIB, PIDA) имеются существенные недостатки, такие как взрывоопасность, плохая растворимость в органических растворителях, необходимость дополнительной очистки продуктов реакции. Вместе с тем, тенденции развития синтетических подходов к получению различных органических субстратов направлены на соответствие принципам «зеленой химии».

Мы разработали как циклические, так и псевдоциклические водорастворимые реагенты поливалентного йода, которые применяются в различных химических превращениях, более того могут быть регенерированы (рисунок 1) [1-3].

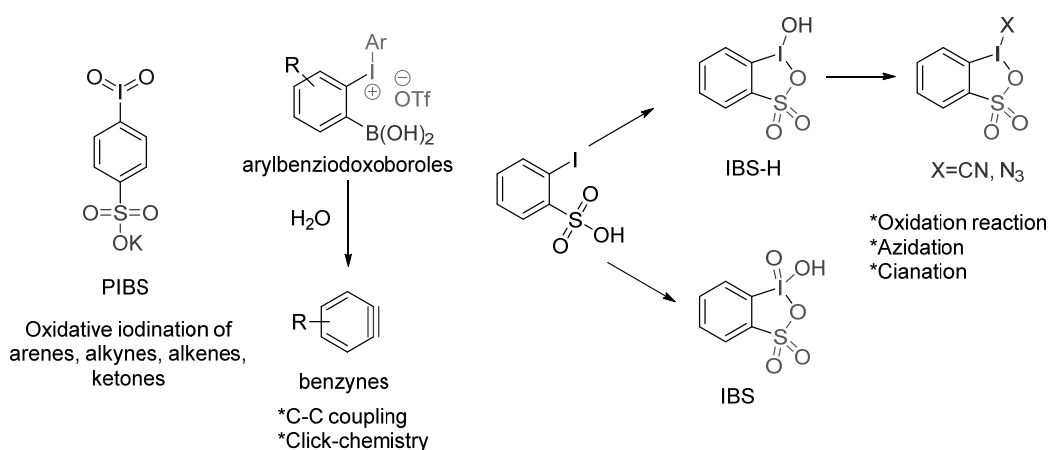


Рисунок 1 – Водорастворимые реагенты поливалентного йода и области их применения

Список литературы:

1. Mironova, I.A. et al. *Curr. Org. Synth.* **2016**, 13, 629;
2. Yoshimura, A. et al. *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 16738;
3. Mironova, I.A. et al. *Beilstein J. Org. Chem.* **2018**, 14, 1854.

РАСЧЕТ DFT МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОСТИ НЕКОТОРЫХ ПОЛИНИТРОАРЕНОВ

И. А. Михонцева, И. В. Блохин, Ю.М. Атрощенко

Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого

300026 Тула, просп. Ленина, 125. E-mail: ir.mi22@mail.ru

Взаимодействие полинитроаренов с нуклеофилами протекает с образованием анионных σ -аддуктов. Классическими индексами реакционной способности (ИРС) в этих реакциях принято считать заряды на атомах в исходных субстратах, а также энергии образующихся анионных σ -аддуктов. Однако они не позволяют сравнивать между собой реакционную способность разных субстратов. В связи с этим, нами были рассчитаны методом DFT/B3LYP/def2-SVPD величины электронного химического потенциала μ , жесткости η и электрофильности ω некоторых нитроароматических соединений (I-VII) в газовой фазе и в воде (таблица).

*Электронный потенциал, жесткость и электрофильность нитросоединений (I-VII),
рассчитанные DFT методом в газовой фазе и воде*

№	Соединение	Газовая фаза			Вода		
		μ	η	ω	μ	η	ω
I	1,3-Динитробензол	-6,20	2,58	49,51	-5,95	2,42	42,93
II	1,3,5-Тринитробензол	-6,79	2,64	60,79	-6,43	2,62	54,16
III	9-Нитроантрацен	-4,48	1,65	16,52	-4,70	1,48	16,40
IV	4,6-Динитробензофуразан-1-оксид	-6,34	1,58	31,78	-5,98	1,59	28,43
V	5,7-Динитробензо[d]оксазол	-6,06	2,35	43,08	-4,93	5,10	61,99
VI	2-Метил-5,7-динитробензо[d]оксазол	-5,81	2,25	37,98	-4,80	4,98	57,45
VII	2-Фенил-5,7-динитробензо[d]оксазол	-5,46	1,91	28,46	-4,44	4,48	44,29

Как видно из данных табл., электрофильность нитроароматических соединений (I-VII) в газовой фазе убывает в ряду: II > I > V > VI > IV > VII > III. Таким образом реакционная способность нитропроизводных бензоксазола меньше, чем у три- и динитробензола, но больше чем у 9-нитроантрацена. В полярном растворителе электрофильность гетероароматических нитросоединений значительно увеличивается по сравнению с нитроаренами (V > VI > II > VII > I > IV > III). Как видно, исключением является фенильное производное бензоксазола, электрофильность которого все-таки ниже, чем у 1,3,5-тринитробензола. Производные бензофуразана и антрацена как в газовой фазе, так и в воде обладают небольшой электрофильностью. Полученные данные можно использовать для предсказания реакционной способности указанных соединений в реакциях SN_2Ar .

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОГО
КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ *n*-ТЕТРА-4-
КАРБОКСИФЕНИЛПОРФИРИНАТА КОБАЛЬТА (II) И
НОНАГИДРАТА НИТРАТА АЛЮМИНИЯ**

К.Е. Моисеева¹, Е.С. Головашова¹, Т.А. Агеева¹, О.И. Койфман^{1,2}

¹*Ивановский государственный химико-технологический университет 153000, Иваново,
Шереметевский просп. 7.*

²*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН 153045, Иваново, Академическая ул. 1.
E-mail: 13.06.mois.ksen@bk.ru*

С недавнего времени учёные-химики употребляют термин Metal-Organic Framework (MOF) - металлорганические координационные полимеры (МКОП).

Координационные полимеры представляют собой одно-, двух- или трехмерных структуры, состоящие из ионов металлов или кластеров соединённых между собой жестким органическими молекулами. МКОП обладают практически полезными свойствами, что позволяет использовать их в различных областях науки, таких как катализ, люминесценция, магнетизм, транспортировка, хранение и разделение газов, нелинейная оптика.

Целью настоящей работы является синтез МКОП, методом конденсации *n*-тетра-4-карбоксифенилпорфирината кобальта (II) и наонагидрата нитрата алюминия в среде растворителя. Проверены физико-химические свойства МКОП с помощью ИК-спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, термогравиметрического (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Согласно данным термического анализа установлено, что МКОП в интервале температур от 18°C до 300°C в инертных и окислительных условиях теряет до 27% от своей массы. По результатам электронной проникающей микроскопии при взаимодействии *n*-тетра-4-карбоксифенилпорфирината кобальта (II) и наонагидрата нитрата алюминия наблюдается селективное образование высокоорганизованных наночастиц.

Перспективой дальнейшего исследования является изучение полученного МКОП в качестве катализатора гетерогенного окисления органических субстратов, таких как аскорбиновая кислота, морин и β-каротин кислородом воздуха, так как известно, что представители данного класса соединений МКОП обладают подходящими для данных целей свойствами: высокой площадью поверхности, настраиваемой пористостью, разнообразием металлов и функциональных групп координационного полимера.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-33-00456 мол_а).

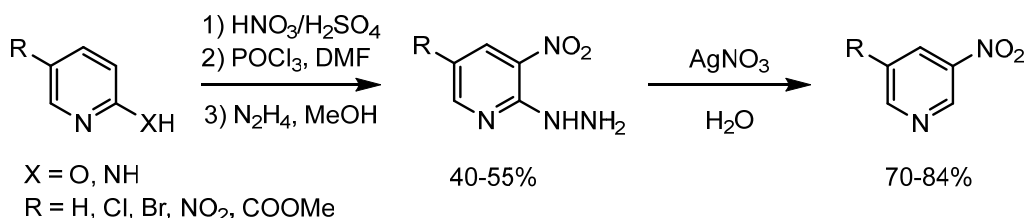
РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛОВ С 5-R-3-НИТРОПИРИДИНАМИ

В. В. Никольский, М. А. Бастраков, А.М. Старосотников

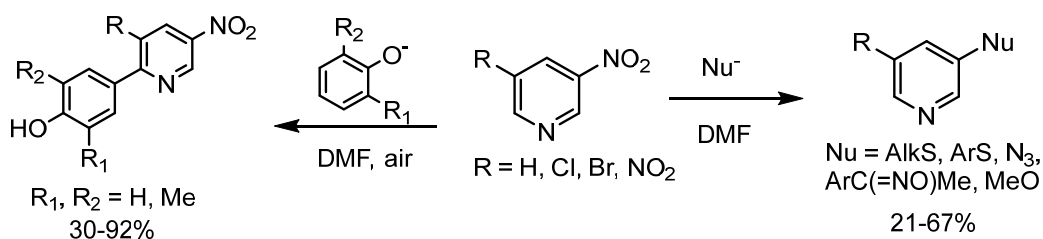
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: mn181069@mail.ru

Нитросоединения часто являются промежуточными продуктами в органическом синтезе благодаря легкости превращения нитрогруппы в другие функциональные группы. Известно, что прямое замещение ароматической нитрогруппы, имеющей активирующие группы в орто- или пара-положениях, позволяет вводить различные O,N,S-заместители в ароматические системы.[1,2] Замещение неактивированной нитрогруппы протекает сложнее и описано на примере ряда полинитробензолов. Для производных пиридина подобные превращения ранее не были изучены. Нами был синтезирован ряд 5-замещенных 3-нитропиридинов и изучены их реакции с различными нуклеофилами.



Для синтеза 3-нитропиридинов был использован ориентирующий эффект OH- или NH₂-группы, который обеспечивает гладкое нитрование в 3- и/или 5-положение пиридинового кольца. Ключевой стадией является окисление гидразинового фрагмента под действием солей серебра, приводящее к выделению молекулярного азота и образованию целевых 3-нитро-5-R-пиридинов с высокими выходами.



Нитрогруппа в полученных 3-нитро-5-R-пиридинах гладко замещается на различные O,N,S-нуклеофилы, что может быть использовано для синтеза широкого круга полифункциональных пиридинов. В случае амбидентных фенолят-ионов была обнаружена исключительная C-селективность, приводящая к образованию C-C связи через окислительное замещение водорода.

Список литературы:

1. М.А. Bastrakov, А.М. Starosotnikov, S.A. Shevelev, *ARKIVOC*, **2009**, iv, 88
2. Holt, J.; Tjosås, F.; Bakke, J.M.; Fiksdahl, A. *J. Heterocyclic Chem.* **2004**, 41, 987.

АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА АНАЛИЗА СТАБИЛЬНОСТИ ЗАЩИТНЫХ ГРУПП В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИЙ

Р. И. Нугманов, В. А. Афолина, Т. И. Гимадиев, С. И. Мусаева, Т. И. Маджидов,

А. А. Варнек

Казанский (Приволжский) федеральный университет

420008 Казань, Кремлёвская ул. 18. E-mail: stsouko@live.ru

Защитная группа – это специальная химическая группа, которая вводится в молекулу для обеспечения требуемой региоселективности проведения реакций с ее участием. Для правильного подбора защитной группы и условия проведения реакций с участием защищенной молекулы критически важным является знание о ее реакционной способности в разных условиях. При подборе обычно полагаются либо на свой собственный опыт, либо на информацию из баз данных или литературы. В последнем случае выбор условий представляет собой нетривиальную задачу, поскольку анализ всего массива литературы технически невозможен.

В этой работе мы разработали автоматизированную систему анализа реакционной способности защитных групп на основе всех имеющихся в базе данных Reaxys данных. Анализ включал в себя определение вероятности того, что в данных условиях защитная группа останется неизменной, снимется, или произойдет какая-то иная трансформация группы. В связи с ограничениями базы Reaxys, проводился анализ реакционной способности защитных групп в условиях каталитического гидрирования. Всего в базе было найдено 265 000 реакций с участием водорода, которые соответствовали более 400 000 комбинациям реакция-условия ее проведения. Из них 130 000 реакций содержали защитные группы и 50 000 содержат сразу несколько разных групп. Сделав полуавтоматическую стандартизацию и разметку условий проведения реакций мы собрали таблицы со статистикой снятия защитных групп в различных условиях (катализатор, добавки). Полученные таблицы более полно отражают активность катализаторов, и имеют некоторые разногласия в существующими [1] табличными материалами.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров, а также для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проекты № 4.1493.2017/4.6 и № 4.5151.2017/6.7).

Список литературы:

1. *Wuts, P.G.M. Greene's Protective Groups in Organic Synthesis, 2014, Wiley.*

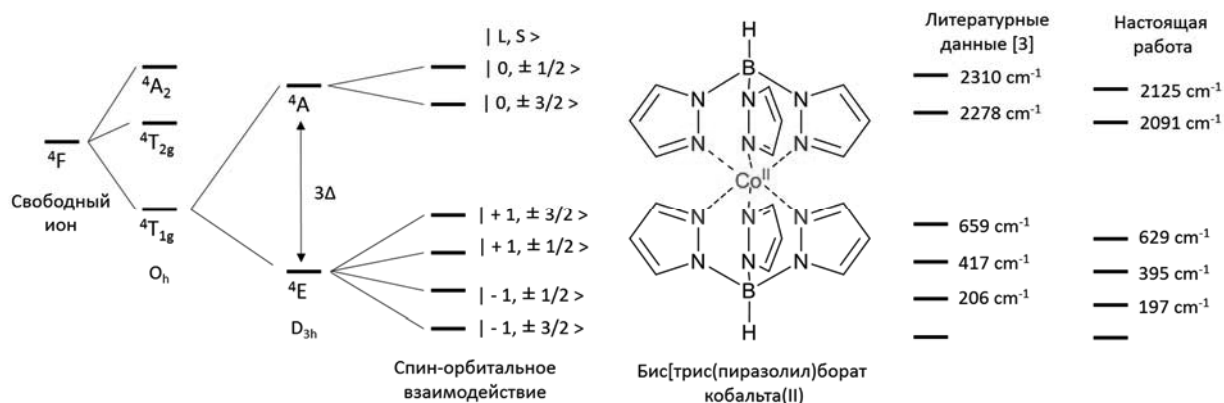
Электронная структура бис[трис(пиразолил)]бората Со(II) по данным ТГц ЭПР и парамагнитной спектроскопии ЯМР

Я.А. Панкратова, А.А. Павлов, J. Nehr Korn, В.В. Новиков

Институт элементноорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН

119334 Москва, Вавилова ул. 28. E-mail: yaninaalex916@gmail.com

Мономолекулярные магниты – это химические соединения, проявляющие свойства классического макроскопического магнита на уровне одной молекулы благодаря квантовой природе барьера перемагничивания [1]. Для исследования данного явления в настоящее время применяется большое разнообразие методов, как хорошо известных, так и интенсивно развивающихся. К числу последних относятся спектроскопия ЭПР в терагерцовом диапазоне и парамагнитная спектроскопия ЯМР, еще не получившие широкого применения в научных организациях как методы исследования деталей электронной структуры мономолекулярных магнитов [2].



В настоящей работе впервые использовалась комбинация этих двух методов для исследования электронной структуры одного из мономолекулярных магнитов – бис[трис(пиразолил)бората кобальта(II)] [3]. Предложенный подход показал свою эффективность в уточнении ранее уровней энергии рассматриваемого комплекса, и может быть использован в будущем для изучения других парамагнитных комплексов переходных металлов.

Список литературы:

1. R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi and M. Novak, *Nature*, 1993, **365**, 141.
2. J. Nehr Korn, K. Holldack, R. Bittl and A. Schnegg, *J. Magn. Reson.*, 2017, **280**, 10-19; V. V. Novikov, A. A. Pavlov, Y. V. Nelyubina, M.-E. Boulon, O. A. Varzatskii, Y. Z. Voloshin and R. E. Winpenney, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 9792-9795.
3. J. Jesson, S. Trofimenko and D. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 3148-3158.

СИНТЕЗ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОАЗАКРАУН-ЭФИРОВ

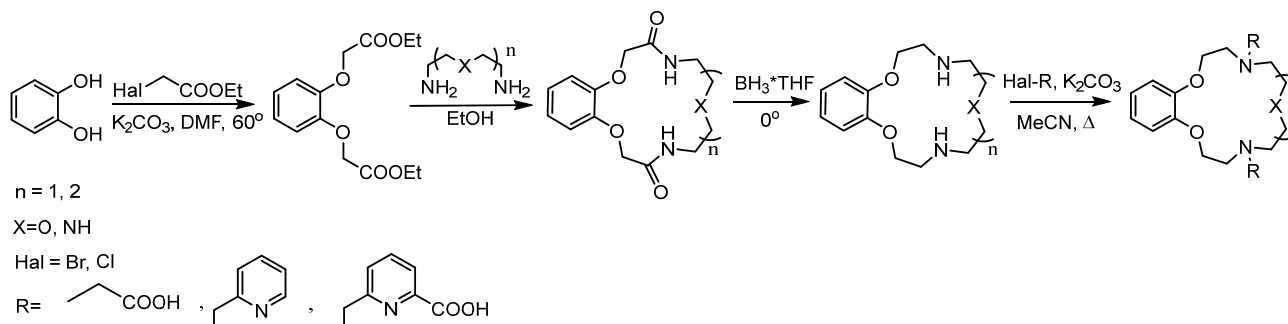
А. В. Пашанова, А. Д. Зубенко

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН

119334 Москва, ул. Вавилова 28. E-mail: 1404an99@mail.ru

Азакраун-соединения широко применяются во многих областях: в качестве контрастных агентов для МРТ [1], флуоресцентных зондов [2], компонентов радиофармпрепаратов [3], агентов для хелатотерапии [4] и хемосенсоров [5]. Такое многообразие практического применения азакраун-соединений обусловлено их способностью растворяться как в органических, так и в водных средах, а также возможностью настройки свойств лиганда путем введения различных координирующих групп.

