

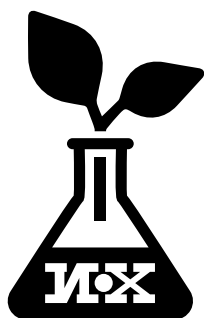


СБОРНИК ТЕЗИСОВ

VI ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

*приурочена к 300-летию основания Российской академии наук,
85-летию Отделения химии и наук о материалах
и 90-летию Института органической химии.*

23-27 сентября 2024, г. Москва



VI ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

*Конференция приурочена к 300-летию
основания Российской академии наук,
85-летию Отделения химии и наук о материалах
и 90-летию Института органической химии*

23-27 сентября 2024 г.
Москва

ОРГАНИЗАТОРЫ



СО-ОРГАНИЗАТОРЫ

Отделение химии и наук о материалах РАН (ОХНМ РАН)
Научный совет по органической химии ОХНМ РАН
Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

акад. РАН Егоров М.П. – председатель
д.х.н., проф. РАН Вацадзе С.З.
д.х.н. Верещагин А.Н.
к.х.н. Грандберг А.И.
член-корр. РАН Джемилев У.М.
член-корр. РАН Дильман А.Д.
д.х.н., проф. РАН Дьяконов В.А.

член-корр. РАН Злотин С.Г.
член-корр. РАН Нифантьев Н.Э.
член-корр. РАН Терентьев А.О.
д.х.н. Третьяков Е.В.
член-корр. РАН Федоров А.Ю.
д.х.н. Ферштат Л.Л.
к.х.н. Сахарова Л.Т. – секретарь

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

акад. РАН Анаников В.П. – председатель
акад. РАН Алдошин С.М.
акад. РАН Бачурин С.О.
акад. РАН Белецкая И.П.
акад. РАН Бубнов Ю.Н.
акад. РАН Бухтияров В.И.
акад. РАН Калмыков С.Н.
акад. РАН Койфман О.И.
акад. РАН Кукушкин В.Ю.
акад. РАН Кучин А.В.

акад. РАН Минкин В.И.
акад. РАН Музафаров А.М.
акад. РАН Новаков И.А.
акад. РАН Синяшин О.Г.
акад. РАН Тартаковский В.А.
акад. РАН Трофимов Б.А.
акад. РАН Федюшкин И.Л.
акад. РАН Чарушин В.Н.
акад. РАН Чупахин О.Н.
акад. РАН Юнусов М.С.

ПРИ ТЕХНИЧЕСКОЙ
ПОДДЕРЖКЕ



mesol

ПРОФЕССИОНАЛЬНЫЙ
ОПЕРАТОР КОНГРЕССОВ

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ	6
КЛЮЧЕВЫЕ	17
ПРИГЛАШЕННЫЕ	40
УСТНЫЕ	81
ПОСТЕРНЫЕ	164
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ	309



ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

ИХ



КОГДА ИСКУССТВЕННЫЙ ИНТЕЛЛЕКТ (ИИ) ЗАМЕНИТ ХИМИКОВ?

Анаников В.П.

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

Появление искусственного интеллекта (ИИ) в химии поставило важнейший вопрос: заменит ли ИИ химиков или станет инструментом, способствующим ускорению научных открытий? В данной презентации рассматривается преобразующая роль цифровой химии в научных исследованиях и подчеркивается потенциал для расширения, а не замены человеческого опыта. По мере увеличения объема экспериментальных данных и роста сложности исследуемых явлений, основанные на использовании ИИ подходы, предоставляют химикам мощные инструменты для разработки новых синтетических путей, анализа обширных массивов данных и изучения сложных механизмов реакций [1,2]. Обсуждаются передовые разработки в области применения ИИ для создания химических технологий нового поколения, особое внимание уделяется интеграции ИИ в проектирование процессов [3], анализ экспериментальных данных [4] и разработку высокоактивных катализаторов [5]. В презентации также освещается вопрос создания универсальных фотокатализаторов [6].

В конечном итоге, грамотная интеграции инструментов на основе ИИ в практические химические исследования представляет собой важнейший шаг в развитии химической науки.

Благодарность. Автор благодарит за поддержку проект Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2024-531).

Литература

- [1] Ananikov, V.P. Top 20 Influential AI-Based Technologies in Chemistry. *Artificial Intelligence Chemistry*, **2024**, 100075. <https://doi.org/10.1016/j.aichem.2024.100075>
- [2] Ananikov V.P., «Will artificial intelligence (AI) replace chemists?», *Chemistry Today*, **2024**, 42(4), 14-15. <https://zioc.ru/science/ai-chemist>
- [3] Galushko, A.S.; Boiko, D.A.; Pentsak, E.O.; Eremin, D.B.; Ananikov, V. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, 145, 9092. <https://doi.org/10.1021/jacs.3c00645>
- [4] Boiko, D.A.; Kozlov, K.S.; Burykina, Yu.V.; Ilyushenkova, V.V.; Ananikov, V.P. *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144, 32, 14590-14606. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c03631>
- [5] Eremin, D.B.; Galushko, A.S.; Boiko, D.A.; Pentsak, E.O.; Chistyakov, I.V.; Ananikov, V. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144, 13, 6071–6079. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c01283>
- [6] Ghosh, I.; Shlapakov, N.S.; Karl, T.A.; Düker, J.; Nikitin, M.; Burykina, J.V.; Ananikov, V.P.; König, B. *Nature*, **2023**, 619, 87–93. <https://doi.org/10.1038/s41586-023-06087-4>



ХИМИЯ P,N-СОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ. КЛЮЧЕВЫЕ ЭТАПЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ.

Карасик А.А., Мусина Э.И., Мустафина А.Р., Стрельник И.Д., Синяшин О.Г.

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

Конденсация Манниха в трехкомпонентной системе фосфин-формальдегид-амин представляет собой удобный и эффективный метод конструирования P,N-содержащих гетероциклических соединений – платформы для формирования комплексов переходных металлов с заданным строением и свойствами. За счет предорганизованного расположения атомов фосфора и азота в гетероциклическом лиганде формируется строение координационного полиэдра переходного металла и, следовательно, его ключевые физико-химические характеристики, а заместители у экзоциклические заместители формируют достаточно стабильное трехмерное окружение вокруг координационного центра – ответственное за селективность молекулярного распознавания и каталитических процессов с участием данного металла.¹

В развитии химии этого класса соединений можно выделить несколько ключевых этапов, изменивших наши представления о возможностях и перспективах их использования в области дизайна новых катализаторов и материалов биомедицинского назначения. Первым этапом стало открытие методологии ковалентной самосборки макроциклических P,N-содержащих корандов, циклофанов и криптанов. Вторым – обнаружение динамических процессов взаимопревращения гетероциклов в растворе, а также в ходе комплексообразования с переходными металлами, что позволило отнести эти соединения к «умным» лигандам. Важной вехой развития стало создание новых не содержащих платины катализаторов превращения водорода – необходимых для развития водородной энергетики. И наконец, была разработана методология формирования биосовместимых наночастиц типа «ядро-оболочка», в которых в качестве ядра выступают наноразмерные люминесцентные комплексы меди и золота с циклическими P,N-лигандами – потенциальные тераностикки.¹

Литература

1. В.Н.Чарушин, Е.В.Вербицкий, О.Н.Чупахин, и др. *Успехи химии*, 2024, **93** (7) RCR5125.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 22-13-00147.



КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ПАРАВОДОРОДОМ – ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ

Коптюг И.В.

*Международный томографический центр Сибирского отделения РАН,
630090, Новосибирск, ул. Институтская 3А,
e-mail: koptug@tomo.nsc.ru*

Использование параводорода в процессах гидрирования непредельных соединений может приводить к существенно неравновесным состояниям ядерных спинов в продуктах и интермедиатах реакции, что вызывает усиление их сигналов ЯМР на несколько порядков величины. Наблюдение таких эффектов является прямым указанием на парный механизм гидрирования, т.е. внедрение двух атомов одной молекулы H_2 в структуру продукта. Это характерно для гомогенного гидрирования комплексами переходных металлов через образование промежуточного дигидридного комплекса, но противоречит общепринятому механизму гетерогенного гидрирования на поверхности металлов, которое согласно Хориути и Поляни протекает с участием случайных поверхностных атомов водорода. Природа механизма парного гидрирования на гетерогенных катализаторах, вклад от которого наблюдается в экспериментах с параводородом, остается невыясненной; ее установление требует проведения дальнейших экспериментальных и теоретических исследований.

Усиление сигнала ЯМР имеет также большое прикладное значение, прежде всего для МРТ и спектроскопии ЯМР *in vivo*. На основе каталитических процессов с участием параводорода можно создавать неравновесные ядерные спиновые состояния для широкого спектра соединений, включая естественные метаболиты, лекарственные препараты, аминокислоты и др. При этом в настоящее время развитие этой области исследований в существенной степени нацелено на создание подходов, позволяющих значительно расширить круг таких соединений, включая и те, которые сложно или даже невозможно получить гидрированием ненасыщенного предшественника (например, пируват, N-гетероциклы). За счет значительного усиления сигнала ЯМР введение таких соединений в живой организм позволяет, в частности, наблюдать за процессами нормального или нарушенного метаболизма, взаимодействием препаратов с мишенями и др. Также ведутся активные исследования по получению с использованием параводорода газообразных контрастных агентов (пропан, бутан, диэтиловый эфир) для всестороннего изучения возможности их применения при визуализации патологий легких методом МРТ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 22-43-04426.

σ - И π -ДЫРОЧНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ХИМИИ

Кукушкин В.Ю.

*Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург*

e-mail: v.kukushkin@spbu.ru

В последние несколько лет наблюдается лавинообразный рост количества публикаций, связанных с тематикой межмолекулярных взаимодействий. Несмотря на невысокую энергию нековалентных взаимодействий во многих случаях они действуют коллективно, и сумма их действий может играть значимую роль в разнообразных превращениях химических соединений, синтезе и катализе, включая органокатализ. На явлении образования множественных слабых нековалентных связей основан кристаллохимический дизайн и, в конечном счёте, получение функциональных материалов. В докладе будут рассмотрены и классифицированы типы нековалентных взаимодействий, а также систематизированы работы научной группы докладчика по изучению межмолекулярных взаимодействий.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-13-00033.



ПРИРОДНЫЕ И ПОЛУСИНТЕТИЧЕСКИЕ ФЕНОЛЬНЫЕ РЕГУЛЯТОРЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО- ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

Кучин А.В., Чукичева И.Ю., Попова С.А., Федорова И.В

*Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук,
167000, Сыктывкар, ул. Первомайская 48,
e-mail: kutchin-av@mail.ru*

Природные соединения обладают присущей им биоактивностью и высокой биодоступностью благодаря их специфическим взаимодействиям с целевыми макромолекулами в живых организмах. Структуры природных соединений могут служить химическими «навигаторами» для синтеза новых основных скелетов («core skeletons», привилегированных структур) с высокой биологической активностью. Среди различных соединений природного происхождения следует выделить фенолы – важный и весьма распространенный в природе класс соединений. Синтез аналогов природных биорегуляторов и их химическая модификация является одним из наиболее перспективных методов получения новых биологически активных соединений.

В Институте химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН развивается направление по синтезу аналогов природных фенольных соединений (терпенофенолов, халконов, кумаринов, хроманов)¹⁻³. Терпенофенолы являются удобными исходными соединениями для получения кислород-, азот-, сера- и галогенсодержащих производных. В экспериментах *in vitro* и *in vivo* было показано, что терпенофенолы и синтезированные на их основе производные проявляют ярко выраженные антирадикальные и антиоксидантные свойства при низкой эритротоксичности, обладают разнообразными фармакологическими свойствами⁴.

Литература

1. Попова С.А., Павлова Е.В., Шевченко О.Г., Чукичева И.Ю., Кучин А.В. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2022, **71**, 2383.
2. Чукичева И.Ю., Федорова И.В., Шевченко О.Г., Кучин А.В. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2023, **72**, 2215.
3. Колегова Т.А., Чукичева И.Ю., Кучин А.В. *ЖОХ*, 2023, **93**, 1190.
4. Чукичева И.Ю., Буравлев Е.В., Дворникова И.А., Федорова И.В., Зарубаев В.В., Кучин А.В. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2022, **71**, 2473.

Работа выполняется при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (гос. задание № 122040600073-3).

ФОСФОР В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Синяшин О.Г.

*Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр РАН»
e-mail: oleg@iopc.ru*

В докладе будет представлена ретроспектива развития органической химии фосфора. Особое внимание уделено методам и технологиям получения фосфорорганических соединений непосредственно из белого фосфора. Эти синтетические подходы базируются на принципах «зеленой» химии, которые исключают экологически опасные «хлорные» технологии. Среди них важное место занимают электросинтез, активация молекулы P_4 в координационной сфере переходного металла, межфазный катализ.

Ключевая роль в этих процессах отводится химии свободных полифосфидов, образующихся при раскрытии тетраэдра белого фосфора, а изучение их свойств, открывает путь к пониманию процессов трансформации молекулы P_4 в его органические производные.



АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ЗАГРЯЗНЕНИЙ В ТЕХНОЛОГИЯХ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ТОЧНОЙ МЕХАНИКИ, ДЕТАЛЕЙ И АГРЕГАТОВ КОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ

Стороженко П.А.

*ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС
Москва, шоссе Энтузиастов 38
e-mail: bigpastor@mail.ru*

В докладе рассмотрены альтернативные озонобезопасные химические соединения, которыми можно заменить озоноразрушающие фреоны, подпадающие под действие Монреальского и Киотского соглашений.

Приводятся способы синтеза и технологические схемы получения альтернативных перфторсодержащих соединений на основе перфторкетона и перфторированного спирта, а также транс-дихлорэтилена.

Проведены испытания разработанных озонобезопасных перфтор- и хлорсодержащих содержащих композиций, на основании результатов которых принято решение о возможности их использования в качестве растворителей загрязнений в технологиях изготовления изделий точной механики, деталей и агрегатов космической техники.



НОВЫЕ ПОДХОДЫ К АКТИВАЦИИ СВЯЗЕЙ C=C и C-H. КОМПЛЕКСЫ s- И f- ЭЛЕМЕНТОВ В КАТАЛИТИЧЕСКОМ ОБРАЗОВАНИИ СВЯЗЕЙ C-C И C-E (E = N, P, Si)

Трифонов А.А.^{а,б}

^аИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
119334, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, 28

^бИнститут металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН,
603950, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49.
e-mail: trif@iomc.ras.ru

В докладе сообщается о развитии новых подходов к активации кратных связей C-C, sp^3 - и sp^2 -C-H, E-H соединениями s- и f-элементов. Разработаны эффективные и селективные катализаторы межмолекулярных реакций гидроаминирования, гидрофосфинирования, гидроарилрования, гидробензилирования олефинов и ацетиленов, гидросилилирования/ деароматизации азотсодержащих гетероциклов пиридинового ряда, стереоселективной миграции двойной связи C=C в α -олефинах и аллилбензолах, а также дегидросочетания гидросиланов с аренами, аминами и фосфинами.

На основе гетробиметаллических алкильных ate-комплексов $\{[(p\text{-}t\text{BuC}_6\text{H}_4)_2\text{CH}]_3\text{M}^1\}\text{M}^2$ ($\text{M}^1 = \text{Ca, Sr, Ba, Yb}$; $\text{M}^2 = \text{Li, Na, K}$) разработаны эффективные катализаторы миграции терминальный двойной связи аллилбензолов и α -олефинов, позволяющие при комнатной T проводить реакцию с высокими скоростями и количественными конверсиями, достигая высокой E-стереоселективности (90-98 %) При исследовании реакций межмолекулярного гидроаминирования олефинов, катализируемых теми же соединениями, обнаружен синергический эффект ионов двух металлов, вызывающий согласованную активацию каждого из субстратов на разных металлических центрах.

Координационно ненасыщенные гидриды $\{[t\text{Bu}_2\text{CarbAr}_2]\text{MH}(\text{THF})\}_2$ и $\{[t\text{Bu}_2\text{CarbAr}_2]\text{MH}(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)\}_2$ ($\text{M} = \text{Ca, Yb}$) катализируют обратимое присоединения гидросиланов к азотсодержащим гетероциклам пиридинового типа при комнатной T. Деароматизация пиридинов и хинолинов легко протекает с исключительной региоселективностью и дает продукт 1,2-присоединения. При повышении T реакции до 90°C тот же комплекс катализирует обратную реакцию: выделение исходного силана и восстановление ароматичности пиридиновой системы. Методом DFT установлено, что из-за энтропийного вклада образование продуктов становится неблагоприятным при более высоких температурах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 23-73-10148.

МЕТАЛАЗОТНЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ

Федюшкин И.Л.

Институт металлорганической химии
имени Г. А. Разуваева РАН, Нижний Новгород
e-mail: Igorfed@iomc.ras.ru

Аценафтен-1,2-диимин (**bian**) известен с начала 1960-х годов [1]. Его комплексы с переходными металлами являются эффективными катализаторами реакций органического синтеза, в том числе полимеризации α -олефинов (т.н. катализаторы Брукхардта) [2]. Исследование комплексов **bian** с непереходными металлами началось в 2003 году с получения натриевых солей четырех анионов $(\text{bian})^n\text{Na}_n^+$ ($n = 1, 2, 3, 4$) [3]. К настоящему времени известны **bian** производные Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb и As, а также лантаноидов. Соединения $(\text{bian})^{2-}$ с непереходными металлами представляют собой 1,3-диаза-2-металлолы. Их пятичленный гетероцикл стабилизирован 6-электронной π -системой. По свойствам они ближе к органическим сопряженным молекулам, чем к координационным соединениям.

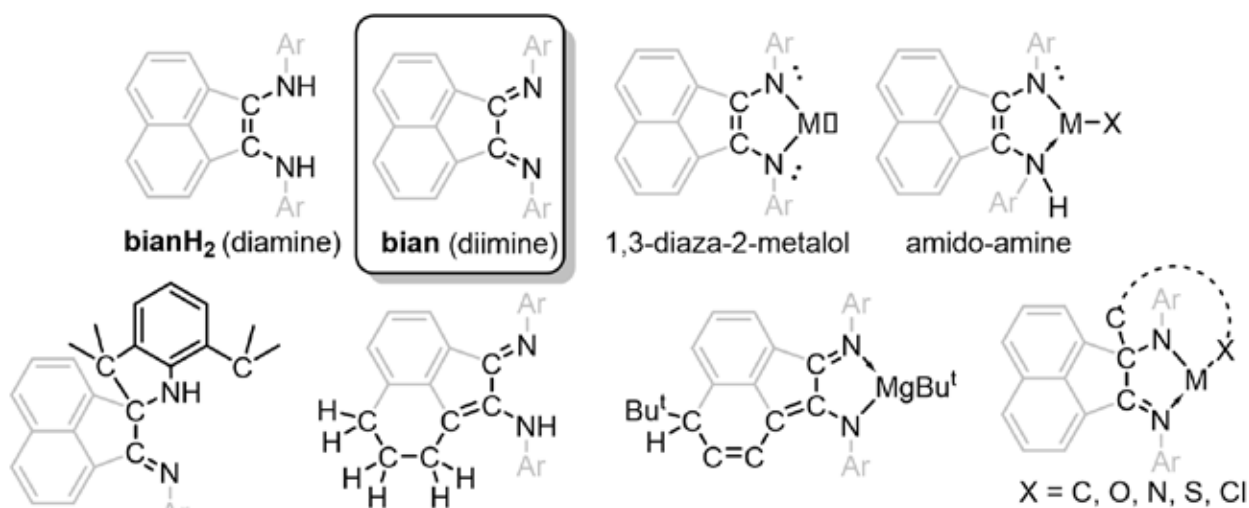


Рисунок 1 1,2-Бис(арилимино)аценафтен (**bian**) и его производные.

Реакции 1,3-диаза-2-металлолов всегда затрагивают органическую часть (кроме реакций координации донорных лигандов) и дают различные металлсодержащие производные аценафтен-1,2-диимина или соответствующие прото-формы.

Литература

1. Matei I., Lixandru T., Comanita E. *Bul. Inst. Politeh. Iasi*, 1960, **6**, 171.
2. Johnson L.K., Killian C.M., Brookhart M. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, **117**, 6414.
3. Fedushkin I.L., Skatova A.A., Chudakova V.A., Fukin G.K. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 5223.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 24-13-00369.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ^{13}C - И ^{15}N -МЕТОК В ХИМИИ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ И БИОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Чарушин В.Н.,^{а,б} Деев С.Л.^а

^аУральский федеральный университет, 620002, Екатеринбург, ул. Мира 19

^бИнститут органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН

620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской 20

e-mail: charushin@ios.uran.ru

Определение особенностей строения азотсодержащих гетероциклов и продуктов их трансформации является одной из важных проблем органической химии.

Спектроскопия ЯМР и другие физические методы далеко не всегда оказываются эффективными при исследовании структуры азотсодержащих гетероциклов, особенно с низким содержанием атомов водорода и углерода, которые ограничивают возможности использования рутинных методов ЯМР спектроскопии (1D ^1H и ^{13}C спектры, 2D ^1H - ^{15}N HMBSC и ^1H - ^{13}C HMQC/HMBC эксперименты) в структурных исследованиях.

Другим ограничивающим фактором является склонность азотсодержащих гетероциклов к различным типам таутомерных превращений и перегруппировкам, которые сопровождаются образованием изомерных структур (азидо-тетразольная таутомерия, перегруппировка Димрота, ANRORC превращения и др.).

Использование ^{13}C - и ^{15}N -меченых соединений является эффективным методом установления строения азотсодержащих гетероциклов и определения структуры продуктов их трансформации. Введение стабильных изотопов ^{13}C и ^{15}N , приводит к появлению констант ^{13}C - ^{15}N , ^1H - ^{15}N , ^{13}C - ^{13}C и ^{15}N - ^{15}N , что значительно расширяет возможности метода ЯМР, а анализ химических сдвигов меченых атомов является дополнительным критерием, позволяющим проследить за путями химических превращений и биологических трансформаций азотсодержащих лекарственных препаратов (Триазавирин, Тимозоломид и др.)

Включение обогащенных атомов ^{13}C и ^{15}N дает возможность эффективно использовать масс-спектрометрию как в качестве самостоятельного метода, так и совместно с ЯМР спектроскопией.

В докладе будут обобщены литературные данные, а также результаты собственных исследований, которые касаются использования ^{13}C - и ^{15}N -меченых азотсодержащих гетероциклов в изучении особенностей их строения, а также их поведения в химических и биологических трансформациях.



КЛЮЧЕВЫЕ ДОКЛАДЫ

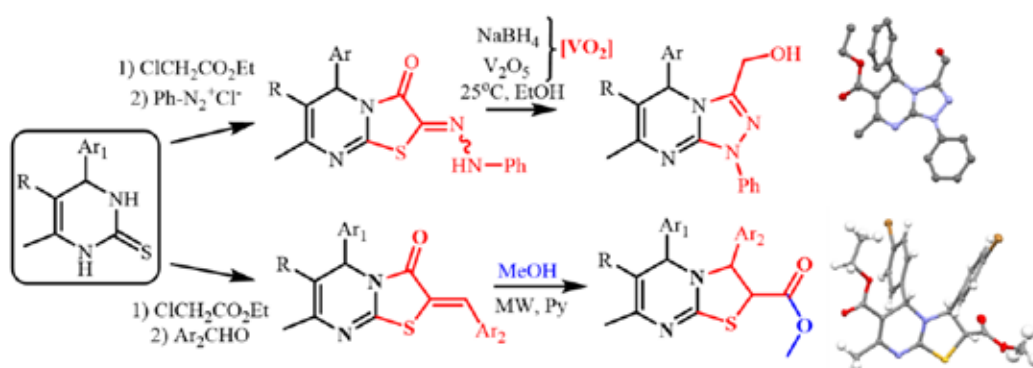
ИХ

ТИАЗОЛО[3,2-*a*]ПИРИМИДИНЫ: ХИРАЛЬНАЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ САМОСБОРКА В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЕ

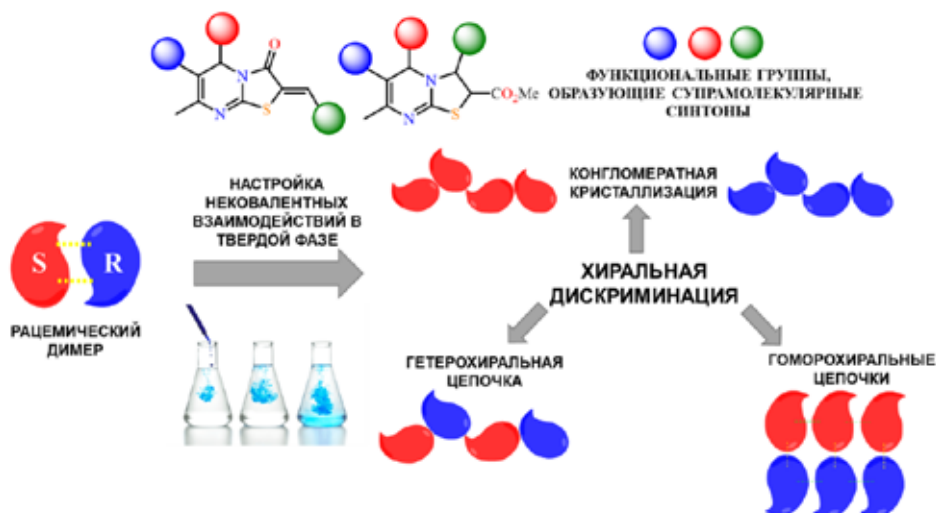
Агарков А.С., Литвинов И.А., Соловьева С.Е., [Антипин И.С.](#)

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский научный центр РАН, 42008 Казань Академика Арбузова 8.
e-mail: iantipin54@yandex.ru

Производные тиазоло[3,2-*a*]пиримидинов помимо огромного синтетического потенциала являются перспективными структурными фрагментами для разработки лекарственных веществ, в том числе и энантиочистых препаратов.



Предложен иерархический подход дизайна супрамолекулярных синтонов на основе тиазолопиримидинов с целью реализации хиральной дискриминации в кристаллической фазе, в том числе конгломератной кристаллизации.



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



ЭКОЛОГИЧЕСКИ НЕЙТРАЛЬНАЯ (БЕЗХЛОРНАЯ) ХИМИЯ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ЭЛЕМЕНТНОГО ФОСФОРА

Артемьев А.В.,^а Трофимов Б.А.^б

^а *Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
630090, Новосибирск, Проспект Лаврентьева, 3,
e-mail: chemisufarm@yandex.ru*

^б *Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН,
664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1,
e-mail: boris_trofimov@irioch.irk.ru*

Прямое фосфорилирование органических субстратов элементарным фосфором является одним из наиболее эффективных и экологически нейтральных методов формирования Р–С связи. Последние годы в этом направлении активно разрабатываются оригинальные реакции белого и красного фосфора с различными электрофилами (органилгалогениды, алкены, ацетилены, диены) в сверхосновных средах.¹⁻⁴ Использование данного подхода позволило не только существенно расширить арсенал фосфинов, фосфинхалькогенидов и фосфиновых кислот, но принципиально развить их органическую и координационную химию.^{5,6}

В докладе представлены избранные примеры использования системы “элементарный фосфор – электрофил – супероснование” для синтеза важнейших фосфорорганических соединений. Демонстрируется также использование этих соединений как реагентов для новых реакций, а также лигандов для дизайна координационных соединений с уникальными свойствами.

Литература

1. Гусарова Н.К., Трофимов Б.А. *Усп. химии*, 2020, **89**, 225.
2. Gusarova N.K., Arbuzova S.N., Trofimov B.A. *Pure Appl. Chem.*, 2012, **84**, 439.
3. Trofimov B.A., Artem'ev A.V., S.F. Malysheva, N.K. Gusarova et al, *Tetrahedron Lett.*, 2012, **53**, 2424.
4. Trofimov B.A., Gusarova N.K. *Mendeleev Comm.* 2009, **19**, 295.
5. Artem'ev, A.V., Gusarova, N.K., Malysheva, S.F., Trofimov, B.A. *Org. Prep. Proced. Int.*, 2011, **43**, 381.
6. Artem'ev, A.V., Gritsan, N.P., et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, **60**, 12577.

ШЕСТИЯДЕРНЫЕ МЕТАЛЛОКЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ: СИНТЕЗ, МОДИФИКАЦИЯ, ПРИКЛАДНЫЕ ПЕРСПЕКТИВЫ

Брылев К.А.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук,
630090, Новосибирск, Проспект Академика Лаврентьева 3,
e-mail: brylev@niic.nsc.ru*

Металлам 6 и 7 группы периодической системы присуща склонность к образованию шестиядерных кластерных комплексов с общей формулой $[\{M_6(\mu_3-L^i)_8\}L^a]^n$, где L^i и L^a – внутренние и внешние (апикальные) лиганды соответственно (Рисунок 1). Наибольшее развитие к настоящему моменту получила химия октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения. Особый интерес исследователей к этим комплексам обусловлен рядом проявляемых ими физико-химических свойств. В частности, комплексы на основе кластерных ядер $\{Mo_6L_8^i\}^{4+}$ ($L^i = Cl, Br$ или I) и $\{Re_6L_8^i\}^{2+}$ ($L^i = S$ или Se) поглощают излучение в ультрафиолетовой и видимой областях спектра (вплоть до 550 нм), люминесцируя в результате в красной и ближней инфракрасной областях спектра с микросекундными временами жизни эмиссии. Неорганические и/или органические апикальные лиганды L^a , связанные с кластерным ядром $\{M_6(\mu_3-L^i)_8\}^{m+}$, могут быть замещены либо модифицированы, что сказывается на фотофизических характеристиках.

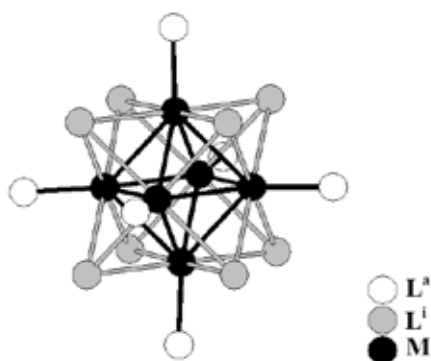


Рисунок 1. Строение шестиядерных кластерных комплексов $[\{M_6(\mu_3-L^i)_8\}L^a]$

Люминесцентные свойства таких комплексов могут представлять практический интерес для биомедицинских и технологических приложений (фотодинамическая терапия и биовизуализация, кластерные комплексы как компоненты люминесцентных материалов).

Некоторые подробности о синтезе, строении и свойствах различных люминесцентных октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения, а также материалов на их основе будут представлены в докладе.



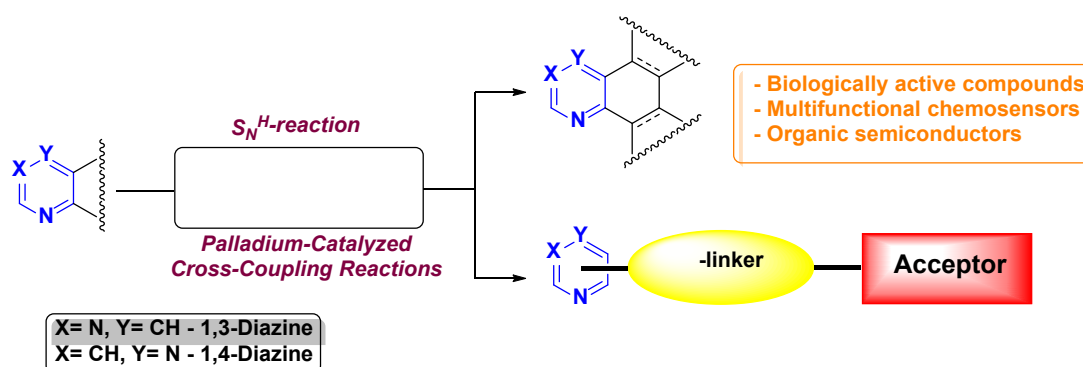
КОМБИНИРОВАНИЕ S_N^H -РЕАКЦИЙ И ПАЛЛАДИЙ-КАТАЛИЗИРУЕМЫХ КРОСС-СОЧЕТАНИЙ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ 1,3-/1,4-ДИАЗИНОВ

Вербицкий Е.В.,^{а,б} Чупахин О.Н.,^{а,б} Чарушин В.Н.^{а,б}

^аИнститут органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
Российская Федерация, 620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22 / Академическая, 20
e-mail: verbitskye@ios.uran.ru

^бУральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
Российская Федерация, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

В докладе будут представлены разработки и достижения в области прямой функционализации С–Н связи в производных 1,3- и 1,4-дiazинов путем комбинирования S_N^H -реакций и палладий-катализируемых кросс-сочетаний), которые показали высокую эффективность для получения широкого спектра пуш-пульных и полициклических систем. Кроме того, будут представлены данные о биологической активности, фотофизических и электрохимических свойствах получаемых продуктов и их потенциальном применении в качестве органических полупроводниковых материалов и функциональных хемосенсоров.



Литература

1. E. V. Verbitskiy, G. L. Rusinov, O. N. Chupakhin, V. N. Charushin. *Synthesis*, **2018**, 50 (2), 193–210..
2. E. V. Verbitskiy, G. L. Rusinov, V. N. Charushin, O. N. Chupakhin. *Russ. Chem. Bull.* **2019**, 68, 2172–2189.
3. E.V. Verbitskiy, G.L. Rusinov, O.N. Chupakhin, V.N. Charushin. *Dyes and Pigments*, **2020**, 180, 108414.
4. Yu.A. Kvashnin, E.V. Verbitskiy, G.L. Rusinov, V.N. Charushin. *Russ. Chem. Bull.* **2022**, 71, 1342–1362.
5. V.N. Charushin, M.V. Varaksin, E.V. Verbitskiy, O.N. Chupakhin. *Advances in Heterocyclic Chemistry*. **2024**, Vol. 144, <https://doi.org/10.1016/bs.aihch.2024.04.001>

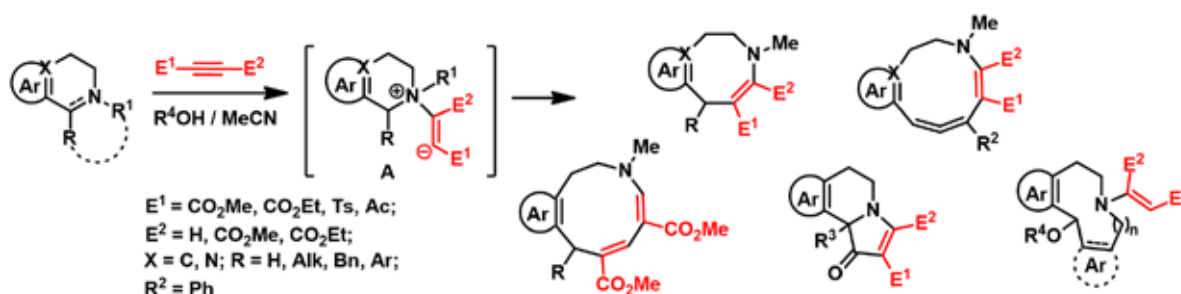
Работа выполнена в рамках выполнения Государственного задания Минобрнауки России (№ 124020200072-0 – «Разработка современных методов «зеленой» химии для конструирования органических соединений как платформы для практически полезных веществ»).

ЭЛЕКТРОНОДЕФИЦИТНЫЕ АЛКИНЫ – УНИВЕРСАЛЬНЫЕ СИНТОНЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ АЗА-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Воскресенский Л.Г.

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

Нами были разработаны методы синтеза аннелированных азотсодержащих обычных и средних циклов с фармакофорными группами с участием электронодефицитных алкинов (и алкенов) на основе домино- и мультикомпонентных реакций, протекающих через ключевой интермедиат – цвиттер-ион **A**¹⁻⁴.



Доклад базируется на работах, опубликованных нашей группой за последние 20 лет.

Литература

1. Listratova A.V., Voskressensky L.G. *Synthesis*, 2017, **49**, 3801.
2. Voskressensky L.G., Borisova T.N., Titov A.A., Listratova A.V., Kulikova L.N., Varlamov A.V., Khrustalev V.N., Aleksandrov G.G. *Russian Chemical Bulletin*, 2012, **61**, 1231.
3. Matveeva M., Golovanov A., Borisova T., Titov A., Varlamov A., Shaabani A., Obydennik A., Voskressensky L., *Molecular Catalysis*, 2018, **461** 67.
4. Titov A.A., Niso M., De Candia M., Kobzev M.S., Varlamov A.V., Borisova T.N., Voskressensky L.G., Colabufo N.A., Cellamare S., Pisani L., Altomare C.D. *Future Medicinal Chemistry*, 2019, **11**, 2095.

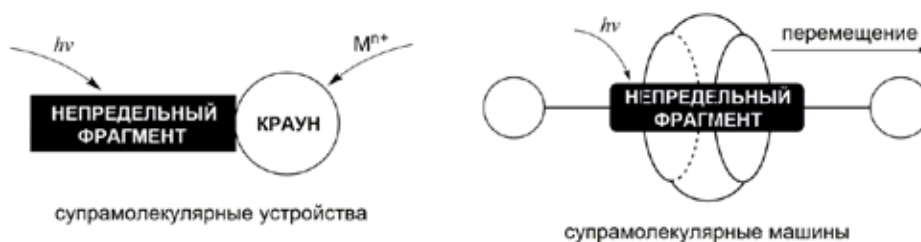
СОЗДАНИЕ ФОТОАКТИВНЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР, УСТРОЙСТВ И МАШИН

Громов С.П.^{а,б}

^аЦентр фотохимии, КК “Кристаллография и фотоника”,
119421, Москва, ул. Новаторов, д. 7А, корп. 1

^бМосковский государственный университет им. М.В.Ломоносова,
119991, Москва ул. Ленинские Горы, д. 1
e-mail: spgromov@mail.ru

Нами предложен уникальный класс полифункциональных фотоактивных непердельных соединений. Выполнен большой цикл исследований по их синтезу, изучению закономерностей самосборки в супрамолекулярные системы, флуоресцентным и фотохимическим свойствам¹. На основе полученных результатов впервые разработан универсальный супрамолекулярный конструктор, позволяющий осуществлять сборку из ограниченного количества комплементарных непердельных и макрогетероциклических соединений с участием ионов металлов, водородных связей и стэкинг-взаимодействий фотоактивных супрамолекулярных структур заданной архитектуры с разнообразными свойствами². В рамках фактически одного класса соединений удастся создать новые типы фотоактивных супрамолекулярных структур, устройств и машин, в которых можно реализовать все основные типы фотопроцессов³⁻⁵.