Целью нашей работы является синтез бензоазакраун-эфиров с различными хелатирующими группами и изучение их комплексообразующих свойств. В полученные соединения путем алкилирования были введены карбоксильные, пиридинные и пиколиновые группы.



Структура полученных соединений была доказана с помощью 1H , ^{13}C , COSY, HSQC, НМВС ЯМР-спектроскопии.

Исследование комплексообразования бензоазакраун-эфиров с катионами Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} было проведено методом потенциометрического титрования, ЯМР-спектроскопии, а также рентгеноструктурного анализа.

Список литературы:

1. Oukhatar, F.; Meme, S.; Meme W. et al. *ACS Chem. Neurosci.* **2015**, 6, 219 – 225.
2. Takashima, I.; Kanegae, A.; Sugimoto, M.; Ojida A. *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 7080 – 7082.
3. Egorova, B.V.; Matazova, E.V.; Mitrofanov A.A. et al. *Nucl. Med. Biol.* **2018**, 60, 1 – 10.
4. Regueiro-Figueroa, M.; Esteban-Gomez, D.; de Blas A. et al. *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 3974 – 3981.
5. Chen, C.; Huang, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 6246 – 6247.

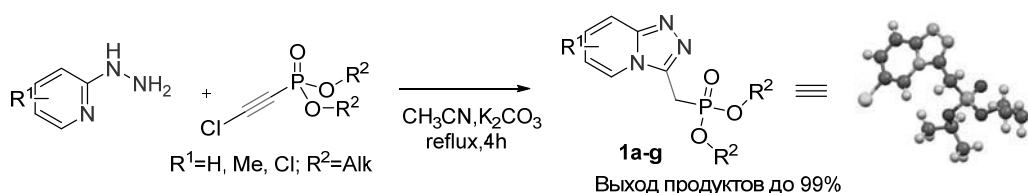
ФОСФОНИЛИРОВАННЫЕ 1,2,4-ТРИАЗОЛОПИРИДИНЫ

Петросян А.А., Крылов А.С.

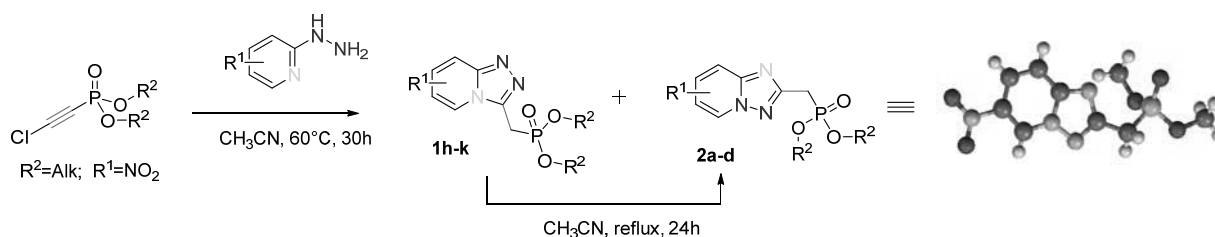
СПбГТИ(ТУ),

190013 Санкт-Петербург, Московский просп. 26. E-mail: nicete@mail.ru

Ранее было показано, что реакция хлорэтинфосфонатов с 2-аминопиридинами проходит регио- и хемоселективно с образованием 2-фосфоилированных имидазо[1,2-*a*]пиридинов[1]. Нами была изучена реакция хлорэтинфосфонатов с 2-гидразинилпиридинами. Было установлено, что реакция приводит к образованию диалкиловых эфиров ([1,2,4]триазоло[4,3-*a*]пиридин-1-ил)метанфосфоновой кислоты **1a-g**:



3(5)-Нитрозамещенные 2-гидразинилпиридины реагируют с хлорэтинфосфонатами с образованием двух изомеров (**1h-k**, **2a-d**). Образование изомера **2a-d**, на наш взгляд, связано с хорошо известной перегруппировкой Димрота [2]:



Структура полученных соединений установлена по данным ЯМР спектроскопии на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{31}P , гетероядерной корреляционной спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения, РСА.

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания Министерства образования (№4.554.2017/8.9) с использованием оборудования ИЦ СПбГТИ(ТУ) при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00365).

Список литературы

1. Krylov A.S., Kaskevich K.I., Erkhiteeva E.B., Svintsitskaya N.I., Dogadina A.V. // *Tetrahedron Letters*. 2018, №59 (49). p. 4326-4329.
2. Schmidt, M. A., & Qian, X. // *Tetrahedron Letters*. 2013, №54 (42). p. 5721-5726.

АЛЬДОЛЬНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ АЦЕТОНА В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

НА КАТАЛИЗАТОРАХ CaSnO_3 И MgSnO_3

Е.С. Печникова, А.Е. Коклин, В.И. Богдан

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

119991, Москва, Ленинский проспект, 47

E-mail: kat.pechnikova@gmail.com

Ацетон широко распространен в химической промышленности в качестве растворителя, а также в качестве исходного сырья для синтеза таких важных промышленных растворителей, как диацетоновый спирт, окись мезитила, изофорон, метилизобутилкетон и других. Их получение протекает через стадию альдольной конденсации ацетона. В промышленности в качестве катализаторов используют растворы щелочей и минеральных кислот. Наиболее важной проблемой, возникающей при данном способе синтеза, является необходимость в очистке и утилизации образующихся отходов. Описанные в литературе гетерогенные катализаторы альдольной конденсации ацетона характеризуются низкой стабильностью, связываемой с зауглероживанием поверхности и блокированием активных центров. Целью данной работы являлось изучение альдольной конденсации ацетона ($T_{кр}=236^\circ\text{C}$, $P_{кр}=47$ атм) в сверхкритических условиях. Согласно и литературным данным, и ранее полученным результатам в нашей группе, проведение гетерогенно-каталитических реакций в сверхкритических флюидах (средах) благоприятно влияет на снижение скорости дезактивации и увеличение стабильности работы катализаторов.

В данной работе в качестве катализаторов были применены ранее не использованные в реакции альдольной конденсации ацетона CaSnO_3 и MgSnO_3 . Реакцию проводили в диапазоне температур $250\text{-}400^\circ\text{C}$ и давлений $20\text{-}125$ атм. Продукты реакции были проанализированы методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии. Основными продуктами в изучаемых условиях являлись окись мезитила и изофорон.

Согласно полученным данным, MgSnO_3 проявляет большую активность в реакции альдольной конденсации ацетона, чем CaSnO_3 . Так, при температуре 250°C и давлении 75 атм конверсия ацетона на MgSnO_3 превышает 25% , а селективность по изомерам окиси мезитила и изофоруна составляет 83% . Близкое значение конверсии ацетона на CaSnO_3 достигается только при 400°C . Проведенные исследования показали, что сверхкритическая среда благоприятно влияет на активность и стабильность катализаторов CaSnO_3 и MgSnO_3 .

СУЛЬФОНИЛИРОВАНИЕ β -ДИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СУЛЬФИНАТАМИ НАТРИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СОЛЕЙ ЖЕЛЕЗА (III)

Д. А. Пиргач^{1,2}, В. Д. Паршин^{1,2}, Т. А. Климова², О. М. Мулина², А.О. Терентьев^{1,2}

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

119991 Москва, Ленинский просп. 47.

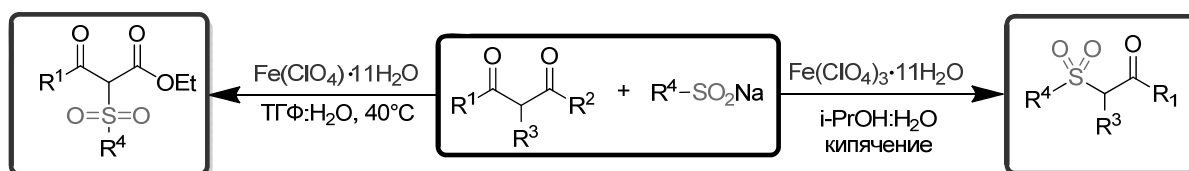
² Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

125047 Москва, Миусская пл. 9. E-mail: dimapirgach@yandex.ru

Развитие методологии создания связи углерод-сера является актуальной задачей современной органической химии благодаря широкому применению серосодержащих соединений в различных сферах человеческой деятельности. Среди всего многообразия органических соединений серы, карбонил сульфоны представляют особый интерес. β -кетосульфоны и α -сульфонил β -дикарбонильные соединения проявляют различные виды биологической активности, а также активно используются органическом синтезе [1].

В последние десятилетия для образования связи C-S активно используются реакции окислительного кросс-сочетания [2]. Это связано с мягкими условиями протекания реакций, селективностью, а также применимостью для широкого структурного ряда субстратов.

В ходе исследования удалось обнаружить удобный, ранее неизвестный процесс окислительного C-S кросс-сочетания, позволяющий получать 2-сульфонилмоно- и дикарбонильные соединения в качестве продуктов, в зависимости от реакционных условий и исходных компонентов.



$\text{R}^1=\text{Ar}, \text{Alk}; \text{R}_2=\text{OEt}, \text{Me}; \text{R}^3=\text{H}, \text{Me}; \text{R}^4=\text{Ar}, \text{Alk}$

В результате работы с выходами от удовлетворительных до высоких были получены 2-сульфонилбензоилэтилацетаты, кетосульфоны, 2-сульфонилэтилацетаты. Это позволяет говорить об универсальности разработанного метода сульфонилирования, а также о его применимости к широкому структурному ряду дикарбонильных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-33-00693.

Список литературы:

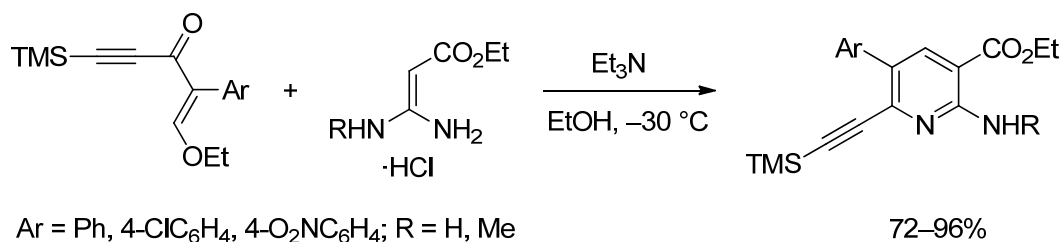
1. Yang, H., Carter, R., Zakharov, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9238
2. Gilson, Z. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 2647.

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 6-ЭТИНИЛНИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ

М. Ю. Плетнева, А. С. Панькова

*Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет**198504 Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский пр. 26. E-mail: a.pankova@spbu.ru*

Мы разработали новый метод синтеза эфиров 2-амино-5-арил-6-(триметилсилилэтинил)никотиновой кислоты по реакции 2-арил-5-триметилсилил-1-этоксипент-1-ен-4-ин-3-онов с гидрохлоридами ендиаминов.



Реакция протекает региоселективно с высокими выходами соответствующих продуктов, причём некоторые соединения обладают заметными флуоресцентными свойствами. Оказалось, что лучшие результаты достигаются при пониженной температуре (ср. [1-4]), но, несмотря на высокую активность ендиаминов, триметилсилильная группа сохраняется в продуктах реакции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 18-73-00089).

Список литературы:

1. Pankova, A.S.; Golubev, P.R.; Ananyev, I.V.; Kuznetsov, M.A. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 5965.
2. Golubev, P.R.; Pankova, A.S.; Kuznetsov, M.A. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 3614.
3. Golubev, P.R.; Pankova, A.S.; Kuznetsov, M.A. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 4545.
4. Golubev, P.; Karpova, E.A.; Pankova, A.S.; Sorokina, M.; Kuznetsov, M.A. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 11268.

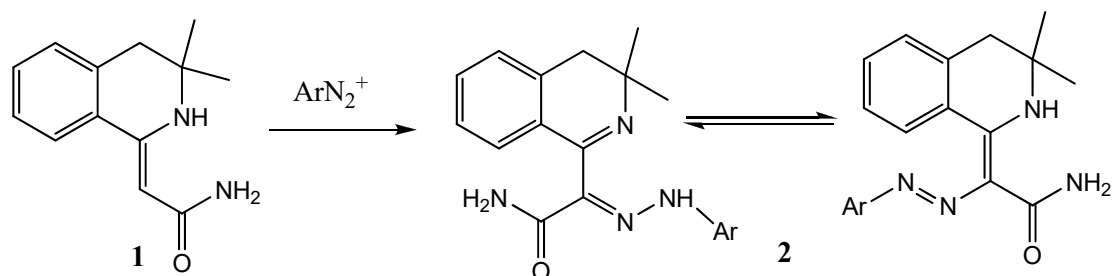
ЕНАМИНОАМИДЫ РЯДА 3,3-ДИМЕТИЛ-1,2,3,4- ТЕТРАГИДРОИЗОХИНОЛИНА В РЕАКЦИИ АЗОСОЧЕТАНИЯ С СОЛЯМИ АРИЛДИАЗОНИЯ

Е.С. Погорелова, Н.Н. Першина, А.Г. Михайловский

¹Пермская государственная фармацевтическая академия,

614990, Пермь, ул. Полевая, 2; E-mail: neorghim@pfa.ru

Изохинолины широко известны в качестве лекарственных и биологически активных соединений. Целями данной работы являются синтез ранее неизвестных гидразонов, производных изохинолина и исследование их свойств. Один из путей синтеза гидразонов – реакция азосочетания СН-кислотных соединений с солями диазония.

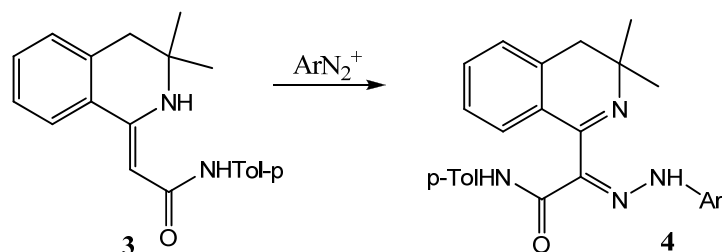


Исследования показали, что енаминоамид **1** при азосочетании с пара- и мета-замещёнными солями диазония образует гидразоны общей формулы **2**, которые, по данным ЯМР ¹H, существуют в растворе в виде азо-гидразо- таутомеров. Изучены электронные спектры соединений **2**, показана зависимость положения максимума поглощения К-полосы сопряжения от констант заместителя в ароматическом ядре. Частота колебаний (см⁻¹) при pH=1,75 коррелирует с константами σ^+ и σ^o по уравнению Юкава-Цуно:

$$10^{-3} \cdot \Delta\nu = 1,71[\sigma^o + 0,89(\sigma^+ - \sigma^o)], r = 0,992, s = 0,10, n = 15$$

где $\Delta\nu$ – сдвиг частоты поглощения относительно незамещенного фенила, 0,89 – коэффициент Юкава-Цуно.

Кроме того, осуществлена реакция азосочетания енаминоамида **3** с солями диазония.



При использовании в качестве азосоставляющей N-пара-толил-замещённого енаминоамида **3** получены гидразоны **4**, существующие в единственной форме – форме гидразона.