Следует обратить внимание на большой прикладной потенциал проведенных исследований, поскольку они дают новую методологию построения материалов для органической и супрамолекулярной фотоники, что продемонстрировано прежде всего на примере создания практически значимых сенсорных и фотохромных материалов.

Литература

1. Громов С.П., Алфимов М.В. *Изв. РАН. Сер. хим.*, 1997, 641.
2. Громов С.П. *Изв. РАН. Сер. хим.*, 2008, 1299.
3. Ушаков Е.Н., Громов С.П. *Усп. хим.*, 2015, **84**, 787.
4. Кузьмина Л.Г., Громов С.П., Алфимов М.В. и др. *Кристаллография*, 2019, **64**, 677.
5. Громов С.П., Алфимов М.В., Чибисов А.К. *Химия высоких энергий*, 2022, **56**, 5.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 22-13-00064.

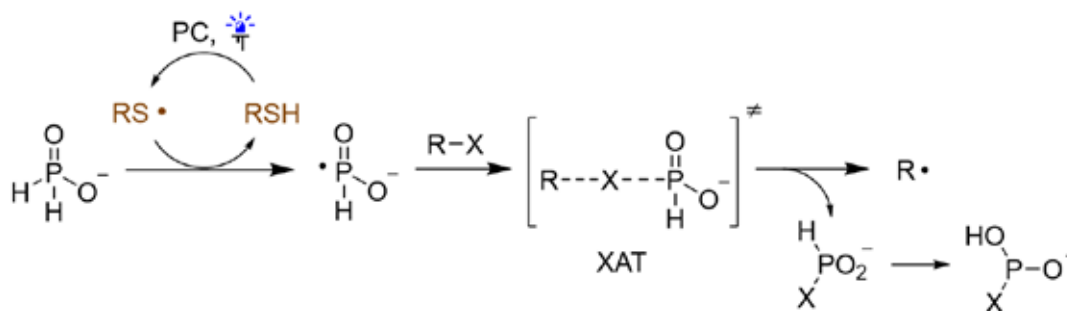
ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ СВЯЗИ УГЛЕРОД-ГАЛОГЕН

Дильман А.Д.

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 47,
e-mail: dilman@ioc.ac.ru*

Фотокатализ находит широкое применение для проведения радикальных реакций органических соединений. В докладе будут рассматриваться методы генерации радикальных интермедиатов за счет процессов, основанных на переносе атома галогена (ХАТ).

Мы показали, что легкодоступный гипофосфит натрия может использоваться для активации связи углерод-галоген при облучении синим светом в присутствии фотокатализатора. В качестве активатора выступает фосфор-центрированный радикал, который возникает из гипофосфитного аниона за счет отрыва атома водорода.¹ Ключевые стадии реакции проанализированы с использованием квантовохимических расчетов.



Так же будут рассмотрены процессы переноса атома галогена, в которых активирующей частицей является α -аминоалкильный радикал.

Литература

1. Malakhova, E. V.; Kostromitin, V. S.; Cheboksarov, D. Y.; Levin, V. V.; Dilman, A. D., *J. Org. Chem.* **2024**, doi: 10.1021/acs.joc.4c01412

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2024-531).



АСИММЕТРИЧЕСКИЙ ОРГАНОКАТАЛИЗ – ИННОВАЦИОННАЯ МЕТОДОЛОГИЯ СИНТЕЗА ЭНАНТИОМЕРНО ЧИСТЫХ ЛЕКАРСТВ

Злотин С.Г., Кучеренко А.С.

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук
119991, Москва, Ленинский проспект, 47.
e-mail: zlotin@ioc.ac.ru*

В 2021 году Нобелевская премия по химии была присуждена Б. Листу и Д. Макмиллану “за разработку асимметрического органокализа” – метода, основанного на использовании в качестве катализаторов небольших органических молекул вместо ферментов и металлов [1]. Органокализ отличается простотой и экологичностью. Он значительно упростил синтез наиболее активных энантиомеров хиральных лекарственных препаратов и ускорил создание библиотек новых энантиомерно обогащенных соединений для биологического скрининга. В 2019 году IUPAC включил органокализ в число десяти наиболее перспективных химических технологий, способных обеспечить устойчивое развитие человечества [2]. Однако, несмотря на впечатляющие достижения в этой области, органокализаторы пока не нашли широкого применения в фармацевтической промышленности из-за их относительно невысокой активности, склонности вступать в побочные превращения в ходе каталитического процесса и сложности отделения от продуктов.

Мы предложили новые подходы к решению этих проблем, основанные на применении устойчивых регенерируемых безметалльных аминокатализаторов, экологичных реакционных сред и доступных реагентов, содержащих легко модифицируемые структурные фрагменты. Разработанные подходы применены для энантиоселективного синтеза лекарственных препаратов и перспективных для фармакологии биологически активных веществ [3-7].

Литература

1. Злотин С.Г. Природа, 2021, **12**, 35.
2. Gomollón-Bel F. *Chem. Int.*, 2019, **41**, 12.
3. Кучеренко А.С., Злотин С.Г. Изв. Акад. наук. Сер. хим., 2023, **72**, 42-60.
4. Kovalevsky R.A., Vasechkin K.V., Kucherenko A.S., Zlotin S.G. *Adv. Synth. Catal.*, 2023, **365**, 3162.
5. Ivanov R., Ivanova E., Merkulov V., Zharkov M., Kuchurov I., Zlotin S. *Eur. J. Org. Chem.* 2023, e202300366.
6. Kovalevsky R.A., Kucherenko A.S., Zlotin S.G. *Chem. Commun.*, 2022, **58**, 12827.
7. Kovalevsky R.A., Smirnov M.V., Kucherenko A.S., Bykova K.A., Shikina E.V., Zlotin S.G. *Eur. J. Org. Chem.*, 2022, e202101435.

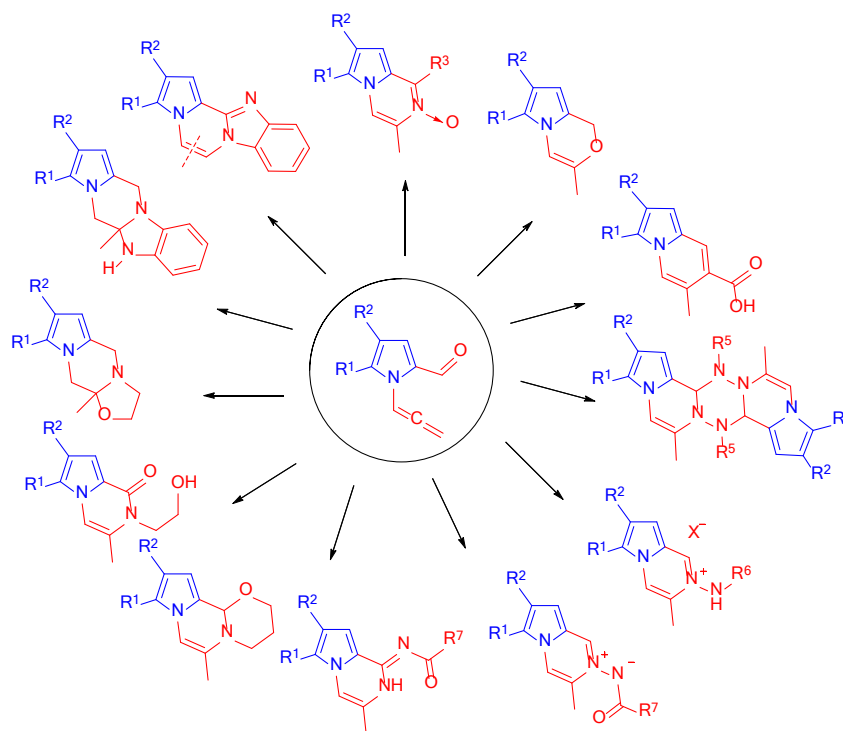
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проекты 23-13-00250 и 23-73-00071.

N-АЛЛЕНИЛПИРРОЛ-2-КАРБАЛЬДЕГИД КАК ИНСТРУМЕНТ КОНСТРУКТОРА АННЕЛИРОВАННЫХ АЗОТИСТЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

Иванов А.В.

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН,
664033, Россия, Иркутск, ул. Фаворского, д.1
e-mail: ivanov@irioch.irk.ru

Гетероциклические соединения занимают важное место среди органических молекул как ключевые структурные элементы многих природных и биологически активных веществ. В том числе аннелированные азатетрациклические системы, имеющие жесткий каркас, а значит, позволяют сохранять пространственное взаиморасположение атомов для осуществления важного в природе принципа «ключ-замок». Поэтому развитие новых подходов к синтезу аннелированных гетероциклов является неотъемлемой частью современной органической и фармацевтической химии. В докладе рассмотрены подходы к созданию аннелированных гетероциклических систем на основе функционализированных пирролов.



Литература

1. *Tetrahedron Lett.* **2020**, 61, 152666;
2. *ChemPlusChem.* **2020**, 85, 88-100;
3. *Org. Chem. Front.* **2020**, 7, 4019-4025;
4. *Molecules* **2022**, 27, 2460;
5. *Asian J. Org. Chem.* **2023**, e202300153;
6. *Org.Lett.* **2024**, 26, 132–136



КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ В СИНТЕЗЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Карлов С.С.^{а,б}

^аФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
Россия, Москва, Ленинский просп., 47

^бМосковский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет,
Россия, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3.
e-mail: s.s.karlov@chemistry.msu.ru

В настоящее время биоразлагаемые полимеры циклических сложных эфиров являются одними из наиболее эффективных альтернатив классическим полимерам на основе альфа-олефинов в области упаковки, а также в различных областях медицинского применения в качестве шовного материала, каркасов для тканевой инженерии, средств доставки лекарств с контролируемым высвобождением. Основным методом получения этих полимеров является полимеризация с раскрытием цикла циклического мономера под действием инициатора, представляющего собой комплекс металла¹. Варьируя структуры мономеров, а также используя их смеси можно получать биоразлагаемые материалы с управляемыми свойствами. Однако наличие в мономерах дополнительных функциональных групп, а также необходимость получения сополимеров часто затрудняют полимеризацию при использовании стандартных инициаторов, в том числе и из-за разных скоростей полимеризации данных мономеров.

Для решения указанной проблемы необходим поиск новых инициаторов на основе биосовместимых металлов, что особенно важно для получения полимеров для биомедицинских применений. Очевидно, что структура лиганда в комплексе является основным фактором, определяющим каталитическую активность комплекса. Пространственные и электронные параметры заместителей формируют как геометрию комплексов, так и электронные свойства металлического центра, которые в совокупности и определяют эффективность конкретного соединения в катализе.

В докладе будут проанализированы недавние результаты, направленные на синтез новых инициаторов, которые могут решить вышеупомянутые проблемы. Кроме того, будет проведен анализ возможных структур мономеров, и их влияния на свойства получаемых полимерных материалов.

Литература

1. Mankaev B.N., Karlov S.S. *Materials*, 2023. **16**, 6682.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 20-13-00391.

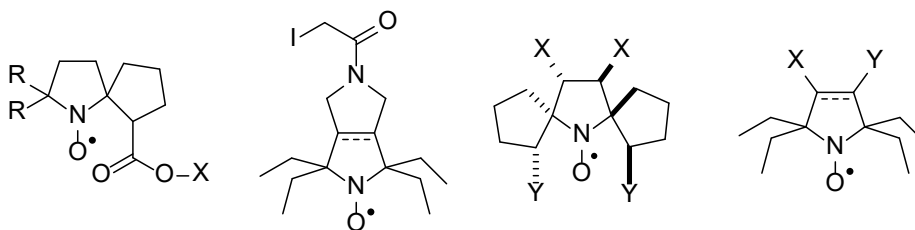
НИТРОКСИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ С ОБЪЕМНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

Морозов Д.А., Кирилук И.А., Багрянская Е.Г.

Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,
630090, Россия, Новосибирск, пр. Лаврентьева 9
e-mail: dmorozov@nioch.nsc.ru, egbagryanskaya@nioch.nsc.ru

Метод импульсной дипольной ЭПР спектроскопии широко применяется для исследования структуры и функций биологических молекул – протеинов и нуклеиновых кислот. Метод основан на применении специальных импульсных последовательностей PELDOR, DEER, SIFTER, которые позволяют измерять нанометровые расстояния между спиновыми метками, селективно введенными в биомолекулы.

Нами разработаны способы синтеза различных пространственно затруднённых нитроксильных радикалов, на основе которых получены функциональные спиновые метки, обладающие хорошей растворимостью в воде, способные присоединяться к биомолекулам и сочетающие высокую устойчивость к восстановлению с повышенными временами спиновой релаксации T_1 , T_2 и T_m при температурах 80-120 К.



В докладе также приведены примеры применения спиновых меток для измерения нанометровых расстояний методом импульсной дипольной ЭПР спектроскопии в исследованиях комплексов рибосом человека и РНК, моделирующих трансляцию ДНК дуплексов, и изучения процесса проникновения неструктурированного пептида RL2 в клетки рака легкого.

Литература

1. Schiemann D., Heubach C.A. et.al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, **143**, 17875.
2. Dobrynin S. Usatov M., et.al., *Molecules*, 2021, **26**, 5761.
3. Polienko Yu.F., Dobrynin S.A., et.al., *ACS Omega*. 2023, **8**, 38723.
4. Bulygin, K.N., Timofeev, I.O. et al. *Comput. Struct. Biotechn. J.*, 2021, **19**, 47026.
5. Ovcherenko S.S., Chinak O.A. et al., *Molecules*. 2021, **26**, 5442.
6. Yu.V. Khoroshunova et al., *Int. J. Mol. Sci.*, 2023, **24**(14), 11498.
7. S.A. Dobrynin, et.al., *Molecules*, 2022, **27**(21), 7626.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проекты 23-23-00617 (ДАМ), 23-23-00108 (ИАК).



СОВРЕМЕННАЯ ФТОРОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ВЫЗОВЫ И ВОЗМОЖНОСТИ

Ненайденко В.Г.

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва
e-mail: nenajdenko@gmail.com*

Фторорганическая химия является одной из самых бурно развивающихся областей химической науки. Фторорганические соединения играют ключевую роль в разработке новых лекарств и создании современных материалов. Действительно, около четверти всех агрохимикатов и фармацевтических препаратов содержат по крайней мере один атом фтора. Свойства этого элемента и его соединений с углеродом имеют яркие различия. Наибольшая электроотрицательность фтора среди всех химических элементов (4,0) делает связь C – F достаточно полярной (дипольный момент 1,4 D). С другой стороны, Ван-дер-Ваальсов радиус фтора (1,47 Å) только на 23% больше соответствующего значения для водорода (1,20 Å). Высокая прочность связи C – F (116 ккал / моль) и ее низкая поляризуемость делают фторорганические соединения уникальными, и использование этих свойств нашло широкое применение в современном дизайне лекарств. Включение фтора в целевую молекулу изменяет ее липофильность и растворимость и значительно влияет на основность и кислотность функциональных групп, а также на их тенденцию к образованию водородных связей. Важные характеристики, такие как скорость метаболизма, проницаемость мембран, эффективность связывания, биодоступность и другие соответствующие параметры биологически активных молекул, могут быть изменены путем включения фтора или фторированного фрагмента. Повышенная стабильность также делает фторорганические соединения чрезвычайно популярными в области материаловедения.

Использование фторсодержащих строительных блоков для конструирования фторсодержащих гетеро- и карбоциклических систем является очень привлекательным подходом, поскольку введение фтора на поздней стадии часто сопровождается необходимостью использования дорогих фторирующих реагентов и низкими выходами. В докладе приводятся примеры синтеза фторсодержащих лекарств, красителей и лигандов.



НОВЫЕ РЕАКЦИИ В ХИМИИ УГЛЕВОДОВ: НЕ ВСЕ ИДУТ ПО УЧЕБНИКАМ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Нифантьев Н.Э., Крылов В.Б., Аргунов Д.А., Гербст А.Г.,
Комарова Б.С., Яшунский Д.В.

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 47,
e-mail: nen@ioc.ac.ru*

Ключевой задачей органической химии является разработка эффективных методов для стерео- и регио-направленного синтеза полифункциональных молекулярных систем. Очень часто в этой области реакции протекают не просто иначе, чем в случае простейших органических соединений, но и даже против ключевых принципов, описываемых в учебниках по органической химии. Такие неожиданные ситуации иногда бывают в химии углеводов, которая сегодня динамично развивается, обеспечивая прогресс функциональной гликомики – ключевого направления в исследованиях живых систем.

В докладе рассматриваются предложенные нами оригинальные методы химии углеводов, разработанные для получения антигенных олигосахаридов: (а) пиранозид-фуранозидная перегруппировка с сужением 6-членного цикла до 5-членного^{1,2}, (b) удалённое стереоконтролирующее соучастие 3-О-ацильных защит в моносахаридах при построении 1,2-цис-гликозидных связей^{3,4} и (с) анти-марковниковское азидофенилселенилирование гликалей с образованием гликозил доноров⁵. Среди перечисленных процессы (а) и (b) считались невозможными, а (с) – малоэффективным. В докладе будут рассмотрены механизмы протекания названных превращений и их приложение в синтезе сложных олигосахаридных производных, уже использованных как компоненты инфекционных диагностикумов и углеводных вакцин 3-его поколения.

Литература

1. Krylov V.B., Argunov D.A., Vinnitskiy D.Z., Verkhnyatskaya S.A., Gerbst A.G., Ustyuzhanina N.E., Dmitrenok A.S., Nifantiev N.E. *Chem. Eur. J.*, 2014, **20**, 16516.
2. Argunov D.A., Krylov V.B., Nifantiev N.E. *Org. Lett.* 2016, **18**, 5504.
3. Komarova B.K., Wong S.S., Orekhova M.V., Tsvetkov Y.E., Krylov V.B., Beauvais A., Bouchara J.-P., Kearney J., Aïmanianda V., Nifantiev N.E. *J. Org. Chem.*, 83 (2018) 12965.
4. Komarova B.S., Novikova N.S., Gerbst A.G., Sinitsyna O.A., Rubtsova E.A., Kondratyeva E.G., Sinitsyn A.P., Nifantiev N.E., *J. Org. Chem.*, 2023, **88**, 12542.
5. Fomitskaya P.A., Argunov D.A., Tsvetkov Y.E., Lalov A.V., Ustyuzhanina N.E., Nifantiev N.E., *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, 5897
6. Kazakova E.D., Yashunsky D.V., Krylov V.B., Bouchara J.-P., Cornet M., Valsecchi I., Fontaine T., Latgé J.-P., Nifantiev N.E. *J. Am. Chem. Soc.* 2020, **142**, 1175.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 19-73-30017-П.



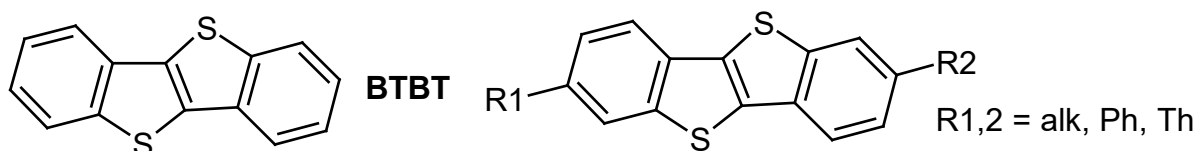
ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ НА ОСНОВЕ [1]БЕНЗОТИЕНО[3,2-В][1]БЕНЗОТИОФЕНА

Пономаренко С.А.,^{а,б} Борщев О.В.,^а Агина Е.В.^а

^аИнститут синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской Академии Наук, 1117393, Москва, ул. Профсоюзная, д. 70,
e-mail: ponomarenko@ispm.ru

^бМосковский государственный университет им М.В. Ломоносова,
Химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, 1-3

Производные [1]бензотиено[3,2-*b*][1]бензотиофена (ВТВТ) являются перспективными функциональными материалами для применения в различных устройствах органической электроники благодаря их высоким полупроводниковым свойствам, растворимости и стабильности¹.



Наибольшую подвижность носителей заряда показывают 2,7-диалкилпроизводные ВТВТ², которые получают ацилированием ВТВТ по Фриделю-Крафтсу с последующим восстановлением кето-группы различными восстанавливающими агентами³. При этом подбор условий реакции ацилирования позволяет получать как моно-, так и дипроизводные, что приводит к получению не только симметричных, но и ассиметричных производных 2,7-диалкил-ВТВТ. Из них получены силоксановые димеры, способные образовывать кристаллические монослои, показавшие высокую подвижность носителей заряда в органических полевых транзисторах и сверхвысокую чувствительность в газовых сенсорах на их основе^{4,5}. Они также были успешно использованы в органических полевых транзисторах с электролитическим затвором⁶, а дополненные синтезированным производным ВТВТ с биотиновой функциональной группой и аптамером позволили получить высокочувствительные сенсоры на вирус гриппа А⁷.

Литература

1. Xie P., Liu T., Sun J., Yang J. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, **32**, 2200843.
2. Ebata H., Izawa T., Miyazaki E., et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 15732.
3. Gudkova I.O., Sorokina E.A., Zaborin E.A., et al. *Rus. J. Org. Chem.*, 2024, **60**, 1074-1085.
4. Trul A.A., Chekusova V.P., Anisimov D.S., et al. *Adv. Electron. Mater.*, 2022, **8**, 2101039.
5. Polinskaya M.S., Trul A.A., Borshchev O.V., et al. *J. Mater. Chem. C*, 2023, **11**, 1937.
6. Shaposhnik P.A., Trul A.A., Poimanova E.Yu., et al. *Org. Electron.* 2024, **129**, 107047.
7. Poimanova E.Yu., Shaposhnik P.A., Anisimov D.S., et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, **14**, 16462.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 19-73-30028.



ДИАРИЛИОДОНИЕВЫЕ СОЛИ: ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И ПРИМЕНЕНИЕ

Постников П.С., Солдатова Н.С., Юсубов М.С.

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, Томск, Ленина 30,
e-mail: postnikov@tpu.ru*

Химия соединений гипервалентного иода является одной из наиболее активно развивающихся отраслей органического синтеза^{1,2}. Среди обилия реагентов на основе соединений иода(III) особенно притягательными являются диарилиоданы, традиционно именующимися диарилиодониевыми солями.

Диарилиодониевые соли являются распространенными синтетическими эквивалентами С-электрофильных синтонов, участвующих в метал-катализируемых превращениях, радикальных реакциях и классических реакциях нуклеофильного замещения^{3,4}.

В рамках данного доклада будут представлены краткие результаты исследований синтеза и реакционной способности иодониевых солей и их гетероциклических производных⁵. Кроме того, будет рассмотрено применение иодониевых солей как доноров арильных радикалов в реакциях ковалентной модификации поверхностей⁶ и использование иодониевых катионов в качестве супрамолекулярных тектонов в дизайне упорядоченных структур.

Литература

1. Singh F.V., Shetgaonkar S.E., Krishnan M., Wirth T. *Chem. Soc. Rev.*, 2022, **51**, 8102-8139.
2. Soni S., Rimi, Kumar V., Kikushima K., Dohi T., Zhdankin V.Z., Kumar R. *Arkivoc*, 2022, **vii**, 27-56.
3. Béke F., Csenki J.T., Novák Z. *Chem. Rec.*, 2023, **23**, e202300083.
4. Peng X., Rahim A., Peng W., Jiang F., Gu Z., Wen S. *Chem. Rev.*, 2023, **123**, 1364–1416.
5. Чарушин В.Н., Вербицкий Е.В., Чупахин О.Н. и др. *Успехи химии*, 2024, **93**, RCR5125.
6. Guselnikova O., Soldatova N.S., Postnikov P.S. in: Chehimi, M.M., Pinson, J., Mousli, F. (eds) *Aryl Diazonium Salts and Related Compounds. Physical Chemistry in Action.*, 2022, Springer, Cham.

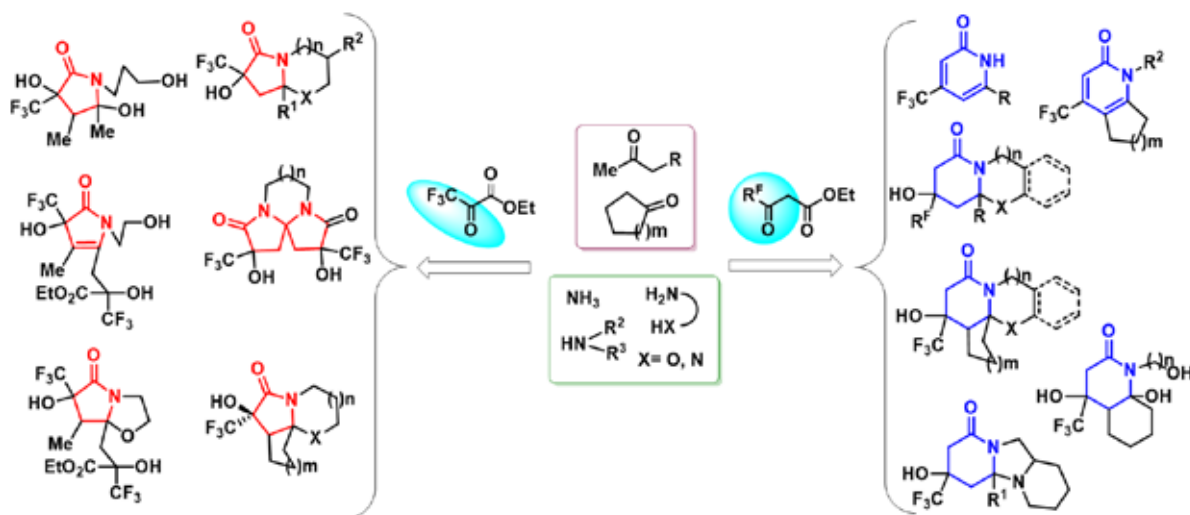
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 21-73-20031.

МУЛЬТИКОМПОНЕНТНЫЕ ДОМИНО ЦИКЛИЗАЦИИ ПОЛИФТОРАЛКИЛ-2-/3-ОКСОЭФИРОВ В СИНТЕЗЕ ПИРИДОНОВ И ПИРРОЛИДОНОВ

Салютин В.И., Горяева М.В., Куш С.О., Бургарт Я.В.

Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
620108, Екатеринбург, С. Ковалевской, 22,
e-mail: saloutin@ios.uran.ru

2-Пиридоновый и 2-пирролидоновый каркасы присутствуют во многих природных биоактивных молекулах, а также синтетических лекарственных препаратах, что актуализирует исследования в этом направлении. В докладе рассматривается разрабатываемая нами новая мультикомпонентная методология синтеза гетероциклов, содержащих эти мотивы, на основе домино циклизации полифторалкил-2- и -3-оксоэфиров с α -метиленкетонами и аминами.¹⁻⁴ Показано, что варьирование аминной компоненты позволяет получить широкий ряд производных пиридона и пирролидона. При этом найдены отличительные черты циклизаций 2-оксоэфиров от превращений 3-оксосодержащих аналогов. Обсуждаются механизмы превращений, а также найденные биологические эффекты.



Литература

1. Goryaeva M.V., Kushch S.O., Burgart Ya.V., Kodess M.I., Slepukhin P.A., Krasnykh O.P., Zarubaev V.V., Shtro A.A., Saloutin V.I. *Org. Biomol. Chem.*, 2021, **19**, 9925.
2. Goryaeva M.V., Kushch S.O., Khudina O.G., Burgart Ya.V., Kudyakova Yu.S., Ezhikova M.A., Kodess M.I., Gerasimova N.A., Saloutin V.I. et al. *Org. Biomol. Chem.*, 2019, **17**, 4273.
3. Goryaeva M.V., Fefelova O.A., Burgart Ya.V., Ezhikova M.A., Kodess M.I., Krasnykh O.P., Saloutin V.I. et al. *Chem. Heterocycl. Compd.*, 2022, **58**, 421.
4. Goryaeva M.V., Fefelova O.A., Burgart Ya.V., Ezhikova M.A., Kodess M.I., Slepukhin P.A., Gaviko V.S., Saloutin V.I., *Molecules*, 2023, **28**, 1983.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-13-00427, <https://rscf.ru/project/24-13-00427/>



ПОЛИУРЕТАНЫ – СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ

Стрельников В.Н., Сеничев В.Ю.

*Институт технической химии УрО РАН, филиал Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН, 614068, г.Пермь, ул. академика Королёва 3,
e-mail: svn@itch.perm.ru*

Полиуретаны входят в пятерку полимеров, с совокупной долей 8% от объема соответствующего мирового рынка. Благодаря уникальным возможностям регулирования структуры полиуретаны заняли исключительно широкую область применения полимерных материалов и изделий: от теплоизолирующих панелей до эластомеров и клеев.

Быстрое развитие низкоэнергетической олигомерной технологии получения полиуретанов позволило не только последовательно пройти этапы ее развития вплоть до продуктов четвертого поколения, но и развернуть в России целую сеть производителей полиуретановой продукции от крупных заводов до малых предприятий.

Исследования, проводимые в Институте технической химии УрО РАН, позволили решить не только ряд материаловедческих проблем, возникающих при анализе характерных для полиуретанов литьевого типа взаимосвязей типа «структура-свойство», но и разработать на основе указанных полимеров целый ряд интересных для народного хозяйства материалов, в том числе композиционных.

В настоящее время развитие полиуретановой тематики в России ставит новые задачи перед исследователями в данной области: расширение круга олигомеров и диизоцианатов, используемых для синтеза, повышение термостойкости и морозостойкости, разработка специальных добавок, позволяющих улучшить функциональные характеристики полимерных материалов на основе полиуретанов (абразивная стойкость, технологичность переработки и проч.).

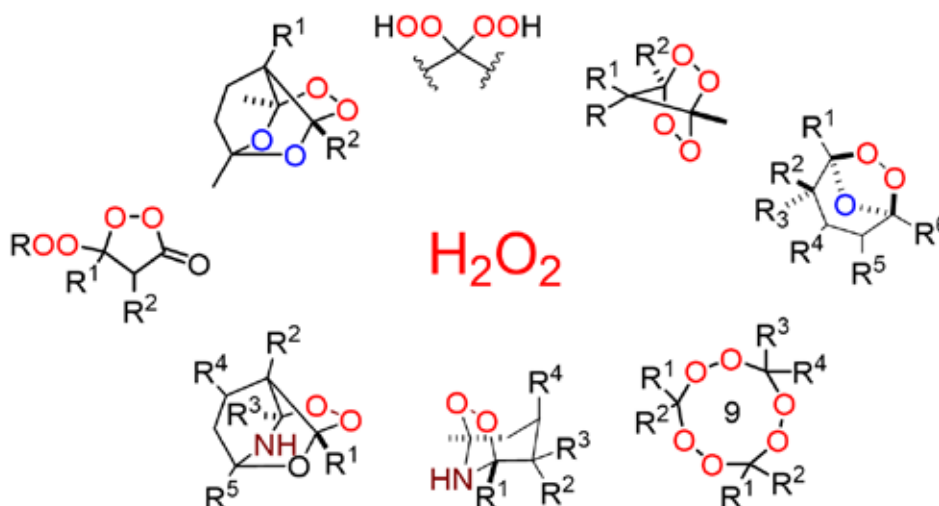


РАЗВИТИЕ ХИМИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОКСИДОВ

Терентьев А.О., Яременко И.А., Виль В.А., Радулов П.С., Фоменков Д.И.

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 47.
e-mail: terentev@ioc.ac.ru*

Химия органических пероксидов развивается уже более 100 лет, за это время представления о них существенно изменились. Из категории крайне нестабильных веществ они перешли в разряд соединений, среди которых известны пероксиды с высокой термостабильностью. Область их применения значительно расширилась, от инициаторов полимеризации и окислителей они прошли путь до лекарственных препаратов. В последние десятилетия большое внимание химиков и специалистов по разработке лекарственных средств уделяется органическим пероксидам, что связано с необходимостью поиска препаратов для лечения паразитарных заболеваний, таких как малярия и гельминтозы. Также были получены пероксиды, обладающие выраженной противоопухолевой и фунгицидной активностью.



Нами предложены методы синтеза различных типов пероксидов с использованием пероксида водорода и карбонильных соединений. Показано, что природа катализатора играет существенную роль в селективности получения пероксидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 24-13-00310.

ВЫСОКОСПИНОВЫЕ МОЛЕКУЛЫ

**Третьяков Е.В.,^а Грицан Н.П.,^б Петунин П.В.,^в Постников П.С.,^в Заякин И.А.,^а
Федин М.В.,^г Богомяков А.С.^г**

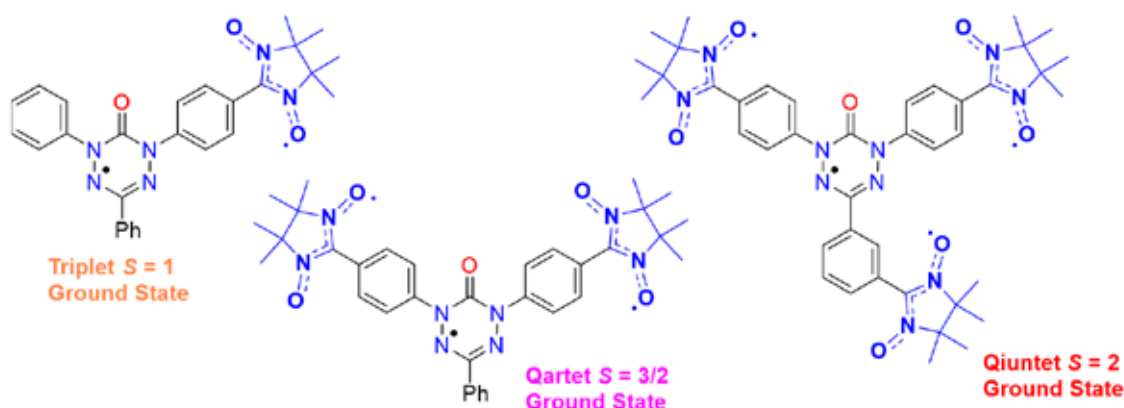
^а*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
119991 Москва, Ленинский просп. 47
e-mail: tretyakov@ioc.ac.ru*

^б*Институт химической кинетики и горения им В.В. Воеводского СО РАН
^вТомский политехнический университет*

^г*Институт «Международный томографический центр» СО РАН*

Органические радикалы с высокоспиновым основным состоянием и большими энергетическими зазорами между основным и возбужденными состояниями являются перспективными строительными блоками для органических магнитов, материалов для спинтроники.

Нами разработана новая стратегия получения сильносвязанных ди-, три- и тетраадикалов, состоящих из оксовердазильных (или триазилильных) и нитронилнитроксильных радикалов, с триплетным, квартетным и квинтетным основными состояниями. Синтезированные высокоспиновые полирадикалы обладают высокой термической стабильностью; они полностью охарактеризованы методами РСА, СКВИД-магнетометрии, ЭПР-спектроскопии, ЦВА и квантовой химии.¹⁻³



Литература

1. Tretyakov E., Zhivetyeva S., Petunin P., Gorbunov D., Gritsan N., Bagryanskaya I., Bogomyakov A., Postnikov P., Kazantsev M., Trusova M., Shundrina I., Zaytseva E., Parkhomenko D., Bagryanskaya E., Ovcharenko V. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59**, 20704.
2. Tretyakov E., Petunin P., Zhivetyeva S., Gorbunov D., Gritsan N., Fedin M., Stass D., Samoilova R., Bagryanskaya I., Shundrina I., Bogomyakov A., Kazantsev M., Postnikov P., Trusova M., Ovcharenko V. *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, **143**, 8164.
3. Zayakin I.A., Petunin P.V., Postnikov P.S., Dmitriev A.A., Gritsan N.P., Dorovatovskii P., Korlyukov A., Fedin M.V., Bogomyakov A.S., Akyeva A.Ya., Novikov R.A., Shangin P.G., Syroeshkin M.A., Burykina J.V., Tretyakov E.V. *J. Am. Chem. Soc.*, 2024, **146**, 13666.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2024-531).



«УГАРНЫЙ ГАЗ» КАК ТЕРАПЕВТИЧЕСКИЙ АГЕНТ

Малышева Ю.Б., Дроздов А.П., Лексаков Д.А, [Федоров А.Ю.](#)

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия
e-mail: afedorovNN@yandex.ru*

Угарный газ (СО), эндогенно вырабатывается в организме человека, имеет высокое сродство к гемоглобину (примерно в 230 раз выше, чем у кислорода), поэтому вызывает сильное ингибирование транспорта кислорода путем образования карбоксигемоглобина (СОНЬ). Несмотря на это, СО является важной сигнальной молекулой влияющей на нервную, сердечно-сосудистую, иммунную, дыхательную, репродуктивную и желудочно-кишечную системы нашего организма. В докладе будут рассмотрены вопросы создания систем доставки СО, а также применения монооксида углерода в качестве терапевтического агента.

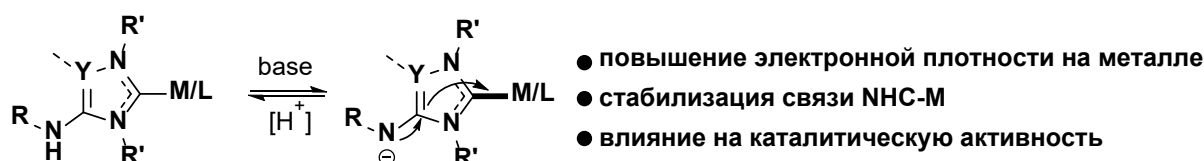
ПРОБЛЕМЫ РАСПАДА СВЯЗИ МЕТАЛЛ-ЛИГАНД И СТАБИЛИЗАЦИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ АНИОННЫМИ NHC ЛИГАНДАМИ

Чернышев В.М.,^а Анаников В.П.^{а,б}

^а Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
им. М.И. Платова, Новочеркасск, Просвещения, 132,
e-mail: chern13@yandex.ru

^б Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
Москва, Ленинский проспект 47

В докладе обсуждаются проблемы стабильности и активности каталитических систем на основе комплексов Pd, Ni и других металлов с N-гетероциклическими карбенами (M/NHC),^{1,2} рассматриваются основные механизмы распада комплексов с разрывом связи M-NHC и новые подходы к стабилизации каталитических систем за счет использования NHC-лигандов анионного типа.