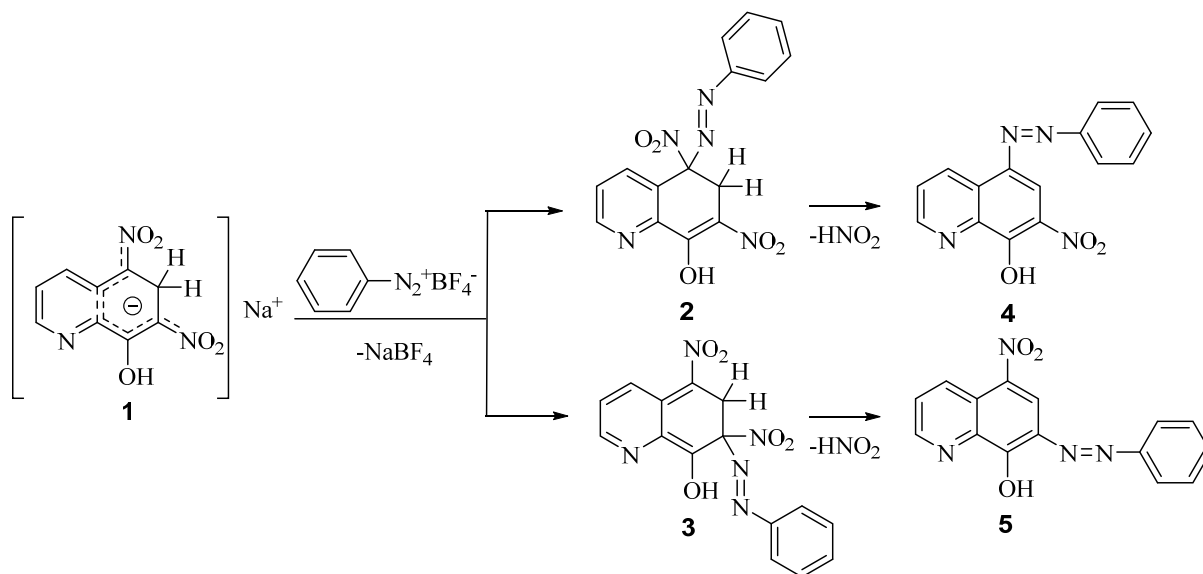
РАСЧЕТ DFT МЕТОДОМ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ИНТЕРМЕДИАТОВ РЕАКЦИИ ГИДРИДНОГО АДДУКТА 5,7-ДИНИТРО-8-ОКСИХИНОЛИНА С ТЕТРАФТОРБОРАТОМ ФЕНИЛДИАЗОНИЯ

А. А. Подшибякина, И. В. Блохин, Ю. М. Атрощенко

Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого

300026 Тула, просп. Ленина, 125. E-mail: anka.bom.bom@yandex.ru

При взаимодействии анионных аддуктов нитроаренов с солями диазония происходит замещение нитрогруппы на арилазогруппу, в результате чего данная реакция является методом введения фенилазогруппы в электронодефицитные субстраты. Взаимодействие гидридного σ -аддукта 5,7-динитро-8-гидроксихинолина (1) с тетрафторборатом фенилдиазония может идти по двум реакционным центрам – атомам углерода C5 и C7, в результате чего образуются азосоединения (4) и (5). Интермедиатами данной реакции являются продукты присоединения фенилдиазокатиона – фенилазопроизводные 5,6-дигидрохинолина (2) и 6,7-дигидрохинолина (3).



Методом DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ изучена относительная устойчивость интермедиатов (2) и (3). Результаты расчетов показали, что наиболее термодинамически стабильным является производное 5,6-дигидрохинолина (2), содержащее фенилазогруппу в аксиальном положении. Это объясняется более эффективной делокализацией π -электронной плотности в ароматическом кольце и стабилизацией молекулы за счет внутримолекулярной водородной связи гидроксигруппы с атомом кислорода нитрогруппы в положении C7. Таким образом, полученные данные показывают, что атака фенилдиазоний катиона наиболее предпочтительна по атому углерода в положении C5 гидридного аддукта (1).

НИЗКОПРОЦЕНТНЫЕ Pt-СОДЕРЖАЩИЕ НАНОКАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ α , β - НЕНАСЫЩЕННЫХ АЛЬДЕГИДОВ В НЕНАСЫЩЕННЫЕ СПИРТЫ

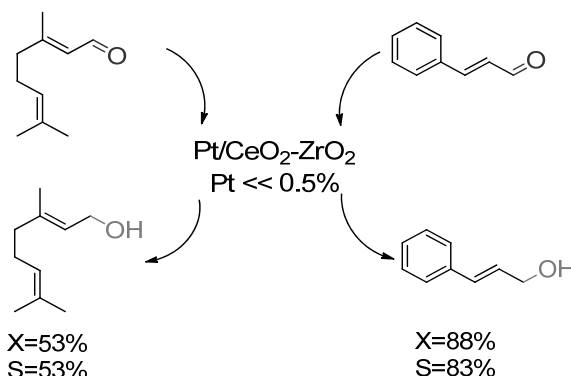
Н.О. Пономарёва, Е.А. Редина, К.В. ВIKANова

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Синтез ненасыщенных спиртов из ненасыщенных альдегидов с использованием гетерогенных катализаторов, с одной стороны, сопряжен с определенными трудностями, а именно: гидрирование связи C=O с сохранением связи C=C не оптимально с термодинамической точки зрения, с другой – такой метод получения предпочтителен по экологическим, экономическим и техническим соображениям по сравнению с традиционным способом получения, в котором используются гидриды металлов [1]. Однако, существующие гетерогенные катализаторы, используемые для такого типа реакций, имеют следующие недостатки: высокое содержание благородных металлов (более 1 % масс.), низкая селективность, выход целевого продукта в большинстве экспериментов не превышает 60 %, используются жесткие условия проведения реакции [2,3].

В данной работе была синтезирована серия низкопроцентных нанокатализаторов Pt/CeO₂-ZrO₂ с содержанием Pt 0.025, 0.05, 0.1 и 0.5 % масс. Полученные системы проявили высокую активность и хемоселективность в гидрировании таких α , β - ненасыщенных биодоступных альдегидов, как коричный альдегид и цитраль в соответствующие непредельные спирты. Так, на образце 0.1Pt/CeO₂-ZrO₂ гидрирование коричневого альдегида позволяет получать коричный спирт с селективностью > 80% при конверсии субстрата 88%, а гидрирование цитраля протекает с образованием изомерных спиртов нерола и гераниола с селективностью > 50%.



Полученные катализаторы по характеристикам значительно превышают коммерчески доступные катализаторы восстановления 1%Pd/C и 5%Pt/C.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 17-73-20282.

Список литературы:

1. P. Gallezot, D. Richard, Catal. Rev. Sci. Eng. 40 (1998) 81.
2. Bailon-Garcia, Esther; Maldonado-Hodar, Francisco J.; Carrasco-Marin, Francisco; Perez-Cadenas, Agustin F., Chemical Engineering Communications (2018), 205(9), 1299-1310
3. W. Xiaofeng; H. Weiming; D. Baolin; L. Xinhua, Journal of Nanoparticle Research (2017), 19(4), 1-11

СИНТЕЗ ХЛОРИНОВ С АЗИДНОЙ ГРУППОЙ

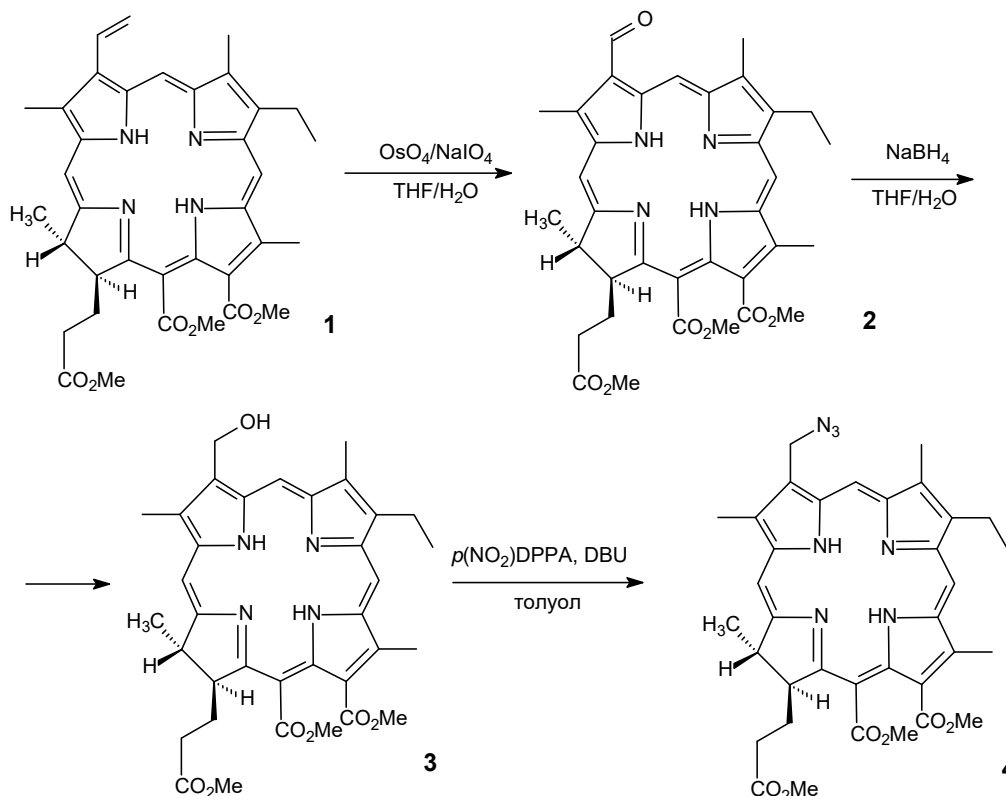
А.А. Попов, М.Г. Миронова, М.Е. Николаева, А.В. Нечаев, А.Ф. Мионов

МИРЭА – Российский технологический университет. Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова. Москва.

119571 Москва, просп. Вернадского 86. E-mail: alexander.p.tmb@gmail.com

Производные хлорофилла широко применяются в качестве фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии (ФДТ) рака и других заболеваний. Фотосенсибилизаторы способны под действием видимого света переходить в возбужденное состояние и создавать в ходе фотохимических реакций активные формы кислорода (в том числе синглетный кислород), которые могут разрушать раковые клетки и патогенные микроорганизмы.

Для создания фотосенсибилизаторов на основе природных хлоринов макроцикл модифицируют для присоединения в дальнейшем различных групп.



В нашей работе на примере триметилового эфира хлорина *rb* (1) была проведена модификация винильной группы в пиррольном кольце А макроцикла с образованием азидной группы в 3-положении. На основе азиды (4) можно в дальнейшем проводить различные модификации хлоринов, в частности, использовать клик-реакции, или получать 3-аминохлорины с помощью реакции восстановления.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ЦИКЛОПРОПАНОВ С БЕНЗИЛАЗИДОМ

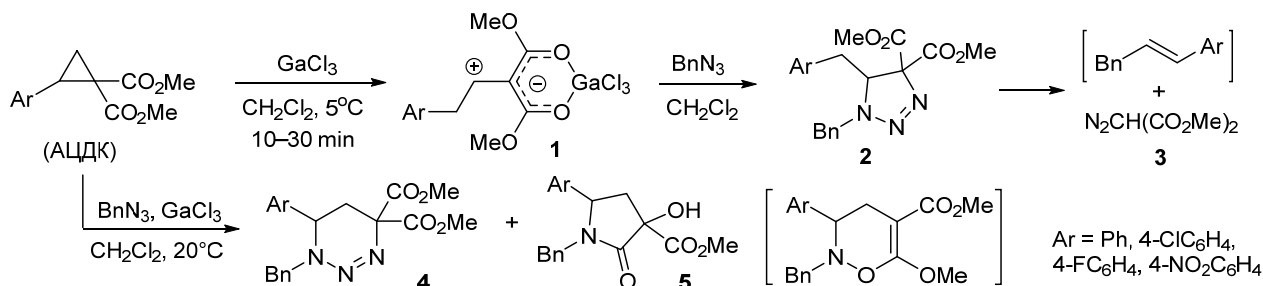
ИЛИ ДИАЗОАЦЕТАТОМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТРИХЛОРИДА ГАЛЛИЯ

И. А. Борисова, К. В. Потапов, А. В. Тарасова, Р. А. Новиков

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Интерес к 2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатам (АЦДК) связан с их доступностью и разносторонней реакционной способностью. Под действием кислот Льюиса они реагируют в качестве источников 1,3-цвиттер-ионов, однако под действием GaCl₃ АЦДК способны выступать как 1,2-цвиттер-ионные интермедиаты **1** [1], что позволяет варьировать их химию и расширять синтетическое применение [2,3]. Так, помимо реакций **1** с алкенами, алкинами и альдегидами определенный интерес представляют реакции с 1,3-диполями, в частности с азидами и диазосоединениями. Нами показано, что взаимодействие предварительно генерированных из АЦДК 1,2-цвиттер-ионов **1** с бензилазидом действительно протекает как формальное [2+3]-циклоприсоединение, однако образующиеся 1,2,3-триазины **2** в условиях реакции легко претерпевают ретро-циклизацию с отщеплением диазомалоната **3**.



Если взаимодействие АЦДК **1a** и бензилазида под действием GaCl₃ проводить путем одновременного смешения реагентов, при котором АЦДК выступает в качестве 1,3-цвиттер-иона, то получается как ожидаемый триазинин **4**, так и 3-гидроксипирролидин-2-он **5**, образующийся в результате гидролиза промежуточного 3,4-дигидро-2H-1,2-оксазина **6**.

Элиминирование молекулы азота характерно также для реакций 1,2-цвиттер-ионных комплексов **1** с диазоацетатом, в результате которых с хорошими выходами получаются 3-(арилметил)циклопропан-1,1,2-трикарбоксилаты.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 18-33-01000_мол_а.

Список литературы:

- Novikov R. A., Tarasova A. V., Korolev V. A., Timofeev V. P., Tomilov Yu. V. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 3187.
- Borisov D. D., Novikov R. A., Tomilov Yu. V. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 12233.
- Novikov R. A., Borisov D. D., Tarasova A. V., Tkachev Y. V., Tomilov Yu. V. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, 10293.

ДИАСТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ 1-МЕТИЛ-2-ОКСОПИРРОЛИДИН-3-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

И. А. Пучкин^{1,2}, А. А. Суханова¹, С. Г. Злотин¹

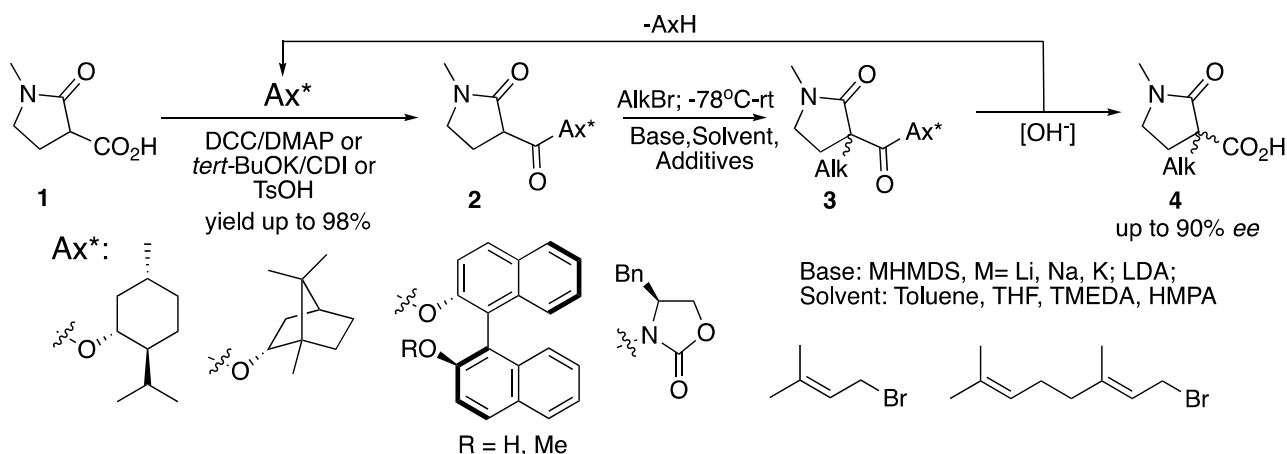
¹Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47.

²Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова,

119991, Россия, Москва, Ленинские горы, 1 стр.3. E-mail: ilya.puchkin@gmail.com

Создание простых, эффективных методов энантиоселективного формирования четвертичных стереогенных центров в ценных для фармакологии аминокислотах несомненно является актуальной задачей. Нами разработаны методы синтеза ранее неизвестных производных *N*-метил- α -карбокси- γ -лактама **1**, модифицированных хиральными вспомогательными группами – фрагментами БИНОЛа, оксазолидин-2-она, ментола и борнеола.



Была изучена реакция алкилирования полученных хиральных субстратов **2** пренил- и геранилгалогенидами в различных реакционных условиях. После гидролиза (с одновременной регенерацией хиральных вспомогательных соединений) были получены кислоты **4**, содержащие четвертичный хиральный центр в альфа-положении к амидной группе, с энантиомерной чистотой до 90% ee. Разработанная методика открывает путь к синтезу ценных для фармакологии хиральных аминокислот, в частности новых энантиомерно обогащенных аналогов препарата метапрогерол ((*E*)-2-(3-(диметиламино)пропил)-5,9-диметилдека-4,8-диеновая кислота) для лечения инфаркта миокарда, содержащих четвертичный атом углерода в альфа-положении к карбоксильной группе.