Представлены методы синтеза новых RNH-функционализированных NHC-лигандов ряда имидазола и 1,2,4-триазола, способных превращаться в анионные лиганды за счет депротонирования группы RNH в присутствии сильных оснований, и методы получения их комплексов с Pd, Ni и др. металлами. Обсуждается влияние отрицательного заряда в NHC лиганде на стабильность связи M-NHC, а также взаимовлияние заряда и стерических факторов на стадии окислительного присоединения и восстановительного элиминирования в важнейших реакциях кросс-сочетания с участием малоактивных электрофилов.

Литература

1. Chernyshev V.M., Ananikov V.P. *ACS Catal.* 2022, **12**, 1180.
2. Chernyshev V.M., Khazipov O.V., Shevchenko M.A., Pasyukov D.V., Burykina J.V., Minyaev M.E., Eremin D.B., Ananikov V.P., *Organometallics*. 2022, **41**, 1519.
3. Chernenko A.Yu., Astakhov A.V., Kutyrev V.V., Gordeev E.G., Burykina J.V., Minyaev M.E., Khrustalev V.N., Chernyshev V.M., Ananikov V.P. *Inorg. Chem. Front.* 2021, **8**, 3382.
4. Chernenko A.Yu., Baydikova V.A., Kutyrev V.V., Astakhov A.V., Minyaev M.E., Chernyshev V.M., Ananikov V.P. *ChemCatChem*. 2024, **16**, e202301471.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-73-00088.



НОВЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЧЁРНОГО ФОСФОРА

Яхваров Д.Г.

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное
подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки
«Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»
420088, Казань, Арбузова 8
e-mail: yakhvar@iopc.ru*

Использование производных фосфора в современных промышленных каталитических процессах является достаточно распространённым. В основном производные фосфора используются в качестве лигандов, стабилизирующих каталитически активные металлоцентры. Однако, в последнее время большой интерес приобретает использование высокостабильной модификации элементного фосфора – чёрного фосфора, для создания новых материалов, способных удерживать на своей поверхности каталитически активные частицы металлов и переводить гомогенные каталитические процессы, требующие специальных мер очистки продукта от каталитически активных частиц, в гетерогенные, протекающие в условиях полной регенерации катализатора¹.

В настоящей лекции будут рассмотрены разработанные методы функционализации поверхности малослойного чёрного фосфора высокореакционноспособными интермедиатами: органическими радикалами, карбенами, а также наночастицами переходных металлов, для получения новых материалов, обладающих высокой активностью в реакциях электро- и фотокаталитического получения молекулярного водорода²⁻⁴.

Литература

1. Kuchkaev A.M., Lavate S., Kuchkaev A.M., Sukhov A.V., Srivastava R., Yakhvarov D.G. *Energy Technology*, 2021, 2100581.
2. Kuchkaev A.M., Kuchkaev A.M., Sukhov A.V., Saparina S.V., Gnezdilov O.I., Klimovitskii A.E., Ziganshina S.A., Nizameev I.R., Asanov I.P., Brylev K.A., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G. *Int. J. Mol. Sci.*, 2023, **24**, 3095.
3. Kuchkaev A.M., Kuchkaev A.M., Sukhov A.V., Saparina S.V., Gnezdilov O.I., Klimovitskii A.E., Ziganshina S.A., Nizameev I.R., Vakhitov I.R., Dobrynin A.B., Stoikov D.I., Evtugyn G.A., Sinyashin O.G., Kang X., Yakhvarov D.G. *Nanomaterials*, 2023, **13**, 826.
4. Kuchkaev A.M., Zhurenok A.V., Kuchkaev A.M., Sukhov A.V., Kashansky V.S., Nikitin M.M., Litvintseva K.A., Cherepanova S.V., Gerasimov E.Y., Kozlova E.A., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G. *Kinetics and Catalysis*, 2024, **65**, in press.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-13-00427.



ПРИГЛАШЕННЫЕ ДОКЛАДЫ

ИХ



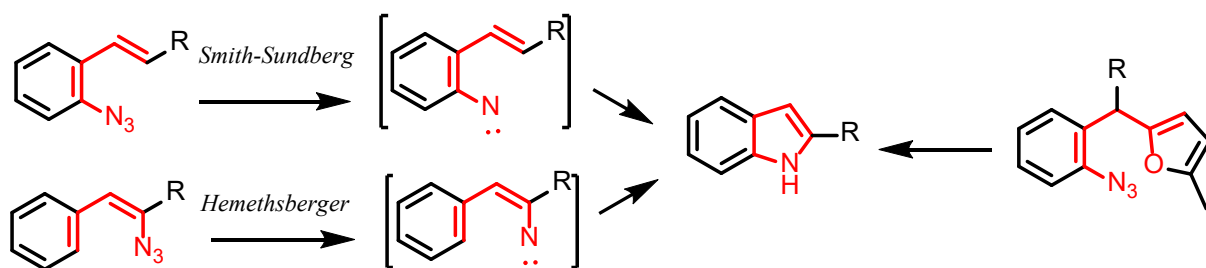
AFRO-РЕАКЦИЯ КАК ПОДХОД К СИНТЕЗУ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ХИНОКСАЛИНОВ

Абаев В.Т., ^aАрутюнян А.А., ^aДзидаханова Т.А.^a

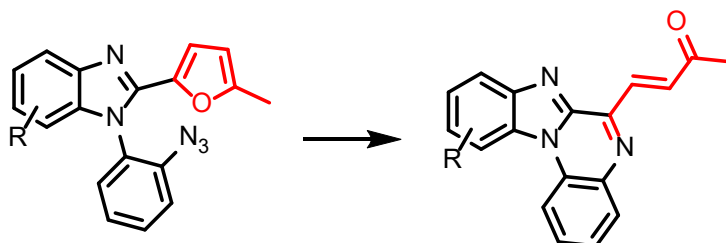
^a Северо-Осетинский государственный университет, ул. Ватутина 43-46,
Владикавказ 362025 Российская Федерация
e-mail: hamrazero@mail.ru

^b Северо-Кавказский Федеральный Университет, ул. Пушкина 1а, Ставрополь,
355009, Российская Федерация

Внутримолекулярное взаимодействие фуранового кольца с азидной функцией (Azide-induced Furan Ring Opening) было использовано в синтезе индолов путем термоллиза 2-азидобензилфуранов.¹ Этот уникальный неэлектроциклический процесс существенно отличается от классических синтезов индолов Сундберга² и Хеметсбергера³, которые, как считается, протекают через электроциклизацию диенилнитренов.



В настоящей работе на примере термоллиза 2-фурилбензимидазолов ведущим к производным бензо[4,5]имидазо[1,2-а]хиноксалина, нами показано, метод применим и для синтеза азинов.



Насколько нам известно, это первый пример построения хиноксалиновой системы с использованием раскрытия фуранового цикла.

Литература

1. Abaev V. T., Plieva A. T., Chalikidi P. N., Uchuskin M. G.G., Trushkov I. V., Butin A. V. *Org. Lett.* 2014, 16, 4150–4153.
2. Sundberg R. J., Russell F.H., Woodvin V. L., Long-Su Lin. *J. Organic Chem.* 1972 **37** (5), 719-724
3. Hemetsberger, H., Knittel, D., Weidmann, H., *Monatshefte für Chemie*, 1969. **100**(5), 1599-1603

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 24-23-00446.



НОВЫЙ ПОДХОД К ПОЛУЧЕНИЮ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ТЕТРАКИС(АРИЛ)БОРАТОВ

Адонин Н.Ю., Приходько С.А., Бочанов А.В.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского Отделения Российской Академии Наук,
630090, Новосибирск, Проспект Академика Лаврентьева 5,
e-mail: adonin@catalysis.ru*

Органические соединения, содержащие фторированные тетракис(арил)боратные анионы, обладают комплексом уникальных свойств, включая высокую термическую стабильность и химическую инертность к воздействию сильных кислот¹. Данные свойства обуславливают основные области применения полифторированных тетракис(арил)боратов в качестве слабокоординирующих анионов для стабилизации высокоактивных катионных частиц^{2,3}. Особый интерес полифторированные тетракис(арил)бораты представляют для получения новых ионных жидкостей.

Среди тетракис(органо)боратов несимметричные полифторированные тетракис(арил)бораты остаются малоизученным классом соединений, что обусловлено сложностью их получения. Вместе с тем, вариация структуры ароматических фрагментов в составе тетракис(арил)боратов открывает возможность для тонкой настройки их поведения в рамках интересующего процесса, а также их физико-химических свойств^{4,5}.

В докладе обсуждается новый подход к получению несимметричных фторсодержащих тетракис(арил)боратов, базирующийся на взаимодействии арилтрифторборатов калия с подходящими магниорганическими реагентами, описываются основные свойства полученных соединений и обсуждаются направления их использования.

Литература

1. Fujiki K., Ichikawa J., Kobayashi H., Sonoda A., Sonoda T., *J. Fluorine Chem.*, 2000, **102**, 293.
2. Strauss S. H. *Chem. Rev.* 1993, **93**, 927.
3. Pommerening P., Oestreich M. *Eur. J. Org. Chem.*, 2019, **2019**, 7240.
4. Gerleve C., Studer A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59**, 15468.
5. Iwai K., Mizuhata Y., Nakamura T., Goto M., Wakamiya A., Shimakawa Y., Tokitoh N. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2023, **26**, e202300337.

Работа выполнена при финансовой поддержки Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0035).

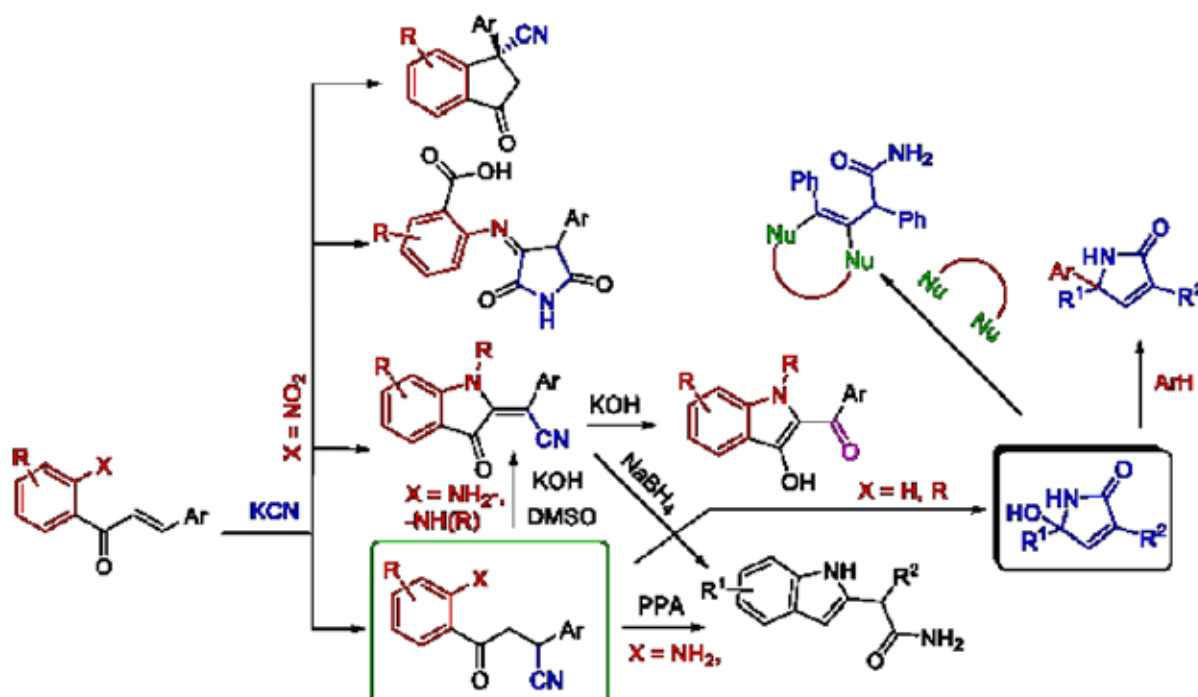


ДИЗАЙН НОВЫХ ХИМИЧЕСКИХ ТРАНСФОРМАЦИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕ β -ЦИАНОКЕТОНОВ

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

Северо-Кавказский федеральный университет,
355012, Ставрополь, ул. Пушкина, д. 1
e-mail: daksenov@ncfu.ru

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



Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема No FSRN-2023-0005).



НОВЫЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ БИООРТОГОНАЛЬНОЙ КОНЬЮГАЦИИ И БИОИМИДЖИНГА

Балова И.А., Данилкина Н.А., Видякина А.А.

*Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета,
199034, Санкт-Петербург, Университетская набережная, д. 7–9.
e-mail: i.balova@spbu.ru*

Промотированное напряжением цикла азид-алкиновое циклоприсоединение (Strain-promoted azide-alkyne cycloaddition, SPAAC) – одно из наиболее широко используемых биоортогональных превращений для исследований сложных биологических систем. Нами был разработан общий и удобный синтетический подход к получению циклоалкинов сопряжённых с гетероциклами. Экспериментально и на основании квантово-химических расчетов было установлено, что гетероциклоноины обладают оптимальным балансом между стабильностью и активностью, необходимой для введения флуоресцентных меток в живые системы, что подтвердили эксперименты по введению флуоресцентной метки в биомолекулы раковых клеток с использованием нового SPAAC реагента.¹

В развитие этой работы были успешно разработаны конденсированные с изокумарином SPAAC реагенты, обладающие флуоресцентными свойствами, которые легко реагируют с азидами с образованием триазолов также способных к флуоресценции, что позволяет вводить флуоресцентные метки в биологические объекты без дополнительного использования красителей.²

Синтетические подходы для получения конъюгатов гетероциклоалкинов с флуоресцентными красителями, ключевая роль природы циклоалкина для увеличения специфичности при внутриклеточной визуализации будут обсуждаться в докладе.

Литература

1. Danilkina N.A. et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, 143, 16519–16537.
2. Vidyakina A.A. et al. *Chemistry – A European Journal*: **2023**, e202300540.

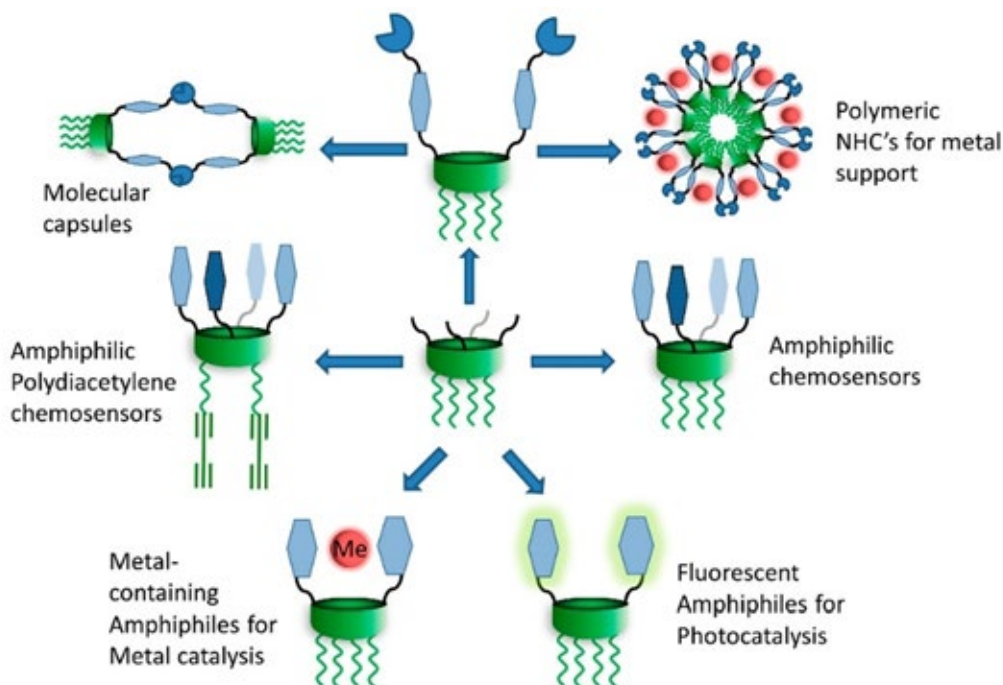
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации КНП (грант № 075-15-2024-553).

АМФИФИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ (ТИА)КАЛИКС[4]АРЕНОВ: СИНТЕЗ, МОЛЕКУЛЯРНОЕ РАСПОЗНАВАНИЕ И КАТАЛИЗ

Бурилов В.А.¹, Миронова Д.А.¹, Султанова Э.Д.¹, Антипин И.С.¹

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», 420008, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18.
e-mail: ultrav@bk.ru

Дизайн новых амфифильных синтетических рецепторов с высоким сродством к специфическим гостям привлекает большое внимание, поскольку они могут быть использованы в молекулярном распознавании, доставке лекарств, катализе, клеточной мимикрии, генной терапии и многих других приложениях.



В работе представлены несколько стратегий синтеза амфифильных производных (тия)каликс[4]арена, включая гиперразветвленные дендримерные производные с использованием с использованием клик-химии. Полученные макроциклы успешно использованы для распознавания биологически значимых молекул в воде, подавая сигнал через вытеснение красителя или колориметрическую реакцию полидиацетиленовой матрицы. За счет агрегации и последующей клик-фиксации получены политриазольные полимерные частицы. Кроме того, в работе реализован потенциал амфифильных каликсаренов с имидазолиевыми фрагментами в качестве предшественников для комплексов металл - N-гетероциклический карбен. Полученные амфифильные макроциклы с фрагментами красителя демонстрируют активность в фоторедокс-каталитических превращениях в водных средах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 22-13-00304

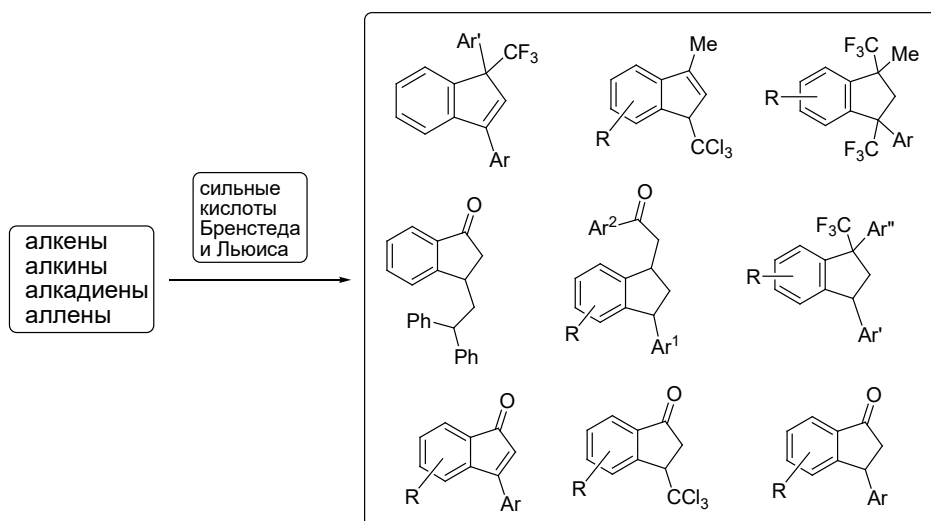
СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ ИНДАНОВОГО РЯДА ПУТЕМ ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ АЛКЕНОВ И АЛКИНОВ

Васильев А.В.^{а,б}

^аСанкт-Петербургский государственный лесотехнический университет,
194021, Санкт-Петербург, Институтский пер., 5,

^б Санкт-Петербургский государственный университет,
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9
e-mail: aleksvasil@mail.ru

Производные инданового ряда – инданы, индены, инданоны, инденоны – имеют важное практическое значение. Они используются в качестве биологически активных веществ, лигандов в комплексах металлов, являющихся катализаторами, и пр. Разработаны методы синтеза разнообразных соединений инданового ряда на основе превращений алкенов, алкинов, алкадиенов, алленов в условиях суперэлектрофильной активации под действием сильных кислот Бренстеда и Льюиса.¹⁻⁵



Литература

1. Sokolov V.A., Golushko A.A., Boyarskaya I.A., Vasilyev A.V. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 2023, **19**, 1460.
2. Khoroshilova O.V., Boyarskaya I.A., Vasilyev A.V. *Journal of Organic Chemistry*, 2022, **87**, 15845.
3. Shershnev I.A., Boyarskaya I.A., Vasilyev A.V. *Molecules*, 2022, **27**, 6675.
4. Kochurin M.A., Ismagilova A.R., Zakusilo D.N., Khoroshilova O.V., Boyarskaya I.A., Vasilyev A.V. *New Journal of Chemistry*, 2022, **46**, 12041.
5. Khoroshilova O.V., Vasilyev A.V. *Organics*, 2021, **2**, 348.

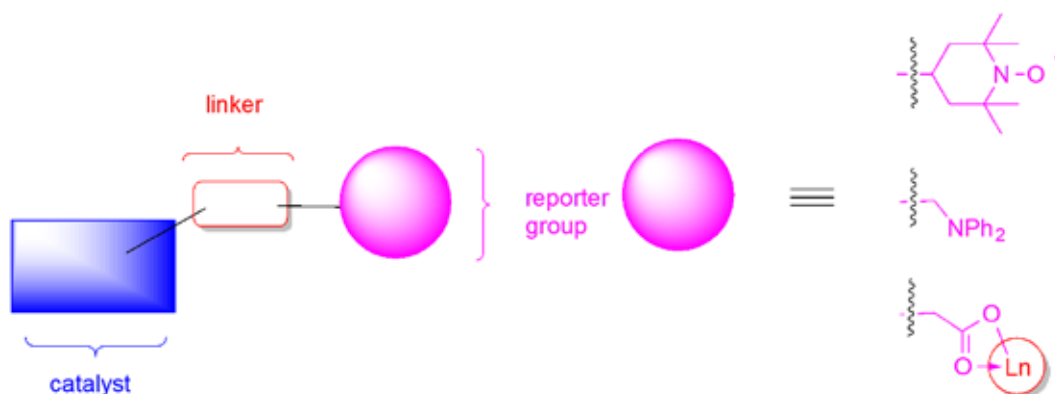


ГОМОГЕННЫЕ БИСПИДИНОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ С ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМИ И РАДИКАЛЬНЫМИ МЕТКАМИ

Закиров А.М., Далингер А.И., Медведько А.В.,
Чистяков Г.Д., Ермаков М.О., [Вацадзе С.З.](#)

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 31,
e-mail: vatsadze@ioc.ac.ru*

В рамках проекта РНФ лаборатория супрамолекулярной химии ИОХ РАН работает над созданием гомогенных органо- и металлокомплексных катализаторов, конъюгированных с дополнительными «репортерными» фрагментами. В качестве последних используются: (а) хелатирующие фрагменты для координации к люминесцирующим ионам лантанидов; (б) свободно-радикальные фрагменты типа ТЕМПО; (в) люминесцирующие органические фрагменты типа триариламинов; (г) другие органические люминофоры (на схеме не показаны):



В докладе обсуждаются самые недавние достижения нашей лаборатории в области синтеза биспиридинов, меченых свободными радикалами^{1,2} и люминесцентными группами³, и возможности их применения к изучению механизма реакции Михаэля⁴.

Литература

1. Медведько А.В., Ермаков М.О., Вацадзе С.З. Изв. АН, сер. хим. 2024, **73**, 1460.
2. Закиров А.М., Медведько А.В., Трошин И.И., Третьяков Е.В., Вацадзе С.З. Изв. АН, сер. хим. 2024, **73**, 1253.
3. Orlova, A., Kozhevnikova, V., Dalinger, A., Tcelykh, L., Vatsadze, S., Utochnikova, V. Dalton Trans. 2024 – in press.
4. Dalinger, A.I., Mamedova, S.F., Burykina, Ju.V., Pentsak, E.O., Vatsadze, S.Z. Chemistry, 2024, **6**, 387.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-73-00122.

НОВЫЕ АНТИБИОПЛЕНОЧНЫЕ АГЕНТЫ НА ОСНОВЕ ЧАС

Верещагин А.Н.

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 47.
e-mail: vereshchagin@ioc.ac.ru*

Известно, что различные штаммы бактерий, в том числе патогенных со временем вырабатывают резистентность к противомикробным лекарственным средствам. Значительное количество хронических инфекций обусловлены действием бактерий, растущих в виде биопленок. Бактерии в биопленках значительно более устойчивы к антибиотикам, иммунным системам хозяина, бактериофагам и многим неблагоприятным факторам, чем планктонные клетки. Антибиотики, являющиеся основным средством лечения бактериальных инфекций, практически неэффективны в борьбе с микробами, растущими в виде биопленок. Разработка новых высокоактивных антибактериальных препаратов является актуальной и социально-значимой задачей.

В настоящей работе предложен оригинальный подход к синтезу новых типов четвертичных аммониевых соединений (ЧАС), обладающих антибактериальной и противогрибковой активностью. Полученные соединения эффективны как против планктонных клеток, так и биоплёнок.¹⁻³

Общая формула новых бис- и трис-ЧАС



Литература

1. Vereshchagin A.N., Frolov N.A., Egorova K.S., Seitkalieva M.M., Ananikov V.P. *Int. J. Mol. Sci.*, 2021, **22**, 6793.
2. Saverina E.A., Frolov N.A., Kamanina O.A., Arlaypov V.A., Vereshchagin A.N., Ananikov V.P. *ACS Infect. Dis.*, 2023, **9**, 394.
3. Seferyan M.A., Saverina E.A., Frolov N.A., Detusheva E.V., Kamanina O.A., Arlaypov V.A., Ostashevskaya I.I., Ananikov V.P., Vereshchagin A.N. *ACS Infect. Dis.*, 2023, **9**, 1206.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 24-13-00307.



НОВЫЕ ПРОТИВОВИРУСНЫЕ АГЕНТЫ НА ОСНОВЕ КУМАРИН-МОНОТЕРПЕНОВЫХ КОНЬЮГАТОВ

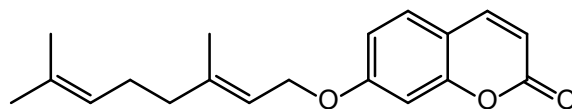
Волчо К.П.,^а Цыпышев Д.О.^а, Хоменко Т.М.^а, Штро А.А.^б, Борисевич С.С.^в,
Салахутдинов Н.Ф.^а

^аНИОХ СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, д. 9,
e-mail: tsypyshev@nioch.nsc.ru

^бФГБУ «НИИ гриппа им. А.А. Смородинцева» Минздрава России,
197376, г. Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, д. 15/17

^вУФИХ УФИЦ РАН, 450054, Российская Федерация, г. Уфа, пр. Октября, д. 71

Природные и синтетические кумарины обладают значительной биологической активностью. Немногочисленным, но важным типом природных производных кумаринов являются их конъюгаты с терпеновыми фрагментами, наиболее известным соединением представителем этого структурного типа является аураптен, проявляющий разнообразную биологическую активность¹.



Аураптен

Нами впервые осуществлен синтез библиотеки кумарин-монотерпеновых конъюгатов с широким варьированием и обоих компонентов, и природы линкеров и обнаружено, что многие соединения этого структурного типа обладают существенной противовирусной активностью.

В частности, найдены соединения, являющиеся высокоэффективными ингибиторами репликации респираторно-синцитиального вируса (РСВ), смертельно опасного для младенцев и пожилых людей. На основании биологических экспериментов и результатов молекулярного моделирования предположено, что мишенью новых противовирусных агентов является белок F РСВ.

Литература

1. Genovese S., Epifano F. *Current Drug Targets*, 2011, **12**, 381.
2. Khomenko T.M., Shtro A.A., Galochkina A.V., Nikolaeva Y.V., Garshinina A.V., Borisevich S.S., Korchagina D.V., Volcho K.P., Salakhutdinov N.F. *Molecules* 2023, **28**, 2673.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 24-13-00134.

РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТЬ НУКЛЕОФИЛЬНОГО Н/D ОБМЕНА В ПИРИМИДИНАХ. АЛЬТЕРНАТИВА РЕЦИКЛИЗАЦИЯМ?

Данагулян Г.Г.

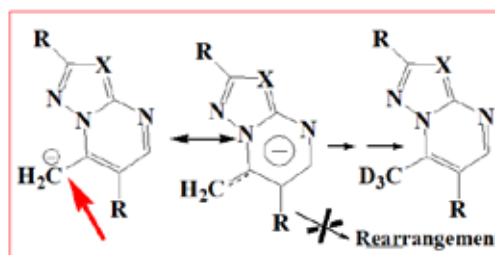
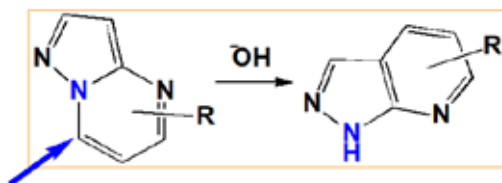
^aНТЦ Органической и фармацевтической химии НАН РА,
0014, Ереван, пр. Азатутян, 26.
e-mail: gdanag@email.com

^bРоссийско-Армянский университет,
0051, Ереван, ул. Овсена Эмина, 123, Армения
e-mail: danagulyan@rau.am

При действии различных нуклеофилов на пириимидиновые соли либо содержащие узловой (мостиковый) атом азота конденсированные пириимидины, происходит раскрытие кольца, с последующей рециклизацией. Подобные перегруппировки начинаются с атаки нуклеофильной частицы по атому углерода пириимидинового кольца и часто сопровождаются вовлечением фрагмента нуклеофила в новый цикл.

При регистрации в растворе CD₃ONa в CD₃OD спектров ЯМР как пириимидиновых солей, так и пириимидинов с мостиковым атомом азота, в некоторых случаях был отмечен легко и быстро протекающий Н/D обмен атомов водорода метильных групп, находящихся в пириимидиновом кольце [1, 2], что свидетельствует об атаке нуклеофильной частицы по атому углерода метильной группы, а не гетероцикла.

На разных системах изучена кинетика Н/D обмена, показан общий характер подобных превращений, в основном протекающих региоселективно.



Атака нуклеофильной частицы по атому углерода алкильных групп является конкурентным процессом рециклизации пириимидинов. Обнаруженный процесс Н/D обмена, идущий легко и быстро, а главное региоселективно, может стать методом целенаправленного введения атомов дейтерия, с целью изучения биоактивности, а также фармакокинетики и механизма реакций.

Литература

1. Danagulyan G.G., Panosyan H.A., Gharibyan V.K., Hasratyan A.H. *Molecules*, 2023, **28**, 2869, –18 p. doi.org/10.3390/molecules28062869.
2. Danagulyan G.G., Arakelyan M.R., Aksenov N.A., Panosyan H.A., Ayvazyan A.G., Hasratyan A.H. *J. Molecul. Str.*, 2024, **1295** 136676. doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.136676.



ПУШ-ПУЛЬНЫЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ БЛОКИ: ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ ЦИКЛОПРОПАНЫ В СИНТЕЗЕ БИОАКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Иванова О.А.,^{1,2} Бойченко М.А.,^{1,2} Плодугин А.Ю.,¹ Шорохов В.В.,¹ Ратманова Н.К.,²
Андреев И.А.,² Анисимов М.Н.,¹ Гудимчук Н.Б.,¹ Трушков И.В.²

¹МГУ имени М.В. Ломоносова

119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1

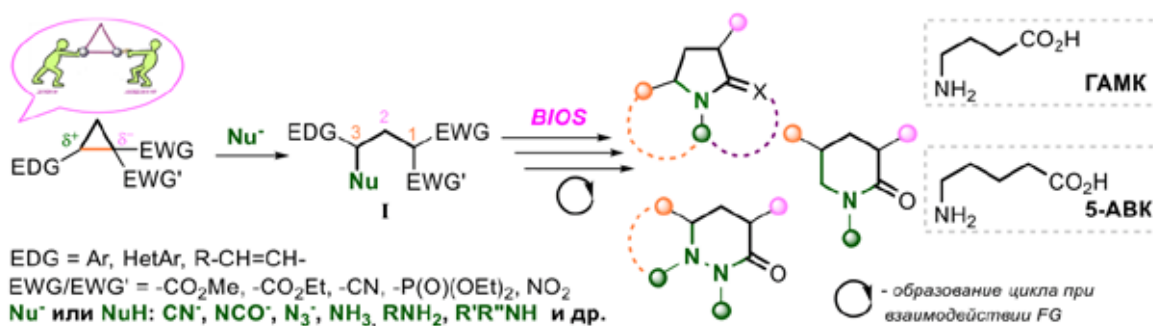
²Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47

e-mail: iv@kinet.chem.msu.ru

Одна из стремительно развивающихся синтетических стратегий, ориентированных на получение биоактивных природных и синтетических соединений («*biology-oriented syntheses*, *BIOS*»), – раскрытие донорно-акцепторных (ДА) циклопропанов, как пуш-пульных систем, *аза*-нуклеофилами [1-4]. Эти реакции приводят к получению ациклических полифункциональных соединений **I**, содержащих труднодостижимое другими способами 1,3-взаимное расположение функциональных групп. В свою очередь, эти соединения могут быть интермедиатами или полупродуктами в синтезе циклических и полициклических соединений за счет вторичных взаимодействий функциональностей, присутствующих в их молекулах. При этом, раскрытие ДА циклопропанов *аза*-нуклеофилами открывает простой путь к производным γ -аминомасляной (ГАМК), ω -аминовалериановой (5-АВК) кислот и их циклическим производным, пирроло[2,1-*a*]изохинолиновым алкалоидам и другим *аза*-гетероциклам, занимающим привилегированное место в медицинской органической химии.

Нами было выполнено обширное исследование реакционной способности азотсодержащих нуклеофилов (аммиака, первичных аминов, гидразинов, цианид-, (тио)цианат-, азид- ионов и др.) по отношению к ДА циклопропанам. В результате предложены новые методы синтеза производных ГАМК, 5-АВК, пирролидин-2-онов, 2-амино-4,5-дигидрофуранов, 2-аминофуранов, тетрагидробенз[*b*]азепинов, тетрагидропирроло[1,2-*a*]хинолинов, тетрагидропиридазинов и др.



Литература

1. А. Ю. Плодукхин, М. А. Бойченко, И. А. Андреев, Е. А. Тарасенко, К. В. Анисович, Н. К. Ратманова, С. С. Жоххов, И. В. Трушков, О. А. Иванова *Org. Biomol. Chem.* **2024**, 22, 1027.
2. А. Е. Вартанова, А. Ю. Плодукхин, Н. К. Ратманова, И. А. Андреев, М. Н. Анисимов, Н. Б. Гудимчук, В. Б. Рыбаков, И. И. Левина, О. А. Иванова, И. В. Трушков, И. В. Алабугин *J. Am. Chem. Soc.* 2021, 143, 13952.
3. М. А. Бойченко, И. А. Андреев, А. О. Чагаровский, И. И. Левина, С. С. Жоххов, И. В. Трушков, О. А. Иванова *J. Org. Chem.*, **2020**, 85, 1146.
4. А. О. Чагаровский, В. С. Васин, В. В. Кузнецов, О. А. Иванова, В. Б. Рыбаков, А. Н. Шумский, Н. Н. Мakhova, И. В. Трушков *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57, 10338.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 21-73-20095).

ЖИЗНЕСПОСОБНОСТЬ БАКТЕРИЙ *Paracoccus yeei* ВКМ В-3302, КАК ФАКТОР ФОРМИРОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРА Pd/*P. yeei*

Каманина О.А., Рыбочкин П.В., Соромотин В.Н., Борзова Д.В.

ФГБОУ ВО Тульский государственный университет, лаборатория
Биологически активных соединений и биокомпозитов
o.a.kamanina@gmail.com

В последние два десятилетия активно изучают катализаторы, представляющие собой наночастицы палладия сформированные и нанесённые на бактерии. Применение бактерий для получения катализатора рассматривают, как процесс с относительно низкими затратами энергии. Помимо этого, поверхность бионосителя хорошо воспроизводима, что обеспечивается точной и последовательной реализацией генетической информации, зашифрованной в клетке.

Предполагается, что в образовании наночастиц палладия участвуют ферменты бактерий, однако в литературе встречаются как подтверждения, так и опровержения этой теории. Для изучения участия микроорганизмов *Paracoccus yeei* ВКМ В-3302 был проанализирован на дегидрогеназную активность как в живой, так и в инактивированной (автоклавированной и пастеризованной) форме (табл. 1). Дегидрогеназную активность оценивали по обесцвечиванию метиленового синего в присутствии глюкозы и клеток микроорганизмов. Обесцвечивание измеряли спектрофотометрическим методом. Катализаторы Pd/*P. yeei* были приготовлены с использованием живых, автоклавированных и пастеризованных бактерий и использованы в реакции Мизороки-Хека (схема 1).

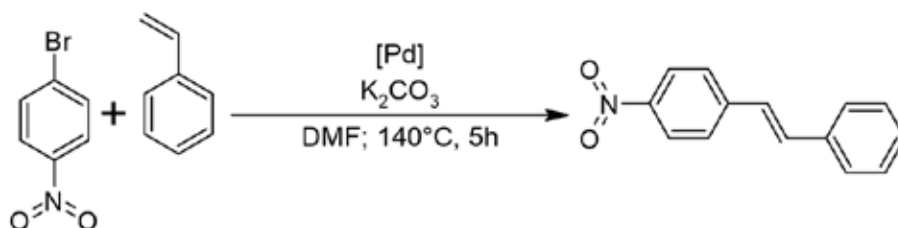


Схема 1. Реакция Мизороки-Хека

Таблица 3. Дегидрогеназная активность для живых, пастеризованных и автоклавированных микроорганизмов, выходы реакции Мизороки-Хека

<i>Paracoccus yeei</i> ВКМ-В 3302	Дегидрогеназная активность, %	Выход, %
Живые клетки	100	96
Пастеризованные клетки (64°, 40 мин)	16	8
Автоклавированные клетки (2 часа, 121 °С, 110 кПа)	0	3

В таблице показано, что каталитическая активность наночастиц палладия в реакции Хека значительно снизилась с 96% до 8% и 3% после пастеризации и автоклавирования бактериальных клеток, соответственно. Эти результаты свидетельствуют о том, что использование деактивированных ферментов в бактериальных клетках *Paracoccus yeei* неэффективно для формирования наночастиц палладия. Это позволяет предположить, что ферменты участвуют в производстве наночастиц с помощью бактериальных клеток.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания по теме «Химическая, биологическая и наноструктурная модификация функциональных материалов как стратегия борьбы, изучение свойств и подходов к практическому использованию микробных биопленок» (FEWG-2024-0004).



КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ДИАМИНОКАРБЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ

Кинжалов М.А.