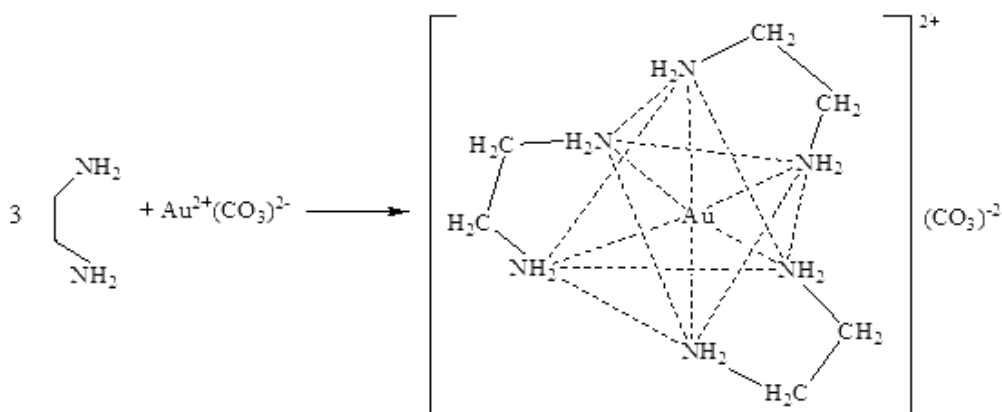
АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ЗОЛОТА В РАСТВОРАХ 1,2- ЭТАНДИАМИНА И 1,4-БУТАНДИАМИНА

Д. И. Родикова, М. Д. Веденяпина, В. В. Кузнецов

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Методами ЦВА и гравиметрии изучено явление анодной коррозии Au в водном растворе 1,2-этандиамина (ЭДА) и 1,4-диаминобутана (БДА). Коррозия в растворах этих соединений протекала через образование комплексов Au^{2+} с ЭДА и БДА с выделением на стальном катоде электролитического осадка кристаллического 99,9%-ого Au. Изучение полученного из раствора комплексного соединения Au с ЭДА методами ИК-, ЯМР- и УФ-спектроскопии, а также по результатам ЭА показывает его тетраэдрическую структуру [1,2].



Из параметров циклических вольтамперограмм ряда исследованных диаминоалканов следует, что ЭДА проявляет наибольшую активность в анодном растворении золота [1].

Субстрат	Катодная ветвь		Анодная ветвь	
	$I_{p,c}$, мкА	$E_{z,c}$ мВ	$I_{p,a}$, мкА	$E_{z,\phi}$ мВ
ЭДА	-74	105	63	572
1,2-пропандиамин (лит.)	-51	91	50	600
1,3-пропандиамина (лит.)	-22	110	26	680
БДА	-28	108	40	660

Список литературы:

1. Marina D. Vedenyapina, Vladimir V. Kuznetsov, Daria I. Rodikova, Nina N. Makhova, Albert A. Vedenyapin, *Mendeleev Commun.* 2018, **28**, 181-183.
2. Веденяпина М.Д., Кузнецов В.В., Махова Н.Н., Родикова Д.И., *Журн. физич. химии*, 2019, **93**, № 3, 381-384.

СИНТЕЗ ФТАЛЕВОГО АЛЬДЕГИДА И ЕГО ДИАЦЕТАЛЕЙ

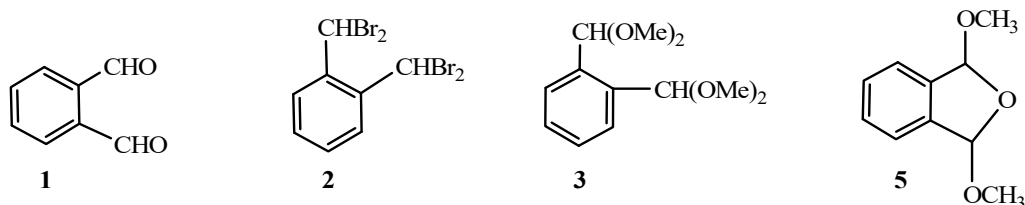
И. О. Романенко, Р. И. Гаффанова, Ю. С. Кириллина, С. Ю. Иванова,

Р. А. Хайруллин, М. Б. Газизов, Л. М. Юсупова

Казанский Национальный Исследовательский Технологический Университет

420015 Казань, ул. К. Маркса, 68. E-mail: ignat.romanenko.97@mail.ru

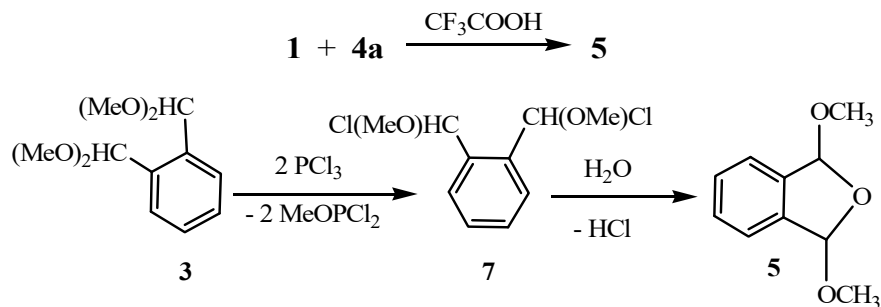
Фталевые альдегиды **1** проявляют высокую бактерицидную активность и являются прекрасными дезинфектантами. Поэтому является актуальной разработка новых методов получения фталевых альдегидов из доступного сырья. Нами разработан новый способ получения фталевого альдегида **1** из 1,2-бис(дибромометил)бензола **2**, исключая образование HBr. Тетрабромид **2** под действием триметилортоформиата CH(OMe)₃ **4a** превращается в ациклический диацеталь **3**, который при нагревании с подкисленной водой трансформируется во фталевый альдегид **1**.



Найден новый метод синтеза ациклического диацетала фталевого альдегида **3** (R = Me (a), Et (б)) без примеси циклического диацетала – 1,3-дигидро-1,3-диметоксибензо[с]фурана **5** взаимодействием тетрабромида **2** с триалкилортоформатами **4** в соотношении 1:6 при 90°C в присутствии 10 моль% ZnCl₂.



Предложены два способа получения циклического диацетала фталевого альдегида **5** – реакцией самого альдегида **1** с триметилортоформиатом **4a** в присутствии трифторуксусной кислоты и последовательным взаимодействием диацетала **3** с PCl₃ и гидролизом промежуточно образовавшегося ди-α-хлорэфира **7**.



Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, выполняемой в рамках базовой части госзадания в сфере научной деятельности по проекту № 4.5348.2017/8.9.

СИНТЕЗ НЕОБЫЧНОГО ХИРАЛЬНОГО КОМПЛЕКСА РОДИЯ НА ОСНОВЕ 8-ХИНОЛИН-ЗАМЕЩЕННОГО ОСНОВАНИЯ ШИФФА

Д. Ф. Садриева^{a,б}, А. С. Кучеренко^a, А. А. Костенко^a, С. Г. Злотин^a

^aИнститут органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

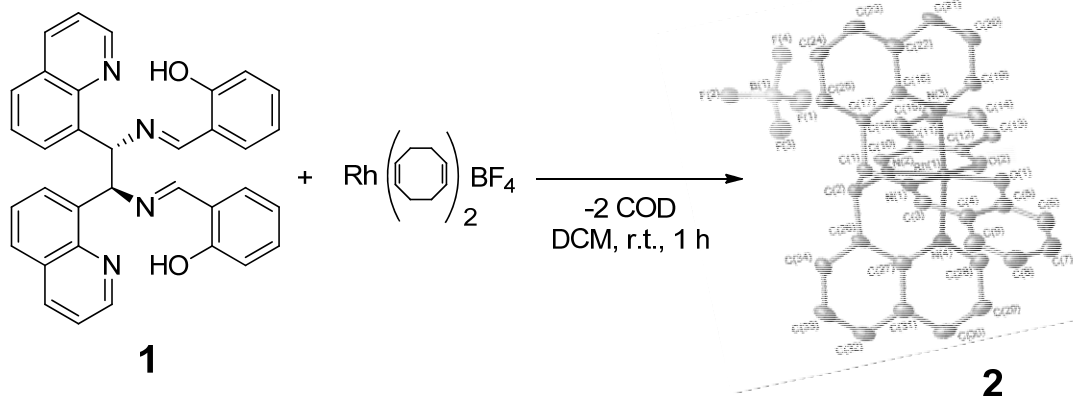
119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: sadrievadinara@mail.ru

^бМосковский государственный университет им. М. В. Ломоносова

119991, Москва, Ленинские горы, д. 1

Был получен новый оптически чистый лиганд **1**, представляющий собой основание Шиффа между 1,2 – 8-хинолин-диаминоэтаном и салициловым альдегидом. В результате реакции комплексообразования между лигандом **1** и $[\text{Rh}(\text{COD})_2\text{BF}_4]$ был получен целевой комплекс **2**.

Схема 1.



Так, на основании проведенных исследований (РСА, ^1H , ^{13}C , ^{19}F ЯМР, HRMS) оказалось, что в комплексообразовании участвуют все 4 sp^2 -гибридных атома азота и оба атома кислорода, образуя искаженный октаэдр, при этом происходит вытеснение двух молекул циклооктадиена. Получившийся комплекс **2** имеет довольно необычное строение, при котором хинолиновые фрагменты располагаются практически перпендикулярно к основной плоскости молекулы, тем самым образуя жестко фиксированную «пропеллерную» структуру с увеличенной по сравнению с обычной длиной связи $\text{Rh}(1) - \text{N}(3,4)$ (вплоть до 2.035 Å).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-13-00930.

Список литературы:

1. Modern Rhodium-Catalyzed Organic Reaction (Ed: P. Andrew Evans) Hardcover, Pages 1 – 473, First Edition, **2005**, ISBN: 3-527-30683-8, Wiley-VCH.

СИНТЕЗ (N,N-ДИАЛКИЛОКСАМОИЛАМИНО)-ЭТИЛМОЧЕВИН С ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЦИТОКИНИНОВОЙ АКТИВНОСТЬЮ

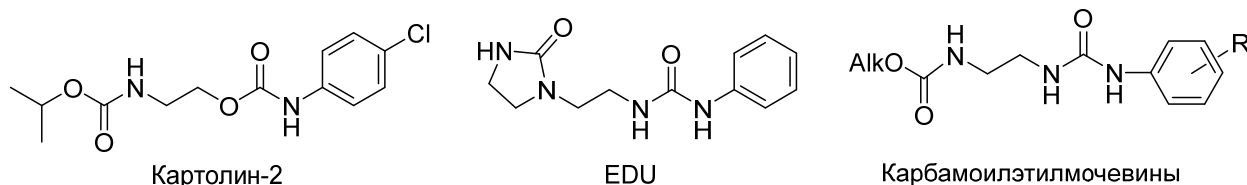
М. В. Самохвалова, А. В. Калистратова, Т. С. Герасимова, М. С. Ощепков

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

125047 Москва, Миусская пл., д.9. E-mail: a.kalistratova@inbox.ru

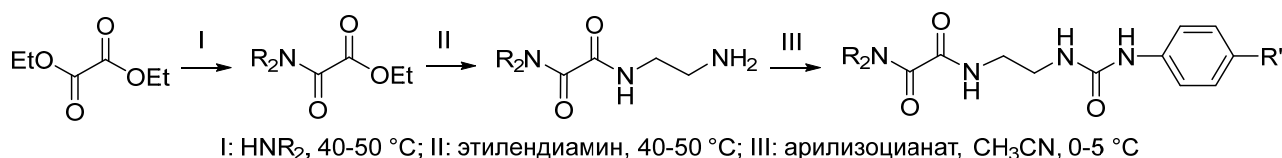
Цитокинины – это фитогормоны, стимулирующие деление, рост и дифференцировку клеток и задерживающие старение листьев. Более того, они проявляют антивозрастные и противораковые свойства в отношении клеток млекопитающих. В связи с этим актуален поиск их синтетических аналогов с потенциальной рострегуляторной активностью.

К синтетическим аналогам цитокининов с выраженным антистрессовым действием относятся картолин-2, этиленбисмочевина EDU и карбамоилэтилмочевины [1].



Переход от карбонильной группы к оксаматной позволяет существенно расширить спектр возможных производных и упростить их получение. При этом сопоставление структур известных регуляторов роста растений указывает на большую перспективность соединений из ряда (N,N-диалкилоксамоиламино)-этилмочевин.

Нами разработана следующая схема синтеза данных мочевины.



Также изучаются пути их получения с использованием аминокэтилзамещенных мочевины.

Для соединения с $\text{R} = \text{Et}_2\text{N}$, $\text{R}' = \text{Cl}$ обнаружена слабая токсичность в отношении клеток рака молочной железы MDA-MB-231 ($\text{LC}_{50} = 83 \pm 3$ мкМ) и нейробластомы SH-SY5Y ($\text{EC}_{50} = 54 \pm 4$ мкМ).

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 18-33-01128 мол_а и 19-03-00492А.

Список литературы:

1. Пат. 2632466 РФ. N-Алкоксикарбониламиноэтил-N'-арилмочевины, проявляющие рострегулирующую активность. Кочетков К.А., Коваленко Л.В., Калистратова А.В., Ощепков М.С., Воробьев М.М., Протопопова П.С., дата публ. 5.10.2017

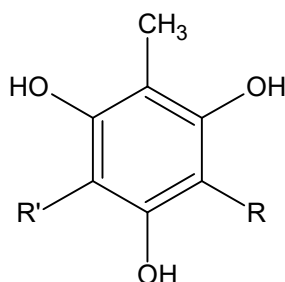
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ХЕЛАТОРОВ НА ОСНОВЕ 2,4,6 – ТРИГИДРОКСИТОЛУОЛА

Селезнёв В.С., Кобраков К.И., Кузнецов Д.Н., Ковальчукова О.В.

Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина

119071 Москва, ул. Малая Калужская, д. 1. E-mail: occd@mail.ru

Синтетический потенциал 2,4,6–тригидрокситолуола (ТГТ) показан на многочисленных примерах получения мономерных и полимерных соединений разнообразного строения, в частности азокрасителей и азоксигментов [1], конденсированных гетероциклических соединений [2], разветвленных полимеров [3], хелаторов [4].



В докладе приведены сведения о синтезе и изучении хелатирующих свойств соединений имеющих структурные фрагменты, способные взаимодействовать с ионами металлов.

(R,R'= -N=N-R'', -CH=O, -N=O, -CH=N-R''')

Методом спектрофотометрического титрования изучены хелатирующие свойства синтезированных соединений, и показано, что они эффективно комплексуют ионы Ag^+ , Cu^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Ca^{+2} и др.

Соединения, содержащие в арильном радикале диазаместителя группы, способные взаимодействовать с функциональными группами полимеров использованы для модификации последних. На этой основе получены сорбционноактивные полимеры, обеспечивающие очистку растворов от ионов некоторых металлов.

Список литературы:

1. Кобраков К.И., Станкевич Г.С., Ручкина А.Г., Волянский О.В., Ковальчукова О.В., Алафинов А.И. // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. 2012. № 3, С. 142-144.
2. Bobylev S.S., Kuznetsov D.N., Kobrakov K.I., Ruchkina A.G., Fakhrutdinov A.N. // Russ. J. Org. Chem. 2015. V. 51. N 11. P. 1572-1577.
3. Кузнецов А.А., Акименко С.Н., Цегельская А.Ю., Перов Н.С., Семенова Г.К., Шахнес А.Х., Шевелев С.А. Синтез разветвленных полиамидов на основе 9,9-бис-(4-аминофенил)флуорена и олигомерного триангирида – производного 1,3,5-триаминотолуола // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2014, Т.56, №1, С. 45-53.
4. A.T. Amangdam, O.V. Kovalchukova, S.B. Strashnova, P.V. Strashnov et al. Journal of Advances in Chemistry. 2013, vol. 4, No. 1, pp. 295-300.

ИОНЫ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ, ВЛИЯЩИХ НА ФИЗИОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛЕГОЧНЫХ ПРЕСНОВОДНЫХ МОЛЛЮСКОВ

В. П. Семенюк, Е. А. Борисевич, Л. Р. Гайсенюк

Государственное учреждение образования «Средняя школа № 17 г. Витебска»

210001 г. Витебск, Республика Беларусь, ул. Некрасова, 3. E-mail: vitebskvet19881988@list.ru

Загрязнение солями тяжелых металлов – один из существенных факторов токсификации водной среды. В организм моллюсков тяжелые металлы поступают тремя путями: диффузионно через кожные покровы и выстилку легочной полости (у Pulmonata), адсорбционно (из пищи) и метаболически. У прудовика – в основном через перитентаккулярные участки, а также через ткани, выстилающие полость легкого.

В ходе мониторинга загрязнённости водоёмов тяжёлыми металлами могут служить легочные пресноводные моллюски, например, большой прудовик. Этим животным свойственно накапливать в тканях своего тела не все, а лишь некоторые из имеющихся в донных отложениях тяжёлых металлов. Моллюски способны накапливать тяжёлые металлы до некоторых пределов в своём организме без каких-либо повреждений. Однако при значительных концентрациях, превышающих определённый порог, происходит срыв блокировки, и это приводит к патологическим изменениям, или даже к летальному исходу.

Индивидуальная чувствительность разных особей к воздействию тяжёлых металлов различна, что следует учитывать при мониторинговых работах.

Молодь моллюсков, по крайней мере, большого прудовика и роговой катушки, значительно более чувствительна к повреждающему воздействию тяжёлых металлов и других поллютантов, чем более старшие особи. Наибольшей чувствительностью моллюски обладают на эмбриональных стадиях развития: гибель или нарушение онтогенеза происходит часто при таких концентрациях загрязнителей, которые не оказывают заметного влияния на здоровье взрослых особей.