*Санкт-Петербургский государственный университет,
199034 Санкт-Петербург, Университетская набережная 7–9
e-mail: m.kinzhalov@spbu.ru*

Актуальной задачей является разработка и совершенствование металлокатализируемых методов образования связей углерод-углерод и углерод-гетероатом. Эффективность катализаторов определяется не только выбором подходящего металлоцентра, но и тонким балансом между стерическими и донорными свойствами лигандов. Гетероатом-стабилизированные карбены, такие как N-гетероциклические карбены (NHC) и ациклические диаминокарбены (ADC) заслуживают особого внимания, поскольку их комплексы зарекомендовали себя как одни из наиболее эффективных катализаторов разнообразных органических процессов.

Настройка электронодонорной способности и стерических свойств аминокарбенов осуществляется преимущественно через эмпирическое варьирование их структуры. В отличие от комплексов с NHC лигандами, которые обычно получают путем прямой координации карбена к металлосодержащему прекурзору, комплексы с ADC синтезируют альтернативным методом, основанным на металлопрототируемом нуклеофильном присоединении к изоцианидам. Этот синтетический подход отличается высокой атомной эффективностью и высокими выходами реакции, а также позволяет легко изменять периферию аминокарбенов путем подбора соответствующих пар изоцианид-нуклеофил, что обеспечивает получение широкого спектра катализаторов.

В докладе проанализированные исследования, посвященные дизайну катализаторов на основе комплексов с ациклическими диаминокарбеновыми лигандами и их применению в реакциях кросс-сочетания, гидросилилирования, полимеризации и других процессах.¹ Особое внимание будет уделено структурным особенностям карбеновых комплексов, которые способствуют проявлению ими каталитических свойств.

Литература

1. Kinzhalov M. A., Luzyanin K. V. Enabling Catalytic Applications of Aminocarbene Ligands through Rational Design. Chapter in book «Synthesis and Applications in Chemistry and Materials», World Scientific Publishing, 2024, 13, 3.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по крупному научному проекту по приоритетным направлениям научно-технологического развития (грант № 075-15-2024-553).



АЛКИЛЬНЫЙ СДВИГ В КАРКАСНЫХ СУБСТРАТАХ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ БИЦИКЛИЧЕСКИХ ТЕРПЕНОИДАХ

Климочкин Ю.Н.

*Самарский государственный технический университет,
443100, Самара, Молодогвардейская 244,
e-mail: orgchem@samgtu.ru*

В докладе рассматриваются подходы к структурной диверсификации полициклических субстратов, направленные на рациональный дизайн биологически релевантных молекул. Основу методологии составляют карбокатионные скелетные трансформации замещенных каркасных структур и модифицированных бициклических терпеноидов, приводящие к существенному изменению углеродного остова исходных субстратов.



ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ CO_2 В ЦЕННЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ

Козлова Е.А.

ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
630090, Новосибирск, проспект ак. Лаврентьева, 5
e-mail: kozlova@catalysis.ru

Последние десятилетия характеризуются неуклонным ростом потребления ископаемого углеводородного сырья. Следствием увеличения потребления ископаемого топлива является увеличение эмиссии CO_2 . Улавливание и вовлечение диоксида углерода в химические превращения является актуальной задачей не только с точки зрения использования CO_2 в качестве источника углерода, но и для уменьшения его концентрации в атмосфере. Восстановление CO_2 в мягких условиях протекает под действием дополнительных физических воздействий, таких, как световое излучение. Воздействие излучением видимого или УФ-диапазона снимает термодинамические ограничения на превращения CO_2 ¹.

Интерес к синтезу фотокатализаторов восстановления углекислого газа в органические продукты неуклонно растет. Ключевой проблемой осуществления фотовосстановления CO_2 является рекомбинация электрон-дырочных пар, возникающих в полупроводниковом катализаторе под действием света. Время жизни зарядов определяет не только эффективность процесса, но и набор образующихся продуктов: при недостаточно высоком времени жизни электронов преимущественно протекает двухэлектронный процесс образования СО. В то же время, получение синтетических видов топлива – метана, метанола и других легких спиртов и углеводородов – представляет значительный практический интерес. Перспективным фотокатализатором восстановления CO_2 является органический полимерный материал – графитоподобный нитрид углерода, $g\text{-C}_3\text{N}_4$, и гетероструктуры на его основе.

В лекции систематизированы данные о подходах, применяемых к синтезу $g\text{-C}_3\text{N}_4$. В частности, рассмотрены такие синтетические подходы, как создание гетероструктур и нанесение сокатализаторов. Обсуждается связь между характеристиками $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и его активностью и селективностью по органическим продуктам в восстановлении углекислого газа.

Литература

1. Козлова Е.А., Люлюкин М.Н., Козлов Д.В., Пармон В.Н. Успехи химии. 2021, **90**, 1529.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 24-13-00416.

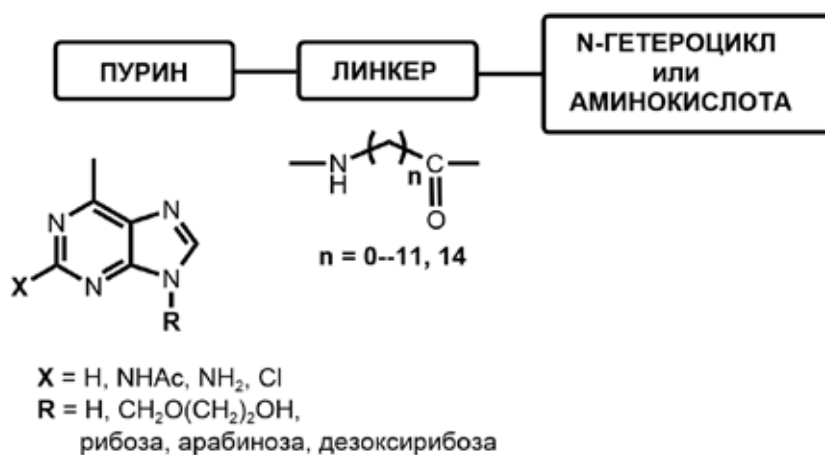
СИНТЕЗ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КОНЬЮГАТОВ ПУРИНА

Краснов В.П., Груздев Д.А., Воздвиженская О.А., Мусияк В.В., Чулаков Е.Н.,
Матвеева Т.В., Телегина А.А., Тумашов А.А., Левит Г.Л.

*Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
620108, Россия, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22/20,
e-mail: ca@ios.uran.ru*

Пурин и его производные играют важнейшую роль в биохимических процессах, происходящих в живых организмах. В связи с этим, представляет интерес синтез и исследования биологической активности новых производных пурина.

Нами разработаны методы получения большой группы конъюгатов, в которых фрагмент пурина соединен посредством линкера с гетероциклическим амином или аминокислотой.



Среди полученных соединений обнаружен ряд веществ, обладающих высокой противовирусной активностью в отношении вируса герпеса (как эталонного штамма ВПГ-1, так и ацикловир-резистентного), а также ряд соединений, обладающих высокой цитотоксической активностью в отношении линий опухолевых клеток. В результате углубленного изучения наиболее активных соединений получены сведения о потенциальных мишенях их противовирусного¹ и противоопухолевого² действия, токсичности и эффективности в экспериментах на животных.

Литература

1. Krasnov V.P., Andronova V.L., Belyavsky A.V., Borisevich S.S., Galegov G.A., Kandarakov O.F., Gruzdev D.A., Vozdvizhenskaya O.A., Levit G.L. *Molecules*, 2023, **28** (21), 7375.
2. Krasnov V.P., Vozdvizhenskaya O.A., Baryshnikova M.A., Pershina A.G., Musiyak V.V., Matveeva T.V., Nevskaya K.V., Brikunova O.Y., Gruzdev D.A., Levit G.L. *Molecules*, 2023, **28** (4), 1853.

Работа выполнена в рамках гос. задания Министерства науки и высшего образования РФ (темы № 124020200038-6 и 124020500044-4), а также при поддержке РФФИ (грант № 19-13-00231-П).



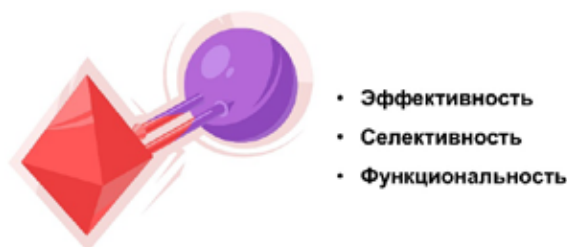
РАЗРАБОТКА ФОТОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ

Львов А.Г.^{а,б}

^а ФИЦ «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН»,
664033, Россия, Иркутск, ул. Фаворского, 1,
e-mail: lvov-andre@yandex.ru

^б Иркутский национальный исследовательский технический университет,
664074, Россия, Иркутск, ул. Лермонтова, 83

Молекулы, способные к обратимому изменению своего строения под действием света, дают возможность контролировать химические процессы и свойства материалов с высоким пространственно-временным разрешением. Для каждой конкретной задачи по использованию в химии материалов, биологии и медицине необходимо получение нового фотопереключателя с заданными свойствами / функциями или же правильный выбор такового из имеющегося ассортимента фотохромных соединений.



В докладе будут обсуждаться результаты нашей научной группы по:

1. Поиску фотоактивных структур в ряду терариленов¹;
2. Разработке первого универсального класса водорастворимых диарилэтенов²;
3. Исследованию селективности превращений бисфотохромных систем³;
4. Разработке новой динамической ковалентной системы, управляемой светом⁴.

Литература

1. V. B. Kharitonov, E. S. Sergeeva, E. K. Kouame, Y. V. Nelyubina, I. A. Ushakov, D. A. Loginov, A. G. Lvov, *Org. Lett.* **2022**, 24, 7538.
2. I. A. Bolotova, A. O. Ustyuzhanin, E. S. Sergeeva, A. A. Faizdrakhmanova, Y. Hai, A. V. Stepanov, I. A. Ushakov, K. A. Lyssenko, L. You, A. G. Lvov, *Chem. Sci.* **2023**, 14, 9553.
3. A. A. Faizdrakhmanova, A. A. Shatrova, V. V. Semionova, I. A. Ushakov, K. A. Lyssenko, E. M. Glebov, A. G. Lvov, *Dyes Pigm.* **2023**, 218, 111453.
4. V. N. Bykov, S. A. Ukhanev, I. A. Ushakov, A. V. Vologzhanina, E. A. Antsiferov, L. S. Klimenko, A. G. Lvov, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, 146, 1799.

Автор выражает благодарность Министерству науки и высшего образования и Научно-образовательному центру «Байкал» (FZZS-2024-0001).

НОВЫЕ РЕАКЦИИ АЦИЛГЕТЕРОКУМУЛЕНОВ

Масливец А.Н.

*ФГАОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»,
Россия, 614990 Пермь, ул. Букирева, 15
e-mail: koh2@psu.ru*

Исследованы перициклические превращения диоксогетероциклов и гетерокумуленов на их основе, в том числе реакции Дильса-Альдера и диполярного циклоприсоединения. Разработаны новые подходы к построению биологически подобных гетероциклических систем.

Ранее показано, что при термическом декарбонилировании фуран-2,3-дионов и N-замещенных 1H-пиррол-2,3-дионов, в том числе аннелированных различными гетероциклами по стороне [e], образуются гетерокумулены (ароилкетены и имидоилкетены). Химическое поведение имидоилкетенов во многом зависит от природы заместителя при N-1.

Обнаружено, что N-(дифениленамино)пирролдионы подвергаются легкой экструзии СО при повышенных температурах, в результате чего образуются цвиттер-ионные азометинимины (дигидропиразолонны), которые могут быть представлены енолят-иминиевой 1,4-дипольной резонансной формой. В отсутствие диполярофилов с высокими выходами образовывались продукты [4+4]-циклодимеризации – бис(пиразоло)диоксадиазоцины. Дипиразолодиоксадиазоцины представляют собой стабильные при хранении «готовые к использованию» прекурсоры для получения *in situ* енолят-иминиевых 1,4-диполей.

Генерирование гетерокумуленов и азометиниминов в присутствии алкилвиниловых эфиров, альдегидов, кетонов, кетенов, нитрилов и изоцианидов приводит к образованию соответствующих продуктов циклоприсоединения и диполярного циклоприсоединения соответственно.

Гетероциклизации гетерокумуленов представляют собой новые направления построения ранее недоступных и малодоступных карбонильных производных гетероциклов и конденсированных гетероциклических систем.

Большинство из изучаемых соединений являются производными ацилпировиноградных кислот, структурно близких к естественным метаболитам живого организма, что обосновывает поиск биологически активных веществ среди продуктов синтеза.

В докладе представлены результаты более 40 опубликованных статей и более 10 Патентов РФ на способы синтеза и физиологическую активность за 2020-2024 гг.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект № FSNF-2023-0004).



НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПАЛЛАДИЙ-УГЛЕРОДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ РЕАКЦИЙ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Мироненко Р.М.

Центр новых химических технологий ИК СО РАН,
644040, Омск, ул. Нефтезаводская, 54
e-mail: mironenko@ihcp.ru

Нанесённые катализаторы типа «палладий на углероде» являются весьма эффективными при проведении разнообразных органических реакций, таких как гидрирование, дегидрирование, кросс-сочетание, циклизация, карбонилирование, окисление^{1,2}. Зачастую эти катализаторы позволяют в достаточно мягких условиях достигать приемлемых показателей и получать целевые продукты с высокими выходами. Большая практическая значимость и постоянное расширение спектра применения катализаторов Pd/C в органическом катализе обуславливают неуклонно возрастающий интерес к изучению закономерностей формирования активных центров данных катализаторов и особенностей их функционирования в превращениях органических соединений³⁻⁵.

В представленном докладе, обобщающем результаты исследований палладиевых катализаторов на основе наноструктурированных углеродных носителей, основное внимание уделено следующим вопросам:

- 1) особенности углеродных наноматериалов как носителей палладиевых катализаторов,
- 2) методы приготовления катализаторов Pd/C и представления о закономерностях формирования кластеров и наночастиц палладия на поверхности углеродных носителей,
- 3) аспекты применения наноструктурированных катализаторов Pd/C в различных органических реакциях с акцентом на взаимосвязь между структурными особенностями углеродного носителя и достигаемыми каталитическими показателями.

Литература

1. Liu X., Astruc D. *Adv. Synth. Catal.*, 2018, **360**, 3426.
2. Mao Z., Gu H., Lin X. *Catalysts*, 2021, **11**, 1078.
3. Gerber I.C., Serp P. *Chem. Rev.*, 2020, **120**, 1250.
4. Мироненко Р.М., Лихолобов В.А., Бельская О.Б. *Успехи химии*, 2022, **91**, RCR5017.
5. Мироненко Р.М., Бельская О.Б., Лихолобов В.А. *Докл. Рос. акад. наук. Химия, науки о материалах*, 2023, **509**, 41.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0039).

СИНТЕЗ ЭНАНТИОМЕРНО ОБОГАЩЕННЫХ α -АМИНОКИСЛОТ ПОСРЕДСТВОМ РЕАКЦИЙ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ ЧЕРЕЗ КВАДРАТНО-ПЛОСКИЙ КОМПЛЕКС Ni(II)

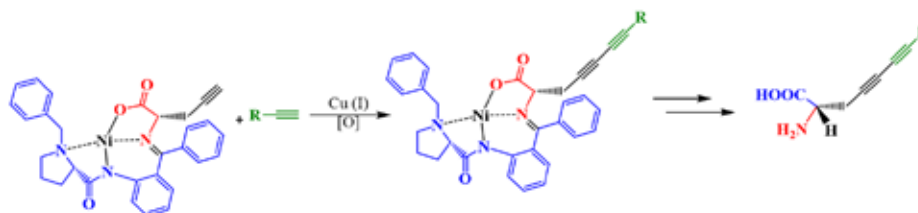
Мкртчян А.Ф., ^{а,б} Сагян А.С. ^{а,б}

^а НПЦ “Армбиотехнология” НАН РА, 0056, Ереван, ул. Гюрджяна 14,
e-mail: anna_mkrtchyan@ysu.am

^б Ереванский государственный университет,
0025, Ереван, ул. Алека Манукяна 1

Реакции кросс-сочетания представляют собой ключевую область в органическом синтезе, предоставляя ценные методы для построения разнообразных углеродных каркасов. Сопряженные 1,3-диины и полиины с их отличительными структурами являются особенно привлекательными соединениями среди биоактивных молекул и природных продуктах.

С другой стороны, синтез небелковых α -аминокислот является важнейшей областью исследований из-за широкого применения в биомедицине и химии материалов². Несмотря на обширные исследования синтеза сопряженных диенов и их применения, специфическая интеграция асимметричных диеновых фрагментов в неприродные α -аминокислоты остается неизведанной территорией. Это представляет собой убедительную возможность для продвижения синтеза новых аминокислот с потенциальными применениями в биоактивных молекулах и материаловедении.



Для данного исследования в качестве исходного комплекса был использован комплекс Ni(II) основания Шиффа хирального вспомогательного (S)-2-N-(N'-бензилпролил)аминобензофенона (BPV) и пропаргилглицина. Полученные результаты исследования предоставляет надежный протокол для синтеза несимметричных 1,3-диенов, подчеркивая универсальность и эффективность этого подхода в производстве энантиомерно обогащенных α -аминокислот.

Литература

1. Lampkowski J.S, Villa J.K., Young T.S., Young D.D. *Angewandte Chemie International Edition*. 2015; 54(32):9343-9346.
2. Liu A., Han J., Nakano A. *Chirality*. 2021; 34(1): 86-103.

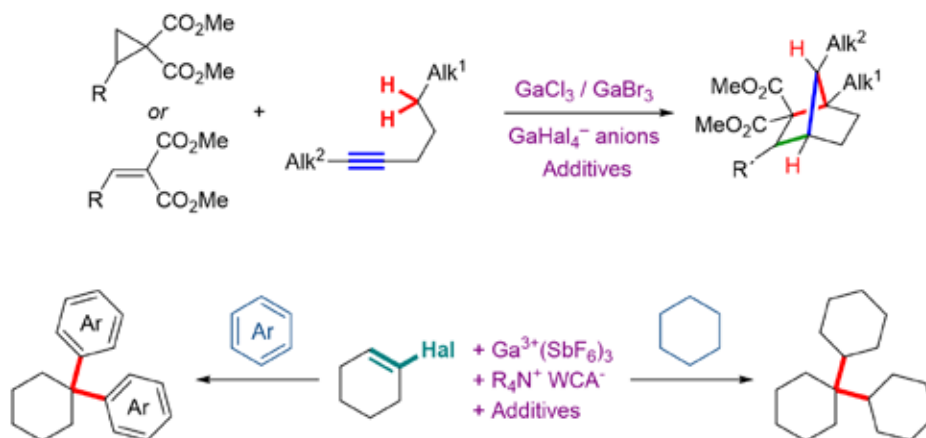


РАЗРАБОТКА КОНЦЕПЦИИ C–H ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ АЛКИЛЬНЫХ СВЯЗЕЙ, УПРАВЛЯЕМОЙ СОЕДИНЕНИЯМИ ГАЛЛИЯ

Новиков Р.А.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 47,
e-mail: roman@ioc.ac.ru

Прямая C–H активация инертных $C(sp^3)$ –H связей в углеводородной цепи является очень привлекательной целью в органическом синтезе в течение многих десятилетий, и в настоящее время претерпевает новый мощный виток развития, особенно с использованием радикальных и фотокаталитических подходов. В данном докладе будет представлена новая концепция значительно менее распространенной карбокатионной C–H функционализации инертных алкильных связей, включая многократные процессы, под действием и управлением соединений галлия, оказывающих ключевое влияние на процесс. Использование и подбор WCA анионов позволяет добиваться высокой электрофильности Ga^{3+} -центра, способного эффективно отрывать гидрид-анион даже от алканов. Будет представлен целый ряд различных реализованных процессов на основе этого подхода, первые примеры из которых были опубликованы нами только в 2024 году.