Таким образом, легочные пресноводные моллюски являются удобной модельной группой организмов для мониторинга загрязнённости водоёмов тяжёлыми металлами и другими веществами, а также для анализа вредного действия содержащих токсические вещества отходов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА В ПОСУДЕ, ИЗГОТОВЛЕННОЙ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В. П. Семенюк, Л. В. Семеренко, В. В. Березина, Е. В. Тупицына, Д. Н. Федченко

Государственное учреждение образования «Средняя школа № 17 г. Витебска»

210001 г. Витебск, Республика Беларусь, ул. Некрасова, 3. E-mail: vitebskvet19881988@list.ru

В воде железо присутствует в трех формах: двухвалентной, трехвалентной и коллоидной. Двухвалентное железо присутствует только в подземных источниках воды, где до него не добираются сильные окислители, например кислород воздуха. На просвет такая вода кристально прозрачна (если больше нет других источников загрязнения). Трехвалентное железо заявляет о себе ржавым цветом воды. По этой причине трехвалентного железа в воде содержится мало. Коллоидные формы железа – это соединения железа с органическими веществами. Коллоидные частицы из-за своего малого размера и высокого поверхностного заряда, создают в воде взвесь и не осаждаются, и, тем самым, обуславливают мутность исходной воды. Высокие значения железа в питьевой воде не оказывают пагубного последствия на организм, передозировку получить сложно, а вот та же сантехника, нагревательные элементы, стиральная и посудомоечная машины будет против высокого содержания в воде железа и обязательно заявят о своем протесте в виде многочисленных поломок, а также пятна и разводы на белье и посуде вас не обрадует. Присутствие в воде коллоидного железа способствует развитию железистых бактерий, что ухудшает вкусовые качества воды и вызывает отложение осадка на внутренней поверхности трубопроводов и санитарно-технического оборудования вплоть до их полного засорения.

Таблица 1 – Определение ионов железа

Пробы воды	Наличие осадка
Вода из алюминиевой кастрюли	–
Вода из чугунной кастрюли	+
Вода из эмалированного чайника	–
Вода из эмалированной сковороды	–
Вода из эмалированной миски	+
Вода из эмалированной кастрюли	–

Вывод: произошло выпадение бурого осадка в пробе № 2 и № 5, что свидетельствует о наличии катионов Fe^{3+} , а в пробе № 5 присутствие ионов железа обусловлено, вероятнее всего, наличием микротрещин на поверхности эмали в эмалированной миске.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАТУРАЛЬНОСТИ АНАЛИЗИРУЕМЫХ ГАЗИРОВАННЫХ НАПИТКОВ

В. П. Семенюк, В. О. Токаревская, Д. В. Унщикова

*Государственное учреждение образования «Новкинская средняя школа Витебского района»
аг. Новка, Республика Беларусь, ул. Центральная, 3. E-mail: vitebskvet19881988@list.ru*

Натуральность исследуемых напитков определяли по изменению окраски газировки после их кипячения с содой в течение 10 минут: если окрашенный напиток не изменял свой первоначальный цвет – значит, напиток полностью химический. Изменение цвета газировки можно считать показателем натуральности напитка (таблица № 1).

Таблица № 1 – Результаты определения натуральности анализируемых газировок

(«-» – видимых изменений нет; «+» – незначительное изменение окраски;
«++» – значительное изменение окраски)

Название напитка	Результат
“Швеппс со вкусом “мохито”	+
Напиток “Вита Хлебный колос”	-
“SEVEN-UP лимон, лайм и пузырьки”	-
Fanta Апельсин	+
Pepsi	-
Sprite	-
Coca-Cola	-
Напиток “Вита Дюшес”	-
Напиток “Придвинье ирисово-сливовый”	-
Burn (энергетический напиток)	++ (стал синим)

Вывод: наиболее «натуральным» напитком из анализируемых, можно считать “Швеппс со вкусом “Мохито”, Fanta Апельсин (в ее составе входит 3% апельсинового сока), Burn (энергетический напиток).

ПОЛУЧЕНИЕ 1,6-БИСАРИЛ-4-АЗОЛИЛМЕТИЛДИСПИРО- [2.1.2.3]ДЕКАН-4-ОЛОВ

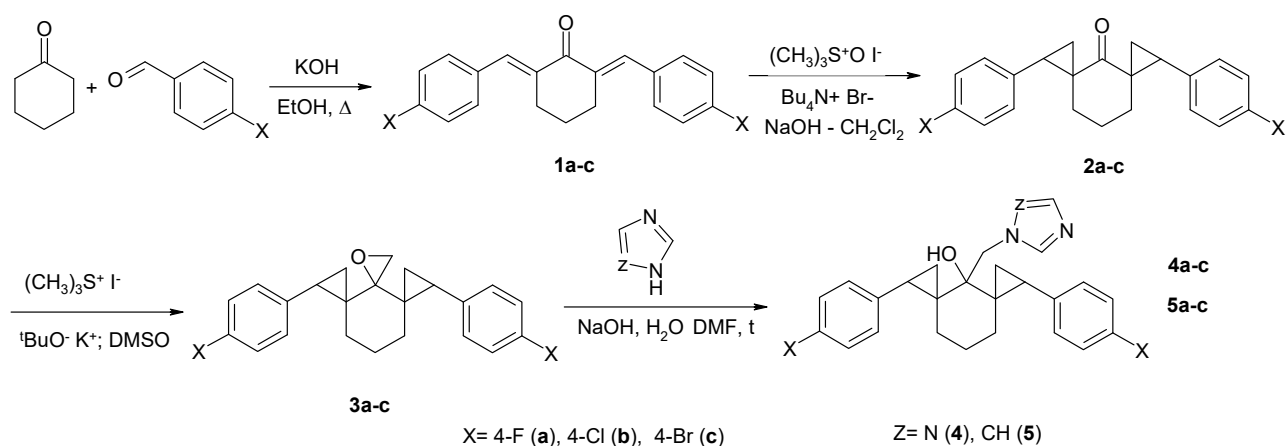
М.С. Серёгин, А.А. Трифиленкова, С.В. Попков

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

Миусская пл., 9, Москва, 125047. E-mail: gurrugod@gmail.com

При поиске системных азольных фунгицильных препаратов ряда азолилметилциклогексанолов [1], аналогов применяемых триазолилметилциклопентанолов - *триконазола* и *метконазола*, были получены высокофунгитоксичные 4-(азол-1-илметил)-1-(4-арил)-диспиро[2.1.4.3]додекан-4-олы, на основе спиро[4.5]декан-6-она [2]. С другой стороны, в ряду замещенных 1,6-диарил-[2.1.2.3]декан-4-онов выявлены соединения со значительной антимикобактериальной активностью [3].

Разработана четырехстадийная схема синтеза 1,6-бисарил-4-азолилметилдиспиро-[2.1.2.3]декан-4-олов на основе доступного сырья. Из легко получаемых по реакции Кляйзена-Шмидта, 2,6-бисарилиденциклогексанонов (**1a-c**) при их метиленировании диметилсульфоксонийметиридом, генерируемым *in situ*, из триметилсульфоксоний иодида в системе 50%-ный гидроксид натрия - дихлорметан при катализе тетрабутиламмоний бромидом, получены 1,6-диарил-[2.1.2.3]декан-4-оны (**2a-c**). Метиленирование их диметилсульфоний метиридом, получаемом *in situ*, из триметилсульфоний иодида при обработке *трет*-бутилатом калия, приводит с высоким выходом к соответствующим оксиранам (**3a-c**). В результате их раскрытия 1,2,4-триазолом или имидазолом со средним выходом получены целевые 1,6-бисарил-4-азолилметилдиспиро-[2.1.2.3]декан-4-олы (**4a-c**, **5a-c**).



Список литературы:

- Попков С.В., Макаренко А.А., Никишин Г.И. *Изв.АН, Сер. хим.*, 513 (2016).
- С.В. Попков, Н.А. Шебеко, А.А. Макаренко и др., Пат. RU 2648240 (РФ), (2018).
- Tripathi, Rama P. et al. *MedChemComm.*, 2, 371; (2011).

НОВЫЕ ФЕРРОЦЕНИЛСОДЕРЖАЩИЕ ПИРИДИЛФЕНИЛЕНОВЫЕ ДЕНДРИМЕРЫ: СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Е. С. Серкова, А. А. Чамкин, В. В. Новиков, З. Б. Шифрина

Институт элементорганической химии им. А. Н. Несмеянова РАН

119991 Москва, ул. Вавилова, 28. E-mail: elena.serkova@ineos.ac.ru

Металлоорганические дендримеры привлекают внимание исследователей благодаря своему потенциальному применению в катализе, молекулярной электронике, а также в качестве сенсоров ионов.

В настоящей работе разработан подход к синтезу ферроценилсодержащих пиридилфениленовых дендримеров I и II генераций с использованием реакции Дильса-Альдера. Электрохимические параметры синтезированных редокс-активных дендримеров были получены методом циклической вольтамперометрии (рисунок 1).

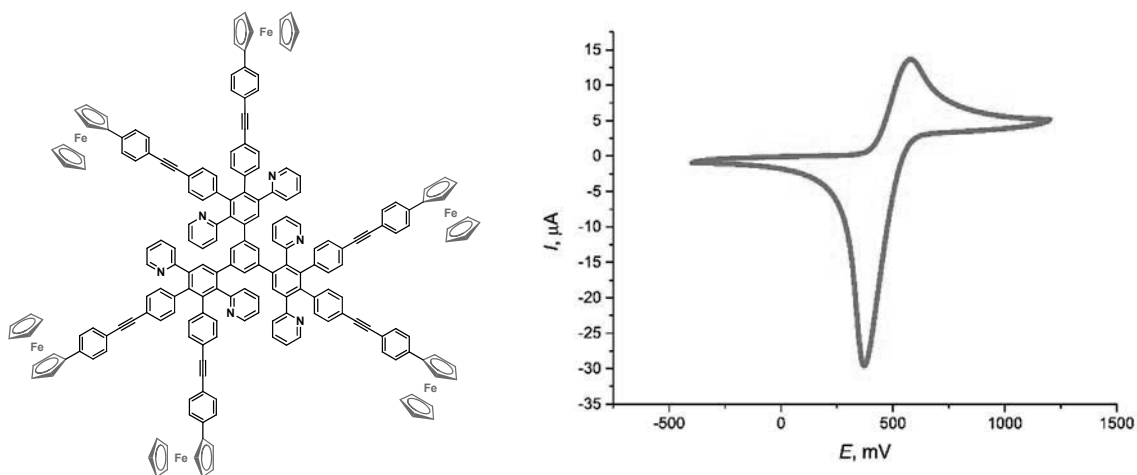


Рисунок 1 – Пиридилфениленовый дендример I генерации с ферроценовыми фрагментами и соответствующая ему кривая ЦВА

ЦВА показывает единственную электрохимически квази-обратимую волну. Кроме того, в ходе эксперимента происходит сильная адсорбция дендримеров на электроде, что позволяет получать стабильные модифицированные электроды, которые могут использоваться для детектирования ионов металлов и оксо-ионов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-33-01031.

РАЗРАБОТКА ПОЛУ-АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКИ И ПРИБОРНОЙ СТАНЦИИ Autolab 100N В УСЛОВИЯХ УДАЛЕННОГО ДОСТУПА

Смолин С. А.

Колледж приборостроения и информационных технологий РТУ (МИРЭА)

115093, ЦФО, г. Москва, 1-й Щипковский переулок, 23, E-mail: serega75ion@gmail.com

При проведении длительных (более 12 часов) рутинных физико-химических (электрохимических) измерений и/или при работе с биологически-активными веществами, актуальна автоматизация системы управления экспериментом. Одним из возможных способов автоматизации системы управления такого рода измерениями является проведение эксперимента с удаленным доступом управления. Для этой цели используется пакет программного обеспечения для удалённого контроля компьютеров, обмена файлами между управляющей и управляемой машинами, видеосвязи и веб-конференций **TeamViewer**. В условиях электрохимического эксперимента электрохимической приборной станцией Autolab 100N управляет компьютер, поэтому использование пакета TeamViewer для удаленного доступа становится весьма удобным.

Проведение электрохимических измерений, в том числе и в водных растворах, предполагает высокие требования к чистоте электролитов. При длительной продувке электрохимической ячейки газом возможно высыхание шлифов ячейки. Это приводит к обратной диффузии кислорода из окружающего пространства внутрь ячейки и может негативно сказаться на результатах измерений. Чтобы избежать попадания кислорода, шлифы ячейки необходимо постоянно смачивать раствором в ходе всего опыта. Очевидно, что при проведении длительных измерений в условиях удаленного доступа высыхание шлифов неизбежно. Поэтому было необходимо разработать роботизированную установку для автоматического орошения шлифов ячейки раствором (водой). С этой целью нами была разработана автоматизированная установка на базе **Arduino**. Эта база позволяет программировать на языке C++, имеет высокое качество исполнения и оптимальную цену. В условиях удаленного доступа необходимо контролировать состояния лабораторной комнаты, приборов, электрохимической ячейки. Для решения этих задач были также автоматизированы дополнительные девайсы: камера наблюдения общего вида лабораторной комнаты, микрокамеры наблюдения за состоянием ячейки, удалённая подсветка ячейки прожектором LED.

Разработанная полу-автоматизированная система управления позволяет проводить длительные электрохимические измерения в условиях удалённого доступа в дневное и ночное время суток. Созданную версию системы можно усовершенствовать, перейдя в дальнейшем к автоматизированной версии. Для этой цели необходимо: предусмотреть удалённое включение и выключение Autolab 100N, обеспечить автоматическую подачу газа и фиксируемых количеств растворов исследуемых веществ в электрохимическую ячейку, контролировать и изменять температуру и давление среды.

Работа выполнена по заказу Лаборатории N14 ИОХ РАН и ведущего инженера лаборатории, к.х.н. Смолина Александра Владимировича.

3-АМИНО-4-ЦИАНОФУРАЗАН В РЕАКЦИИ С МЕТИЛЕНАКТИВНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

К.В. Стриженко^{1,2}, Л.С. Васильев², А.Б.Шереметев²

¹Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

125047 Москва, Миусская пл., 9

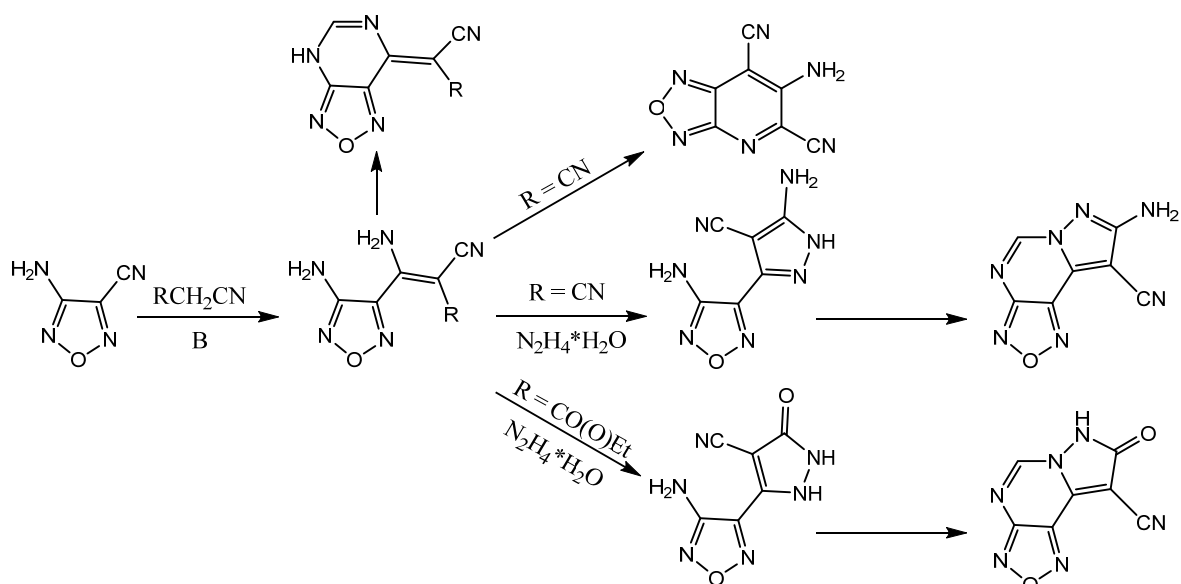
²Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Функционализированные полициклические соединения представляют интерес в качестве основы для получения светочувствительных веществ, лекарственных препаратов, энергоёмких материалов и др. В последние годы исследования по синтезу, трансформации и использованию полициклических соединений неуклонно расширяются.

Цель нашей работы – исследование возможности конструирования полициклических соединений на основе доступного 3-амино-4-цианофуразана. Наличие в молекуле двух *орто*-расположенных реакционноспособных функциональных групп позволяет рассчитывать на широкие синтетические возможности этого соединения.

Нами показано, что С-Н кислоты присоединяются к нитрильной группе 3-амино-4-цианофуразана, образуя реакционноспособные цианэтилиденные производные, которые способны образовывать разнообразные полициклические соединения, включающие фуразановый цикл (см. схему).



Структуры всех полученных соединений были подтверждены совокупностью спектральных методов (ИКС, масс-спектрокопия, мультядерные ЯМР спектры на ядрах 1H , ^{13}C , ^{14}N , ^{15}N), а для некоторых продуктов – также с помощью рентгеноструктурного анализа.

ЗВЕЗДООБРАЗНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ В ОБЛАСТИ OLED

И. Б. Сунцова, Д. В. Куприянова

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

119991, ГСП-1, Москва, 119334, ул. Вавилова, 28. E-mail: sunib13@yandex.ru

В современном мире остро стоит проблема получения соединений, обладающих эффективной электролюминесценцией в синей области спектра. Для получения молекул с нужными свойствами (имеющих заданную длину волны эмиссии и обладающих способностями к электронной или дырочной проводимости) синтезируют молекулы, в состав которых входят люминофорные группы и группы, придающие молекуле транспортные свойства [1].

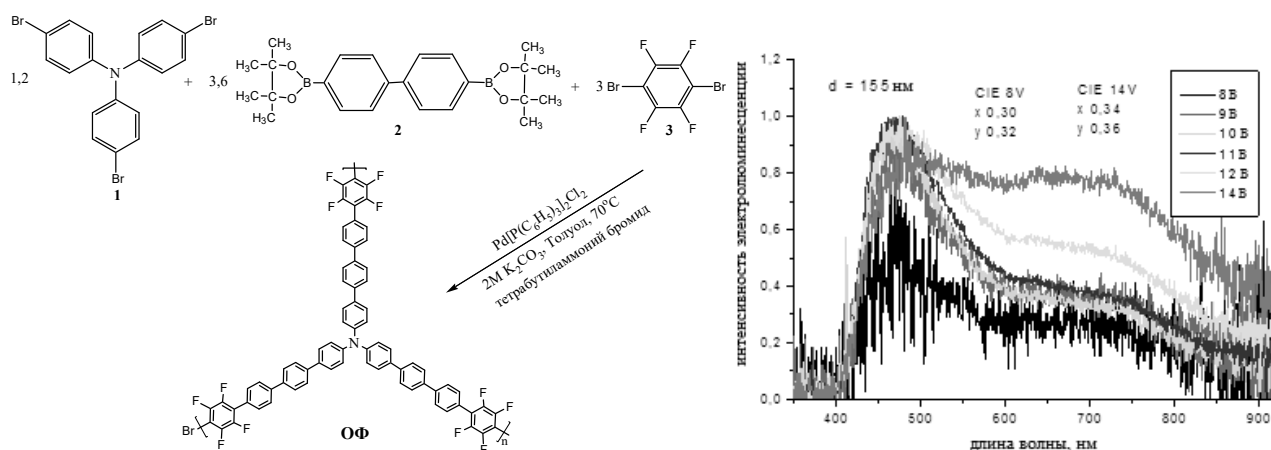


Рис. 1 – Зависимость интенсивности электролюминесценции от длины волны при разных приложенных напряжениях для ИТО/PEDOT:PSS/100% **ОФ**/Ва/Al

Нами был синтезирован сополимер трифениламина и тетрафторфенилена (ТФФ). Введение таких групп в структуру позволит достигнуть большей подвижности носителя заряда, а также увеличить скорость поверхностной рекомбинации зарядов, тем самым данное вещество будет перспективно в качестве активного слоя, увеличивающего дырочную подвижность, в светоизлучающем устройстве. Кроме того, включение ТФФ звеньев способно привести к увеличению квантового выхода электролюминесценции [2].

Список литературы:

1. Negru O.I., Grigoras M. *Iran Polym J.* **2013**, 22, 641-651.
2. Kim J. *Polymer.* **2016**, 102, 84-91.

СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ НОВЫХ БИПИРАЗОЛОВ

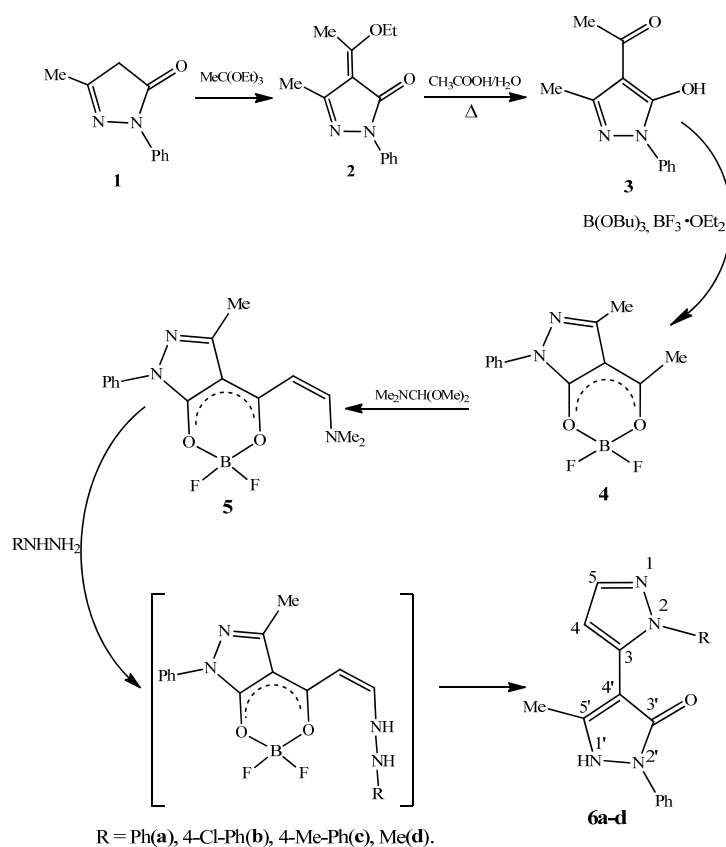
Суханова А.А.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: sukhanova.anna.a@yandex.ru

Мы синтезировали пиразол **3** из легко доступного пиразолонна **1** по модифицированной нами известной методике, включающей реакцию **1** с триэтилацетатом и последующий гидролиз водно-уксусной среде. Соответствующий дифторборный комплекс **4** был получен с выходом 65% в мягких условиях при действии на **3** буютоксибифторборана, генерируемого *in situ*.

Затем было найдено, что хелат **4** уже при комнатной температуре вступает в реакцию конденсации с ДМА ДМФА с образованием нового борного комплекса **5**, хелатный цикл при этом сохраняется.



Далее мы нашли, что хелат **5**, содержащий диметиламиновинильную группу, реагирует при кипячении в спирте с алкил-арилгидазинами, а также гидразингидратом, давая соответствующие бипиразолы **6a-c**.

Положение арильного заместителя в соединениях **6 a-c** подтверждено экспериментом NOESY, указывающем на наличие взаимодействия орто-арильных протонов с протонами метильной группы. Структура всех синтезированных соединений доказана методами ^1H , ^{13}C -ЯМР, ИК-, Масс-спектрологии.

Список литературы

1. Maxim A.Zuev, Anna A.Sukhanova, Alena G.Smola, Mikhail A.Prezent, Alexey N.Proshin, .Sergey V.Baranin, Yurii N.Bubnov. // Mendeleev Commun. – 2018 – Vol.28 – 612–614.

НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ (1,2,4-ОКСАДИАЗОЛИЛ)ФУРОКСАНОВ

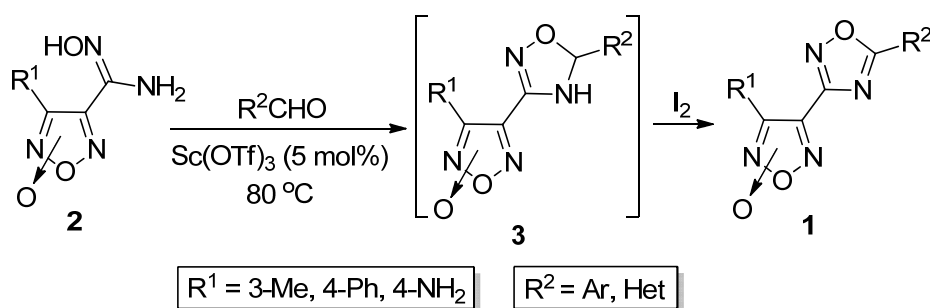
Ф. Е. Тесленко, А. И. Чураков, Л. Л. Ферштат, Н. Н. Махова

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: fete01@mail.ru, art.churakov@gmail.com

Производные фуроксанов привлекают внимание учёных своими свойствами. Так, например, некоторые производные фуроксана являются эффективными NO-донорами, что позволяет эффективно проводить исследования в области фармакологической активности, в частности, изучать сосудорасширяющую, антиагрегантную, антипаразитарную и цитотоксическую активность производных фуроксана [1].

В данной работе представлен новый подход к синтезу (1,2,4-оксадиазол-3-ил)фуроксанов **1**. Новый подход включает в себя циклоконденсацию фуроксаниламидоксимов **2** с различными альдегидами и дальнейшим *one-pot* окислением образующихся 1,2,4-оксадиазолинов **3** молекулярным иодом. Стоит также отметить, что реакция протекает в solvent-free условиях, с использованием избытка альдегида в качестве растворителя, что свидетельствует о высокой степени экологичности процесса. Таким образом, представленный метод имеет ряд существенных преимуществ перед известным методом конструирования (1,2,4-оксадиазолил)фуроксанового каркаса, основанного на ацилировании фуроксаниламидоксимов хлорангидридами карбоновых кислот с последующей, прототируемой основаниями циклоконденсацией [2].



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 18-33-20030).

Список литературы:

1. Fershtat, L. L.; Makhova, N. N. *ChemMedChem* **2017**, *12*, 622.
2. Fershtat, L. L.; Ananyev, I. V.; Makhova, N. N. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 47248.

СИНТЕЗ ГЕТЕРОЦИКЛОВ НА ОСНОВЕ 5-НИТРОХИНОЛИН-7,8- ДИАМИНА

И. И. Устинов, Н.В. Хлытин, Ю.М. Атрощенко, И.В. Шахкельдян

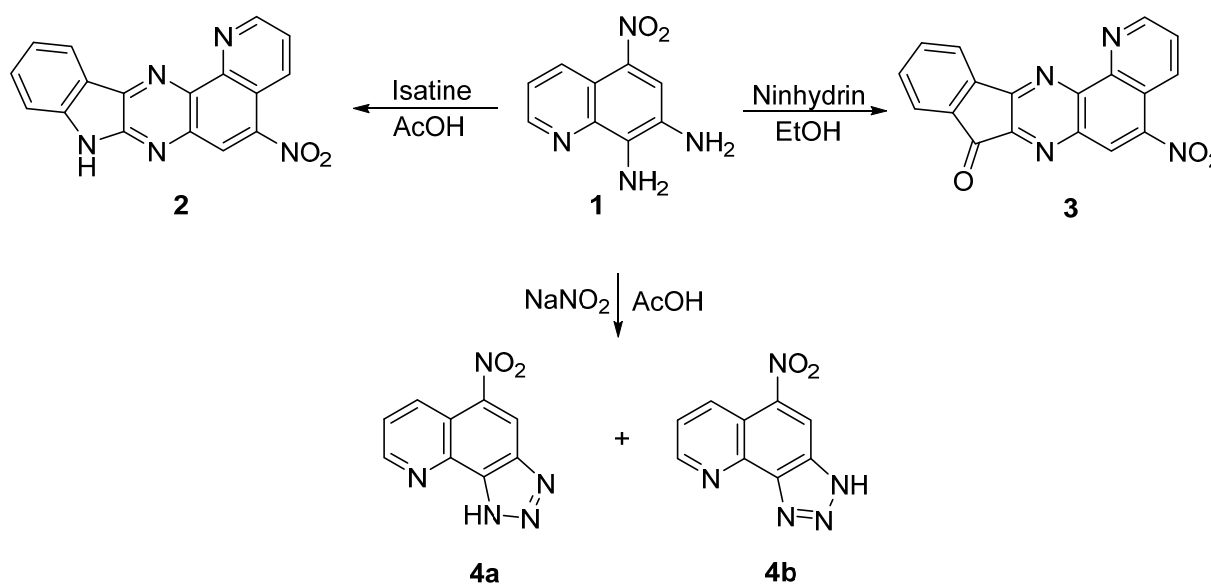
Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого

300026 Тула, просп. Ленина 125. E-mail: bai2688@yandex.ru

Различные ароматические орто-диамины являются фундаментом для создания разнообразных гетероциклических соединений, обладающих обширным спектром полезных свойств [1-2].

В данной работе нами показана возможность получения различных гетероциклических систем на основе 5-нитрохинолин-7,8-диамина (**1**). Для получения хиноксалинов (**2**, **3**) использовались изатин (индол-2,3-дион) и нингидрин (2,2-дигидроксииндан-1,3-дион) соответственно. Реакции проводились при кипячении в соответствующем растворителе.

Диазотированием диамина (**1**) нитритом натрия в среде уксусной кислоты была получена смесь изомерных триазоло[4,5-*h*]хинолинов (**4 a-b**), на что указывает двойной набор сигналов протона Н-3 пиридинового цикла в ¹H ЯМР-спектре, которые обнаруживаются в виде характерных дублет-дублетов.



Соединение (**3**) легко вступает в характерную реакцию с 2,4-динитрофенилгидразином по карбонильной группе с образованием труднорастворимого осадка оранжевого цвета.

Список литературы:

1. Kidwai, M.; Saxena, S.; Mohan, R. *J. Kor. Chem. Soc.* **2005**, 49, 288.
2. Gustavo, P.; Juan C. *Mini-Reviews in Organic Chemistry.* **2009**, 6, 359.

ПОЛУЧЕНИЕ Ω -(АДАМАНТАН-1-ИЛОКСИ)КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ КОЛХИЦИНА

А. Р. Фаткулин¹, Н. А. Зефирова¹, О. Н. Зефирова¹, Г. М. Бутов²

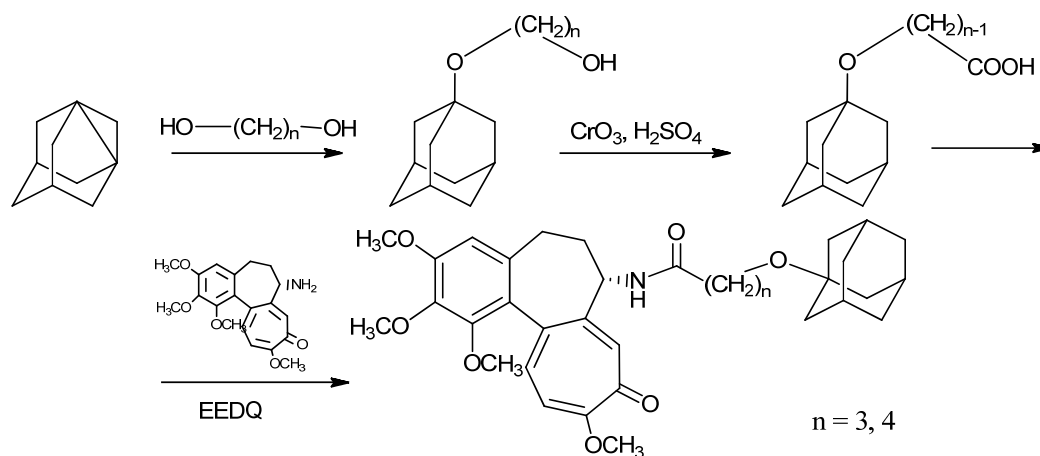
¹ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

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

² Волгоградский государственный технический университет

404121, Волгоград, ул. Энгельса, д. 42а.

Модификация природного противоопухолевого агента колхицина путем его конъюгирования с адамантаном через линкерную группировку представляет интерес ввиду изменения токсикологического профиля некоторых подобных конъюгатов по сравнению с природной молекулой [1]. Это изменение является следствием более высокой активности указанных соединений и их способности стимулировать образование тубулиновых кластеров (не характерной для колхицина) [2, 3]. В настоящей работе был реализован синтез новых конъюгатов природной молекулы (см. примеры на схеме) с использованием ω -(адамантан-1-илокси)карбонновых кислот.



Синтез целевых соединений осуществляли реакцией амидирования N -деацетилколхицина (полученного из колхицина в три стадии) ω -(адамантан-1-илокси)карбонновыми кислотами. Эти не описанные ранее кислоты получены окислением соответствующих спиртов, синтезированных из дегидроадамантана по методике [4], и полностью охарактеризованы.

Список литературы:

1. О.Н. Зефирова, Е.В. Нуриева, Я.С. Глазкова и др. *Хим. Фарм. Журнал*, **2014**, 48, 19.
2. O.N. Zefirova, H. Lemcke, M. Lantow et al. *ChemBioChem*. **2013**, 14, 1444.
3. O.N. Zefirova, E.V. Nurieva, B. Wobith et al. *Mol. Divers.* **2017**, 21, 547.
4. G.M. Butov., V.M. Mokhov. *Russ. J. Org.Chem.* **2018**, 54, 1746.

6-НИТРОИЗОКСАЗОЛО[4,3-b]ПИРИДИНЫ КАК ДИЕНОФИЛЫ В РЕАКЦИЯХ [4+2]-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ

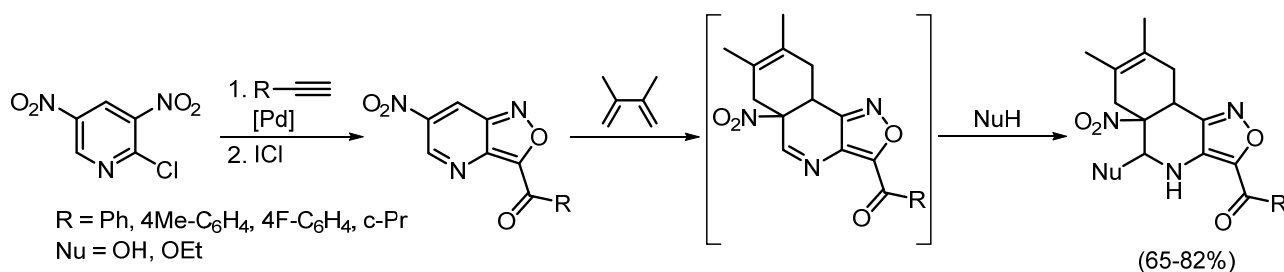
Федоренко А.К., Бастраков М.А., Старосотников А.М.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, РАН, 119991, Москва, Россия

E-mail: alexeyfedorenko21@mail.ru

[4+2]-Циклоприсоединение (реакции Дильса-Альдера) является одним из основных методов синтеза карбоциклов, в том числе при конструировании полициклических соединений. Известен класс высокоэлектрофильных (гет)аренов, низкая ароматичность которых приводит к тому, что они способны вступать в реакции Дильса-Альдера как в качестве диенофилов, так и гетеродиенов [1], [2].

В рамках работ по изучению реакционной способности нитроазинов, нами обнаружена новая супер-электрофильная система - нитроизоксазоло[4,3-b]пиридины. Синтез данных соединений основывается на последовательности реакций Соногашира и катализируемой ICl циклоизомеризации. Указанные гетероциклы могут выступать в качестве диенофилов в реакции Дильса-Альдера с 2,3-диметилбутадиеном. При этом образующиеся аддукты способны присоединять нейтральные нуклеофилы, (H₂O, EtOH) по связи C=N пиридинового кольца.



Список литературы:

1. F. Terrier, S. Lakhdar, T. Boubaker, R. Goumont, J. Org. Chem., **2005**, 70, 6242.
2. F. Terrier, M. Sebban, R. Goumont, J.C, Halle, G. Moutiers, I. Cangelosi, E, Buncel, J. Org. Chem., **2000**, 65, 7391.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНФОРМАЦИОННЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ МОЛЕКУЛЫ 2-[(2,3-ДИМЕТИЛФЕНИЛ) АМИНО] БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ С ПОМОЩЬЮ СПЕКТРОСКОПИИ NOESY И КВАНТОВО- ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

И.А. Ходов^{1,2}, К.В. Белов^{1,3}, С.В. Ефимов², В.В. Клочков²

¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук

153045, г. Иваново, ул. Академическая, 1. E-mail: iakh@isc-ras.ru

²Казанский (Приволжский) Федеральный Университет 420008, г. Казань, ул. Кремлевская,

18.

3

Ивановский государственный университет, Иваново, 153025, г.Иваново, ул. Ермака, 39

На сегодняшний день, среди наиболее распространенных нестероидных противовоспалительных средств можно выделить вещества, содержащие в составе 2-[(2,3-диметилфенил) амино] бензойную кислоту (мефенаминовую кислоту). В литературе выделяют две полиморфные модификации мефенаминовой кислоты, MEF I и MEF II. В обоих полиморфах, молекулы способны к образованию кристаллических форм. Именно кристаллическая форма, определяющая, как физико-химические, так и биологические характеристики лекарственного соединения, играет особую роль в современной фармацевтической химии. Целью настоящей работы является изучение и выявление наиболее вероятных конформаций исследуемой молекулы для определения вероятных механизмов образования кристаллических форм.

Для достижения поставленных задач был применен комплексный ЯМР подход, включающий в себя спектроскопию ядерного эффекта Оверхаузера (NOESY) и квантово-химические расчеты для шести наиболее вероятных конформационных форм молекулы мефенаминовой кислоты. Данный подход позволил определить значения межатомных расстояний на основе величин скоростей кросс-релаксации. На основе анализа полученных данных были выявлены наиболее вероятные конформации исследуемой молекулы.

Работа выполнена при финансовой поддержке фондов РФФИ (проекты №16-53-150007, №17-03-00459 и №18-03-00255), и в рамках государственного задания номер государственной регистрации: 01201260481.

Список литературы

1. Lozano J.J, Pouplana R, López M, Ruiz J. *J. Mol. Struct*, **1995**, 335, №1-3, 215.
2. Lee E.H, Byrn S.R, Pinal R. *J. Pharm. Sci*, **2012**, 101, № 12, 4529.
3. Khodov I.A, Efimov S. V, Nikiforov M.Y, Klochkov V. V, Georgi N. *J. Pharm. Sci*, **2014**, 103, № 2, 392.

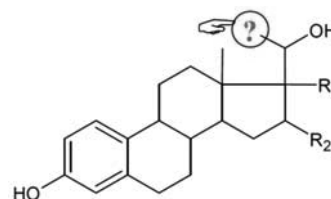
ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ НОВЫХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СТЕРОИДНЫХ АНТИЭСТРОГЕНОВ

М.О. Церфас, А.С. Черкасова, Ю.В. Кузнецов, И.С. Левина

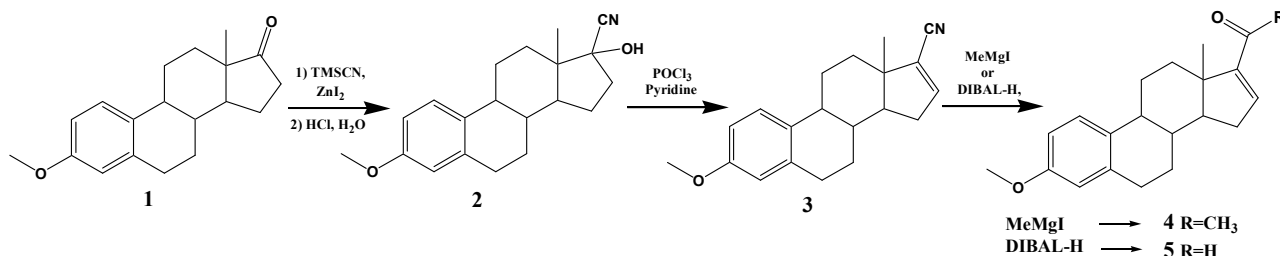
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

В лаборатории химии стероидных соединений ИОХ РАН разработан новый тип стероидных антиэстрогенов – 3,20-дигидрокси-19-норпрегнатиены природного 13 β - и эпимерного 13 α -рядов, – обладающих высокой активностью в отношении клеток злокачественных опухолей молочной железы и примечательными профилями биологической активности [1,2]. Для определения структурных фрагментов этих соединений, влияющих на профиль биологической активности, было предложено исследование по оценке биологических результатов модификации боковой цепи в 17-положении стероида.



Одной из задач этого исследования является синтез ключевых промежуточных стероидов природного 13 β - и эпимерного 13 α -рядов, не содержащих 21-метильной группы. Было найдено, что получаемый из метилового эфира эстрона (1) сопряженный нитрил (3) является универсальным исходным как для синтеза стероидов с прегнановым ядром (4), так и для получения 17-формилэстратетраенов (5).



Так, взаимодействием сопряженных нитрилов (3) с природной 13 β - и эпимерной 13 α -конфигурациями стероидного ядра с выходами 68% и 39% соответственно, были получены 13 β - и 13 α -эстра-1,3,5(10),16-тетраен-17-карбальдегиды, которые являются ключевыми соединениями в синтезе 16,17-замещенных и незамещенных 3-гидрокси-17-гидроксиметилстероидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 19-03-00-246.

Список литературы:

1. Kuznetsov, Yu. V.; Levina, I. S.; Scherbakov, A. M.; et al. *Eur. J. Med. Chem.* **2018**, *143*, 670.
2. Kuznetsov, Yu. V.; Levina, I. S.; Scherbakov, A. M.; et al., *Steroids*. **2018**, *137*, 1.

НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ (1,2,4-ОКСАДИАЗОЛИЛ)ФУРОКСАНОВ

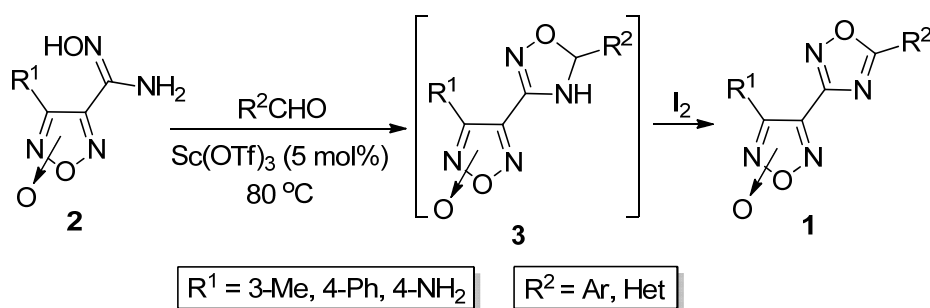
Ф. Е. Тесленко, А. И. Чураков, Л. Л. Ферштат, Н. Н. Махова

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: fete01@mail.ru, art.churakov@gmail.com

Производные фуроксанов привлекают внимание учёных своими свойствами. Так, например, некоторые производные фуроксана являются эффективными NO-донорами, что позволяет эффективно проводить исследования в области фармакологической активности, в частности, изучать сосудорасширяющую, антиагрегантную, антипаразитарную и цитотоксическую активность производных фуроксана [1].

В данной работе представлен новый подход к синтезу (1,2,4-оксадиазол-3-ил)фуроксанов **1**. Новый подход включает в себя циклоконденсацию фуроксаниламидоксимов **2** с различными альдегидами и дальнейшим *one-pot* окислением образующихся 1,2,4-оксадиазолинов **3** молекулярным иодом. Стоит также отметить, что реакция протекает в solvent-free условиях, с использованием избытка альдегида в качестве растворителя, что свидетельствует о высокой степени экологичности процесса. Таким образом, представленный метод имеет ряд существенных преимуществ перед известным методом конструирования (1,2,4-оксадиазолил)фуроксанового каркаса, основанного на ацилировании фуроксаниламидоксимов хлорангидридами карбоновых кислот с последующей, прототируемой основаниями циклоконденсацией [2].



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 18-33-20030).

Список литературы:

1. Fershtat, L. L.; Makhova, N. N. *ChemMedChem* **2017**, *12*, 622.
2. Fershtat, L. L.; Ananyev, I. V.; Makhova, N. N. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 47248.

КОНКУРЕНТНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ ФУРОКСАНОВОГО ЦИКЛА И ТЕТРААЗАПЕНТАЛЕНОВОЙ СИСТЕМЫ

А. О. Швец^{а, б}, А. А. Коннов^а, М. С. Кленов^а, А. М. Чураков^а, В. А. Тартаковский^а

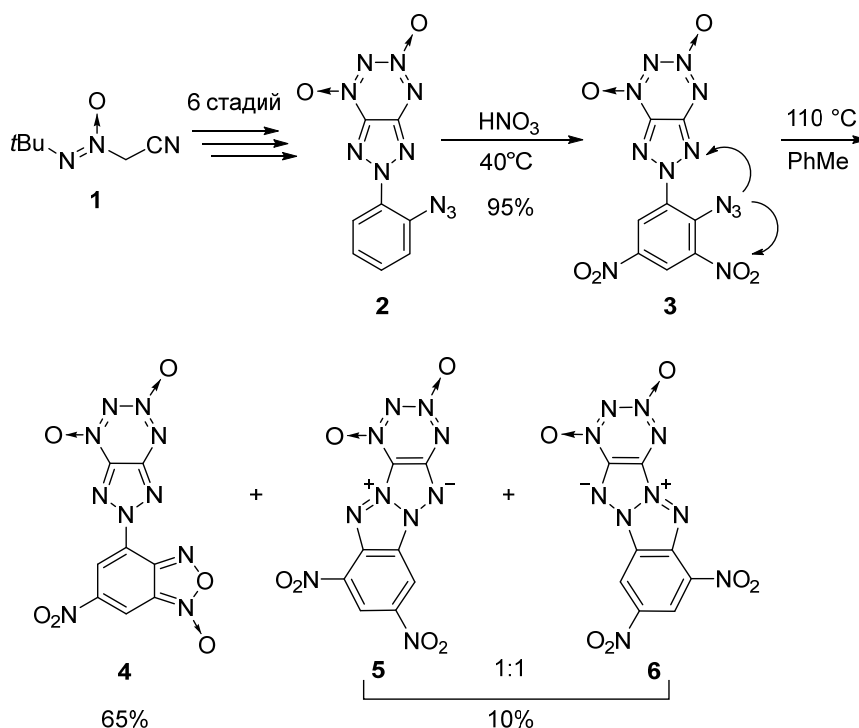
^аИнститут органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

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

^бРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9.

С нашей лаборатории изучается синтез 1,3а,4,6а-тетраазапенталенов, аннелированных 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидным циклом. Предшественниками таких соединений являются ароматические азиды с триазольным заместителем в *орто*-положении.

Соединение **3**, было получено нитрованием азида **2** азотной кислотой, который в свою очередь был синтезирован из (*трет*-бутил-*NNO*-азокси)ацетонитрила (**1**) в шесть стадий по ранее разработанной методике. Азид **3** потенциально может превращаться в фуроксан или тетраазапенталены.



В результате термоллиза азида **3** преимущественно образуется фуроксан **4** с выходом 65%. Минорными продуктами являются тетраазапенталены **5** и **6** (суммарный выход 10%, соотношение 1 : 1). Тетраазапентален **5** был получен нами ранее, а изомерный тетраазапентален **6** получен впервые. Это дало возможность сравнить зависимость термической стабильности изомерных тетраазапенталенов от их строения. По данным ДСК изомер **5** оказался термически более стабильным, чем изомер **6**.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 19-13-00276.

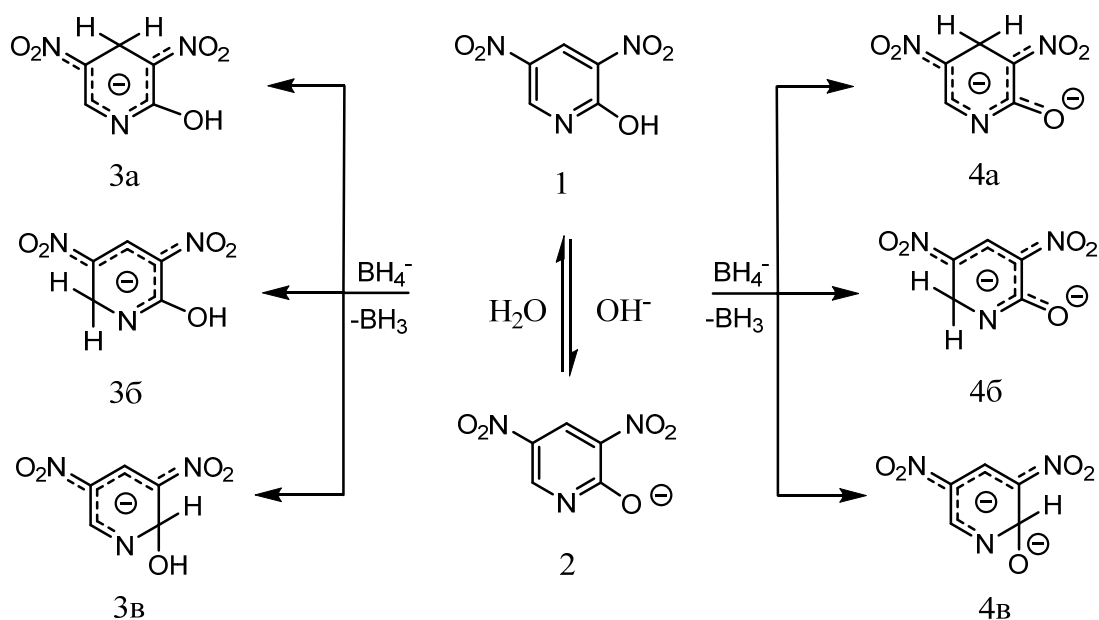
МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ DFT РЕАКЦИИ 2-ГИДРОКСИ-3,5-ДИНИТРОПИРИДИНА С ТЕТРАГИДРИДОБОРАТ-ИОНОМ

К. В. Щавелев, И. В. Блохин, Ю. М. Атрощенко

Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого

300026 Тула, просп. Ленина, 125. E-mail: shawelev.kirill@yandex.ru

Селективная деароматизация нитрогетероаренов в результате присоединения гидрид-иона и последующее взаимодействие с электрофильным агентом является перспективным методом функционализации электронодефицитных субстратов. Целью данной работы является квантовохимическое моделирование методом DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ реакции 2-гидрокси-3,5-динитропиридина (1) и его аниона (2) с тетрагидридоборат-ионом в газовой фазе и в воде.



Проведенные расчеты позволяют сделать вывод, что в газовой фазе указанная реакция приводит к получению только однозарядных анионов (3а-в), продуктов присоединения гидрид-иона в положения C2, C4 и C6 ароматического ядра субстрата (1), тогда как результаты расчетов в водной фазе свидетельствуют в пользу образования как однозарядных (3а-в), так двухзарядных σ -аддуктов (4а-в). Несмотря на то, что наибольшие положительные заряды в изучаемых субстратах (1) и (2) локализованы на атомах углерода C2 или C6, присоединение гидрид-иона к указанным реакционным центрам приводит не к самым стабильным σ -аддуктам. Наибольшую термодинамическую устойчивость имеют σ -аддукты (3а) и (4а), продукты присоединения гидрид-иона в положение 4 пиридинового кольца. Были рассчитаны энергии переходных состояний указанных реакций.

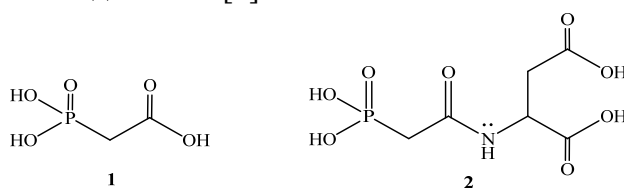
СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ N- α -(ДИЭТОКСИ- ФОСФОРИЛЦИКЛОПРОПИЛКАРБОНИЛ)АМИНОКИСЛОТ

Д. Ю. Юрьев, И.С. Кузьмин, Г. А. Топорков

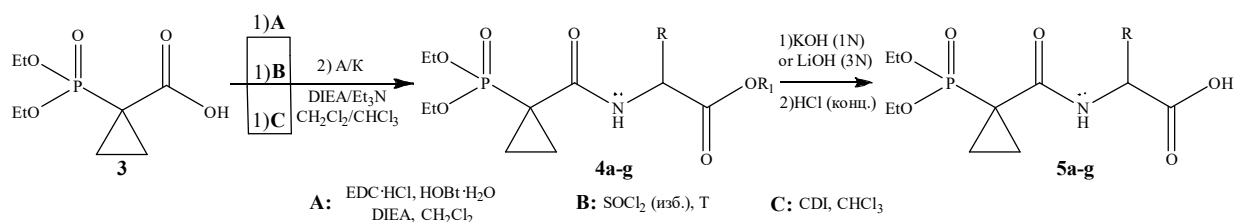
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

125047 Москва, Миусская пл., 9. E-mail: DanilYuriev35@yandex.ru

Фосфорсодержащие аналоги биогенных карбоновых кислот и их производных проявляют активность по отношению к биологическим мишеням: фосфонуксусная кислота (ФУК) **1** проявляет доказанную противовирусную активность, а N-фосфонацетил-L-аспартат **2** оказывает цитостатическое действие [1]:



В целях поиска новых биологически активных производных фосфоновых кислот, нами был синтезирован ряд эфиров N- α -(диэтоксифосфорилциклопропилкарбонил)аминокислот **4a-g**, которые затем были гидролизованы в соответствующие кислоты **5a-g**.



Таким образом, были получены N-(α -диэтоксифосфорилциклопропилкарбонил)глицин (**4a**), -цистеин (**4b**), -метионин (**4c**), -аспарагиновая кислота (**4d**), -пролин (**4e**), -фенилаланин (**4f**) и - γ -аминомасляная кислота (**4g**) с хорошими выходами.

Соединения **3**, **4a**, **4c**, **4d**, **4g** были исследованы на цитотоксичность против клеточных линий человеческого рака молочной железы, человеческого рака кожи и человеческой глиобластомы. Во всех случаях достоверного отличия от контроля зафиксировано не было. Отсутствие выраженной биологической активности может быть обусловлено наличием эфирных групп при атоме фосфора [2]. Целями дальнейших исследований является синтез и проверка биологической активности для соединений **5a-g**, гидролизованных по фосфонатной компоненте.

Список литературы:

1. Ruiz-Ramos A., Velázquez-Campoy A., Grande-García A. et al. J. Structure. 2016, №24(7), 1081-1094.
2. Mao J.C., Otis E.R. et al., J. Antimicrobial Agents & Chemotherapy. 1985, №27(2), 197-202.

СИНТЕЗ ТИАКАЛИКСАРЕНОВ С АТОМАМИ КИСЛОРОДА И СЕРЫ В КРАУН-ЭФИРНОМ ФРАГМЕНТЕ

А.Т. Якупов^а, Е.А. Трушина^б, А.А. Муравьев^в, С.Е. Соловьева^{а,в}, И.С. Антипин^{а,в}

^а Казанский федеральный университет

420008 Казань, ул. Кремлевская 18. E-mail: yakirov.airat@bk.ru

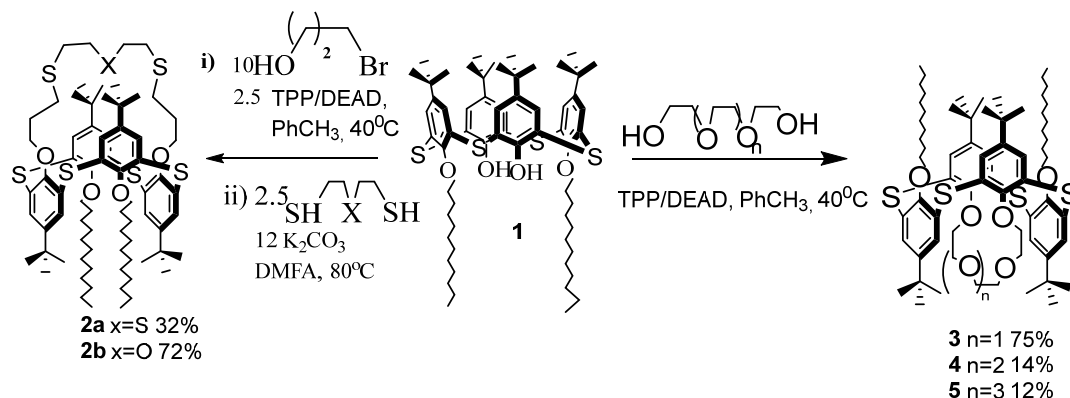
^бУральский федеральный университет им. первого президента России Б. Н. Ельцина 620002

Екатеринбург, ул. Мира 19.

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

420088 Казань, ул. Арбузова 8.

Управление распознаванием и связыванием биомолекул и ионов металлов является одним из важнейших направлений исследований в супрамолекулярной химии и направлено на создание принципиально новых подходов в материаловедении и биомедицине. Основной подход к созданию органических рецепторов заключается в пространственной предорганизации на одной молекуле нескольких связывающих фрагментов, способных к комплементарному и многоцентровому взаимодействию с субстратом по принципу ключ-замок [1, 2]. Одними из активно используемых в настоящее время молекулярных платформ для конструирования таких молекул являются каликсареновые и краун-эфирные макроциклы, имеющие несколько реакционных центров и стереоизомерных форм, что позволяет в широких пределах варьировать пространственную структуру рецепторной молекулы, подстраивая ее под геометрические и энергетические требования субстрата. Поэтому целью данной работы является синтез и характеристика тиакаликс[4]краун-эфиров в конфигурации 1,3-альтернат с атомами кислорода и серы в краун-эфирном фрагменте.



По результатам работы выполнен синтез и охарактеризованы тиакраун-эфирные производные тиакаликс[4]арена в формах 1,3-альтернат. На первом этапе был получен дистально дизамещенный продукт **1**, дальнейшая функционализация которой по реакции Мицунобу бромоспиртами и дитиолами с высокими выходами позволила получить прекурсоры **2a,б**. Заключительный этап синтеза состоял в макроциклизации нижнего обода прекурсора **1** олигоэтиленгликолями, по результатам которой были получены оксакраун-эфирные **3–5**.

Работа поддержана Программой фундаментальных исследований Президиума Российской академии наук 14П.

СИНТЕЗ 1,3-НЕЗАМЕЩЕННЫХ ИМИНО- И ТИОИМИНОГЛИКОЛЬУРИЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ МОНОТИО- И ДИТИОГЛИКОЛЬУРИЛОВ

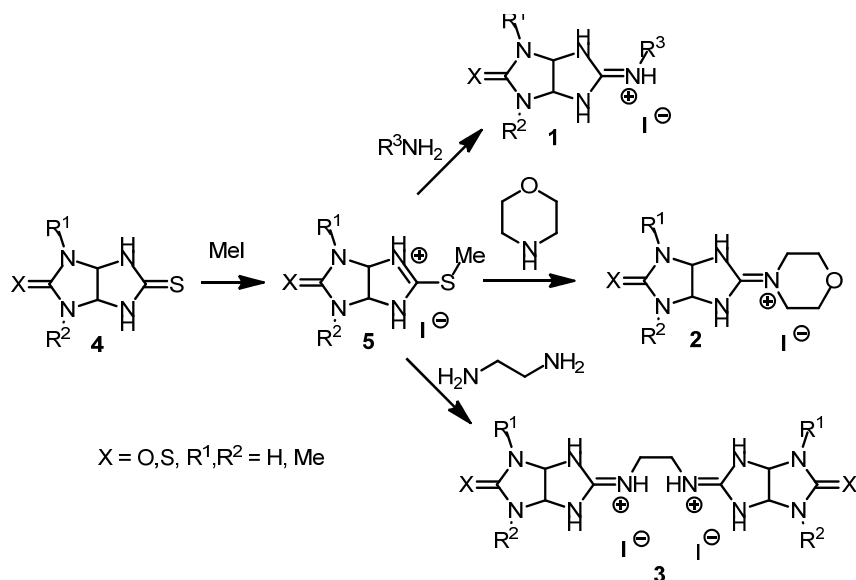
Е. Л. Яценко, В. В. Баранов, А. Н. Кравченко

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Гликольурилы, соержащие гуанидиновые фрагменты, или иминогликольурилы широко известны в литературе. Интерес к данным соединениям обуславливается тем, что некоторые из них запатентованы в качестве миметиков фактора роста нейтрофилов G-CSF, противоэпилептических, противосудорожных и антибактериальных средств, другие проявляют высокую антиоксидантную активность или являются высокоплотными энергетическими материалами. Таким образом, актуальным является разработка подхода к получению новых производных иминогликольурилов и их тиоаналогов.

В данной работе был разработан новый двухстадийный синтез 1,3-незамещенных имино- и тиоиминогликольурилов **1-3**, основанный на реакции легкодоступных реагентов (тиогликольурилов **4**, MeI и различных аминов). На первой стадии были получены тиоурониевые соли **5** реакцией тиогликольурилов **4** и MeI. На второй стадии конденсация различных аминов и тиоурониевых солей **6** привела к образованию имино- или тиоиминогликольурилов **1-3**.



Структура соединений **1-3,5** была доказана ¹H, ¹³C ЯМР, HRMS (ESI) и для некоторых иминов РСА. Отдельные 1,3-незамещенные имино- и тиоиминогликольурилы были отправлены на исследование противораковой и противомикробной активности.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 17-73-10415.

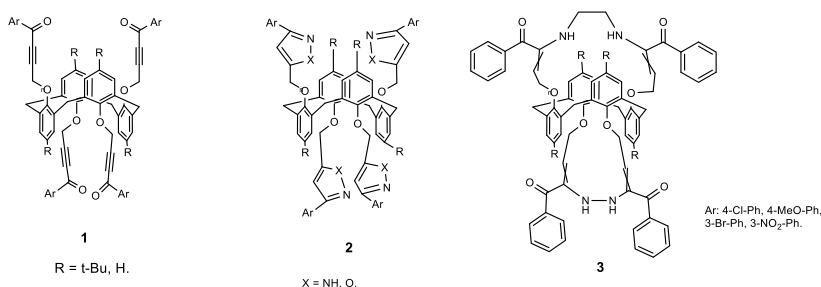
СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ 5-АРИЛПИРАЗОЛИЛЬНЫХ РЕЦЕПТОРОВ НА ПЛАТФОРМЕ КАЛИКС[4]АРЕНА

А. С. Агарков^а, Г. В. Коноров^б, Ф. Б. Галиева^б, А. А. Муравьев^а, С. Е. Соловьева^{а,б},
И. С. Антипин^{а,б}

^а ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН
Казань, ул. Арбузова 8. E-mail: artem.agarkov@iopc.ru

^б Казанский федеральный университет
Казань, ул. Кремлевская 18.

В последнее время особое внимание уделяется получению кетоацетиленовых фрагментов из-за их высокого потенциала для конструирования гетероциклических соединений, в частности пиразолов и изоксазолов. Данные гетероциклы являются структурными звеньями в препаратах с противоопухолевой, противовоспалительной, противопаркинсонической и антидиабетической активностью. Введение на макроциклическую платформу гетероциклических групп позволяет объединить несколько фармакофорных фрагментов в молекуле, а также управлять конформационной гибкостью рецептора, что может снижать терапевтическую дозу препарата и повышать его эффективность. Доступной синтетической платформой для реализации данных задач являются каликсарены. Поэтому задачей данной работы являлся синтез алкиноновых прекурсоров каликс[4]аренов и изучение их взаимодействия с бис-N-нуклеофилами.



По результатам работы выполнен синтез и охарактеризованы кетоацетиленовые и гетероциклические производные каликс[4]арена в форме *1,3-альтернат*. Интересно заметить, что в отличие от реакции инонов **1** с гидразином, где образуется продукт гетероциклизации **2**, при увеличении расстояния между амино-группами преимущественно образуется продукт [1+1]-макроциклизации (азакраун **3**).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 17-03-00389-А.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРОШКА ОКСИДА ИТТРИЯ, СИНТЕЗИРОВАННОГО В ПЛАЗМЕ ИЗ АЗОТНОКИСЛОГО РАСТВОРА С ДОБАВЛЕНИЕМ ОРГАНИЧЕСКОГО КОМПОНЕНТА

Н. И. Головков, А. Е. Тихонов, И. Ю. Новоселов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050 Томск, просп. Ленина 30. E-mail: aet13@tpu.ru

Одним из приоритетных направлений развития современного материаловедения являются технологии на основе наноразмерных порошков, что обусловлено уникальными свойствами материалов в наноструктурном состоянии. Оксид иттрия широко применяются в различных отраслях промышленности – керамика на основе Y_2O_3 обладает высокими светопропусканием, температурой плавления, термостойкостью, механическими свойствами.

Наиболее распространенными технологиями получения таких наноразмерных оксидов являются лазерная сублимация, химическое осаждение из растворов, гидротермальный метод и золь-гель технология со своими недостатками: многостадийность, высокая продолжительность, низкая производительность, неоднородное распределение фаз в порошках и пр.

На основании этого, для получения наноразмерных металл-оксидных порошков перспективным является применение низкотемпературной плазмы, исключающей данные недостатки, а существенно снизить энергозатраты и повысить производительность возможно путем введения органического компонента в состав исходных растворов.

В работе был произведен расчет оптимальных составов водно-органических нитратных растворов (ВОНР) на основе ацетона и нитрата иттрия $Y(NO_3)_3$, оптимальных режимов процесса синтеза, исключающих образование неокисленного углерода (сажи) в продуктах.

Эксперименты по плазмохимическому синтезу порошка оксида иттрия из водно-органических нитратных растворов проводились с использованием плазменного стенда. Подготовленный ВОНР обрабатывался в воздушной плазме: после испарения жидкости раствора и кристаллизации соли, в результате термолиза образовывался оксид иттрия. Полученный оксидный порошок отправлялся на анализ (СЭМ, ПЭМ, БЭТ, РФА).

Из анализа результатов следует, что полученный порошок представляет собой кубическую фазу оксида иттрия без примесей углерода и состоит из агломерированных частиц округлой формы с размером до 70 нм (30 % частиц – в диапазоне 40–49 нм). Удельная поверхность порошка 30 м²/г, значение ОКР 41 нм. При этом включение органического компонента в состав растворов приводит к увеличению производительности по порошкам в 4 раза и снижению энергозатрат на получение 1 кг наноразмерных порошков в 8 раз.

Научное издание
VIII Молодежная конференция ИОХ РАН

22-23 мая 2019 г., Москва

Сборник тезисов докладов

Издательство «МАКС Пресс»
Главный редактор: *Е. М. Бугачева*

Отпечатано с готового оригинал-макета
Подписано в печать 15.05.2019 г.
Формат 60х90 1/8. Усл. печ. л. 22,75.
Тираж 20 экз. Изд. № 110.

Издательство ООО «МАКС Пресс»
Лицензия ИД N00510 от 01.12.99 г.

119992, ГСП-2, Москва, Ленинские горы,
МГУ им. М. В. Ломоносова, 2-й учебный корпус, 527 к.
Тел. 8(495) 939–3890/91. Тел./Факс 8(495) 939–3891

Отпечатано в полном соответствии с качеством
предоставленных материалов в ООО «Фотоэксперт»
115201, г. Москва, ул. Котляковская, д.3, стр. 13.