Литература

1. Novikov R.A., Borisov D.D., Denisov D.A., Novikov M.A., Potapov K.V., Tkachev Y.V., Tomilov Y.V., *Nature Commun.*, 2024, 10.1038/s41467-024-51237-5.
2. Borisov D.D., Platonov D.N., Sokolov N.A., Novikov R.A., Tomilov Y.V., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, 10.1002/anie.202410081.
3. Borisov D.D., Novikov R.A., Tomilov Y.V., *Org. Lett.*, 2024, **26**, 1022.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проекты 22-13-00418 и 22-73-10232.

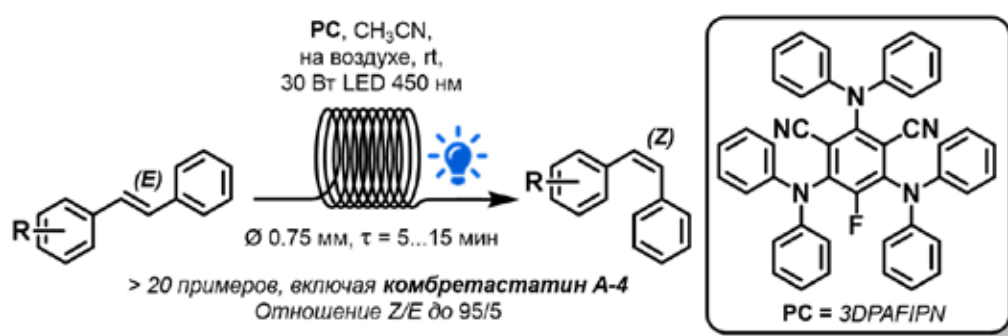
ФОТООРГАНОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ СТИЛЬБЕНОВ В ПРОТОЧНЫХ И РЕЦИРКУЛЯЦИОННЫХ МИКРОРЕАКТОРАХ

Воробьев И.И., Боронин Е.Н., Отвагин В.Ф., [Нючев А.В.](#)

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия,
e-mail: Alex.Nyuchev@ya.ru

Фотохимические реакции – ресурс- и энергосберегающая альтернатива традиционным подходам синтетической органической химии, в частности, металло-комплексному катализу, стехиометрическим превращениям с низкой атомной экономичностью, и реакциям, проходящим при высоких температурах. Однако, сложность масштабирования для фотохимических реакций ограничивает их применение в промышленности. Проточные микрореакторы разрешают проблемы с проникновением света в реакционную смесь и автоматизацией процесса, а также позволяют проводить реакции, неосуществимые в традиционных условиях¹⁻³. Использование рециркуляционного реактора позволяет снизить загрузку фотокатализатора в разы или даже на порядки.

Нами разработана методика изомеризации стильбенов с применением органического фотокатализа в проточных и рециркуляционных проточных микрореакторах, позволяющая снизить время реакции и загрузку катализатора в десятки раз по сравнению с известными методиками.



Квантово-химическими расчётами показано, что изомеризация стильбенов протекает по механизму триплет-триплетного переноса энергии.

Литература

1. Govaerts S., Nyuchev A., Noel T. *Journal of Flow Chemistry*, 2020, **10**, 13.
2. Wan T., Capaldo L., Laudadio G., Nyuchev A.V., Rincón J.A., García-Losada P., Mateos C., Frederick M.O., Nuño M., Noël T. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, **60**, 17893.
3. Nyuchev A.V., Wan T., Cendón B., Sambiagio C., Struijs J.J.C., Ho M., Gulías M., Wang Y., Noël. T. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 2020, **16**, 1305.

Работа осуществлена в НИЛ химии природных соединений и их синтетических аналогов, созданной по ГосЗадаанию при НОЦ «Техноплатформа 2035», проект FSWR-2024-0002.

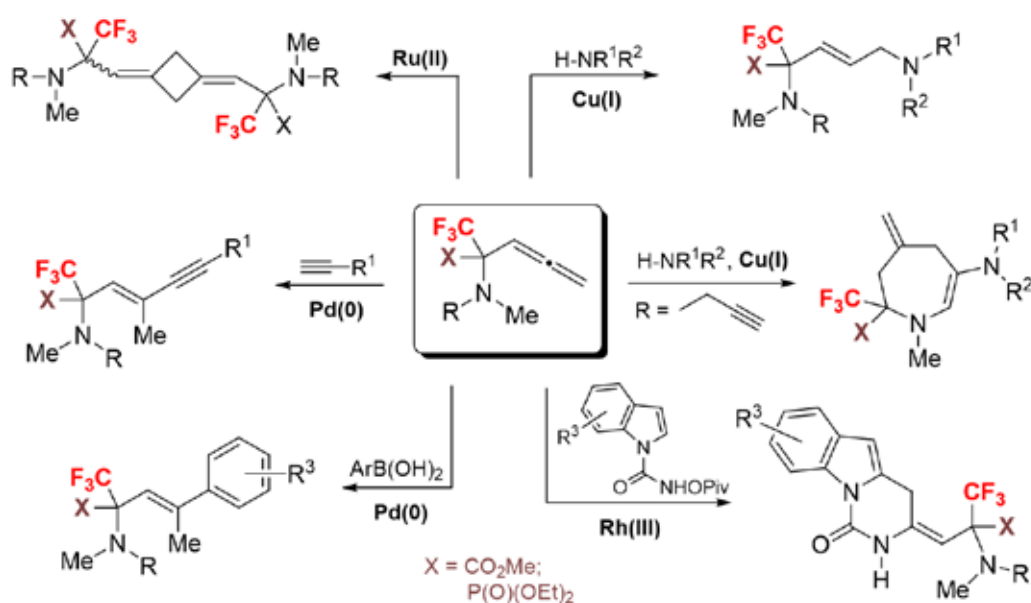


МЕТАЛЛОКАТАЛИЗИРУЕМЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ АЛЛЕНОВ: СИНТЕЗ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ α -АМИНОКИСЛОТ

Осипов С.Н., Воробьева Д.В., Филиппова А.Н.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской Академии Наук,
119334, Москва, ул. Вавилова 28/1,
e-mail: osipov@ineos.ac.ru

Разработаны эффективные методы синтеза разнообразных мультифункциональных производных α -аминокарбоновых и α -аминофосфоновых кислот на основе трансформаций CF_3 -содержащих алленов в условиях гомогенного металлокомплексного катализа¹.



Литература

1. Philippova A.N., Vorobyeva D.V., Monnier F., Osipov S.N., *Org. Biomol. Chem.* 2020, **18**, 3274.
2. Petrov P.P., Vorobyeva D.V., Philippova A.N., Griбанov P.S., Nefedov S.E., Novikov V., Osipov S.N., *J. Organomet. Chem.* 2021, **951**, 121998.
3. Philippova A.N., Vorobyeva D.V., Griбанov P.S., Godovikov I.A., Osipov S.N., *Molecules* 2022, **27**, 5195.
4. Philippova A.N., Vorobyeva D.V., Griбанov P.S., Dolgushin F., Osipov S.N., *Molecules* 2022, **27**, 6898.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 21-13-00328 и РФФИ, проект 20-03-00481.

БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЙ Zr-Al КАТАЛИЗ В ХИМИИ АЛКЕНОВ: КРАСОТА В ДЕТАЛЯХ

Парфенова Л.В.

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, 450075, Уфа, просп. Октября 141,
e-mail: luda_parfenova@ipc-ras.ru

Реакции алкенов с металлоорганическими реагентами, катализируемые солями и комплексами переходных металлов, проходят с высокой конверсией субстрата и селективностью за счет образования активных интермедиатов с металл-С и металл-Н связями, дальнейшая трансформация которых обеспечивает получение широкого спектра низко- и высокомолекулярных продуктов. Аллюминийорганические соединения (АОС) наряду с комплексами переходных металлов (Zr, Ti, Hf, Ni, Co, Fe, V и Ta) заняли прочное место в химии алкенов. Использование подобного рода биметаллических систем позволяет модифицировать алкены в димеры, олигомеры и полимеры, а также продукты гидро-, карбо- и циклометаллирования, содержащие в своем составе реакционно-способную металлоорганическую функцию. Дальнейшее развитие этих методов требует понимания механизмов реакций: как природа АОС, структура катализатора и алкена, природа активатора, условия реакций регулируют конверсию субстрата, хемо- и стереоселективность; какие интермедиаты и каталитически активные центры определяют направления протекания процесса.

В докладе будут представлены результаты исследования механизмов действия каталитических систем на основе η^5 -комплексов Zr и аллюминийорганических соединений в реакциях гидрометаллирования, димеризации и олигомеризации алкенов,¹⁻⁶ показаны направления дальнейшего развития каталитических систем и процессов, реализуемых с их участием.

Литература

1. Parfenova L.V., Bikmeeva A.Kh., Kovyazin P.V., Khalilov L.M. *Molecules*, 2024, **29**, 502.
2. Parfenova L.V., Kovyazin P.V., Bikmeeva A.K., Palatov E.R., Ivchenko P.V., Nifant'ev I.E., Khalilov L.M. *Molecules* 2023, **28**, 2420.
3. Tyumkina, T.V., Islamov, D.N., Kovyazin, P.V., Parfenova, L.V. *Molecular Catalysis*, 2021, **512**, 111768.
4. Islamov D.N., Tyumkina T.V., Parfenova L.V. *Mend. Commun.*, 2023, **33**, 657.
5. Kovyazin P.V., Mukhamadeeva O.V., Parfenova L.V. *Mend. Commun.*, 2024, **34**, 61.
6. Parfenova L.V., Kovyazin P.V., Bikmeeva A.K. Palatov E.R., Ivchenko P.V., Nifant'ev I.E., *Reac. Kinet. Mech. Cat.*, 2024, **137**, 269.

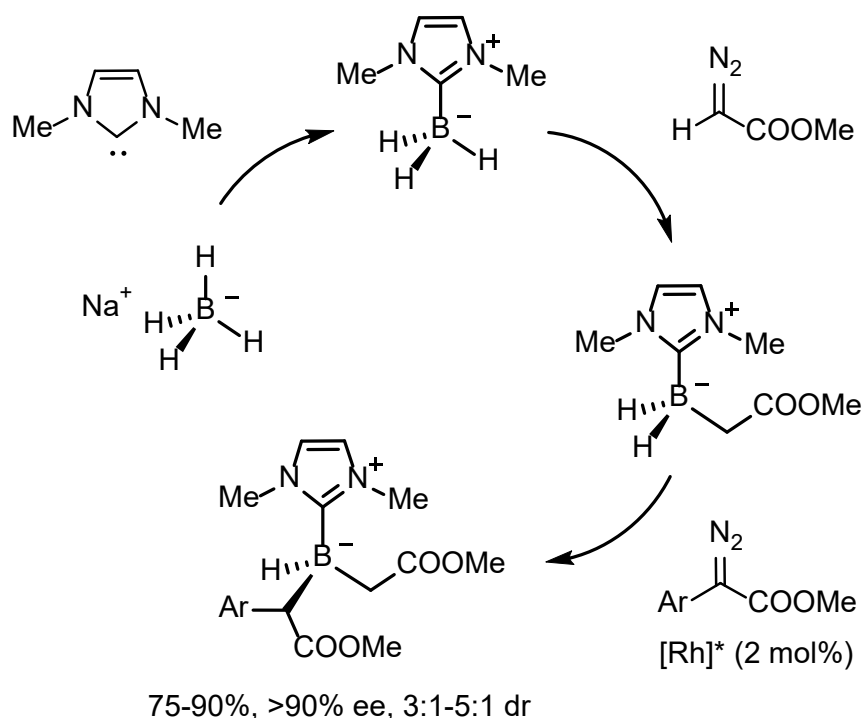


СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ С ХИРАЛЬНЫМ АТОМОМ БОРА

Перекалин Д.С., Анкудинов Н.М., Комарова А.А., Алексеев Н.В.

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской Академии Наук,
119334, Москва, ул. Вавилова 28,
e-mail: dsp@ineos.ac.ru

Соединения с хиральными атомами углерода играют огромную роль в органической химии. В то же время аналогичные соединения с атомом бора до сих пор очень редки, а первые методы их синтеза начали появляться только несколько лет назад.¹ В этом докладе будут представлены результаты нашей работы в этом направлении.²⁻⁴



Литература

1. Abdou-Mohamed A., Aupic C., Fournet C., Parrain J.-L., Chouraqui G., Chuzel O. *Chem. Soc. Rev.* 2023, **52**, 4381.
2. Ankudinov N. M., Chusov D. A., Nelyubina Y. V., Perekalin D. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021, **60**, 18712.
3. Ankudinov N. M., Komarova A. A., Podyacheva E. S., Chusov D. A., Danshina A. A., Perekalin D. S. *Chemrxiv* 2024, doi: 10.26434/chemrxiv-2024-hnqvz
4. Ankudinov N. M., Alexeev N. V., Podyacheva E. S., Chusov D. A., Lyssenko K. A., Perekalin D. S. *Chemrxiv* 2024, doi: 10.26434/chemrxiv-2024-9v7s3

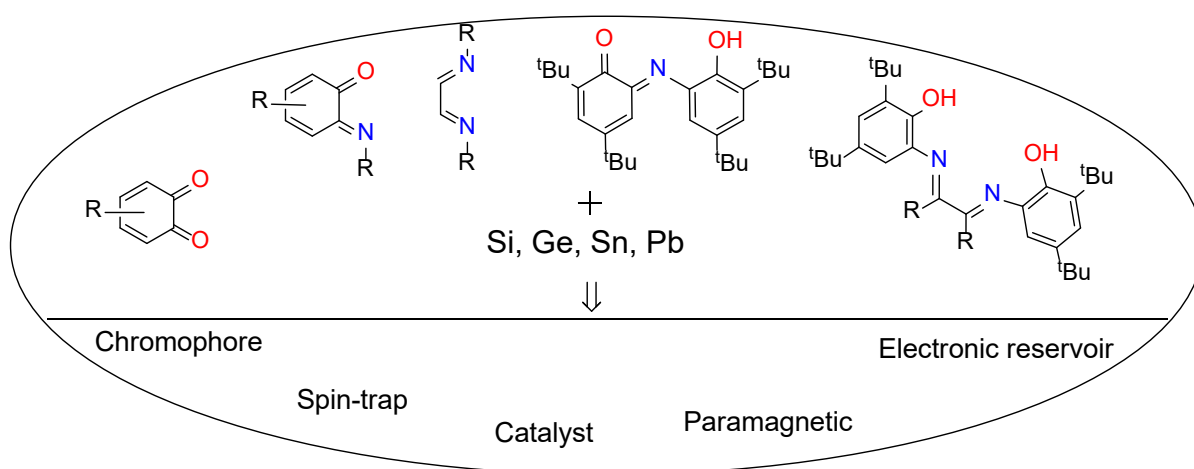
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-13-00345.

ОРГАНИЧЕСКИЕ РЕДОКС-АКТИВНЫЕ ЛИГАНДЫ В ХИМИИ ЭЛЕМЕНТОВ 14-ОЙ ГРУППЫ

Пискунов А.В.

*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской Академии Наук,
603950, Нижний Новгород, ул. Троицкая 49,
e-mail: pial@iomc.ras.ru*

Редокс-активные лиганды являются уникальными объектами исследования благодаря способности обратимо изменять свою степень окисления, находясь в координационной сфере металла¹⁻³. Введение такого типа лигандов в органические производные элементов 14 группы позволяет существенно расширить диапазон окислительно-восстановительных свойств данных соединений⁴.



В докладе рассматриваются вопросы дизайна комплексов, содержащих сочетание редокс-активный лиганд – элемент 14-ой группы для создания донорно-акцепторных хромофоров, стабильных парамагнетиков, магнитно-бистабильных систем, спиновых ловушек, катализаторов органического синтеза и комплексов, способных выступать в качестве электронных резервуаров.

Литература

1. И.В. Ершова, А.В. Пискунов, В.К. Черкасов. *Успехи Химии*. 2020. **88**. 1157.
2. K.I. Pashanova, A.I. Poddel'sky, A.V. Piskunov. *Coordination Chemistry Reviews*. 2022. **459**. 214399.
3. И.В. Ершова, А.В. Пискунов. *Координационная химия*. 2020. **46**. 132.
4. М.Г. Чегерев, А.В. Пискунов. *Координационная химия*. 2018. **44**. 109.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 22-13-00351.



ПЕРСПЕКТИВНЫЕ РЕАКЦИИ КАРБИДА КАЛЬЦИЯ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

Родыгин К.С.,^а Анаников В.П.^{а,б}

^аСанкт-Петербургский государственный университет,
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7-9
e-mail: k.rodygin@spbu.ru

^бИнститут органического синтеза им. Н.Д. Зелинского РАН,
119991, Москва, Ленинский пр-т, 47

Карбид кальция является крупнотоннажным продуктом химической промышленности. Основная часть производимого карбида кальция используется для получения ацетилена, однако, в последнее время карбид кальция нашел свое применение в органическом синтезе как самостоятельный реагент.^[1] Основными направлениями использования карбида кальция являются: 1) некаталитические процессы, включающие в себя реакции нуклеофильного присоединения к тройной связи;^[2] 2) некаталитические процессы, включающие в себя реакции получения гетероциклических соединений;^[3] 3) специально разрабатываемые подходы, позволяющие вводить изотопные метки в состав различных соединений;^[4] 4) получение катализаторов с участием карбида кальция.^[5] Все данные направления будут подробно рассмотрены в сравнении с альтернативным использованием газообразного ацетилена.



Схема 1. Применение карбида кальция в современном органическом синтезе

Литература

- 1 а) K. S. Rodygin, M. S. Ledovskaya, V. V. Voronin, K. A. Lotsman, V. P. Ananikov, *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, 43-52; б) K. S. Rodygin, Y. A. Vikenteva, V. P. Ananikov, *ChemSusChem* **2019**, 12, 1483-1516.
- 2 а) K. A. Lotsman, K. S. Rodygin, I. Skvortsova, A. M. Kutsakaya, M. E. Minyaev, V. P. Ananikov, *Org. Chem. Front.* **2023**, 10, 1022-1033; б) S. A. Metlyaeva, K. S. Rodygin, K. A. Lotsman, D. E. Samoylenko, V. P. Ananikov, *Green Chem.* **2021**, 23, 2487-2495.
- 3 K. S. Rodygin, D. E. Samoylenko, M. M. Seitkalieva, K. A. Lotsman, S. A. Metlyaeva, V. P. Ananikov, *Green Chem.* **2022**, 24, 1132-1140.
- 4 а) Y. Gyrdymova, D. Samoylenko, K. Rodygin, *Chem. Asian J.* **2023**, 18, e202201063; б) M. S. Ledovskaya, V. V. Voronin, K. S. Rodygin, V. P. Ananikov, *Org. Chem. Front.* **2020**, 7, 638-647.
- 5 A. N. Lebedev, K. S. Rodygin, R. M. Mironenko, E. R. Saybulina, V. P. Ananikov, *J. Catal.* **2022**, 407, 281-289.

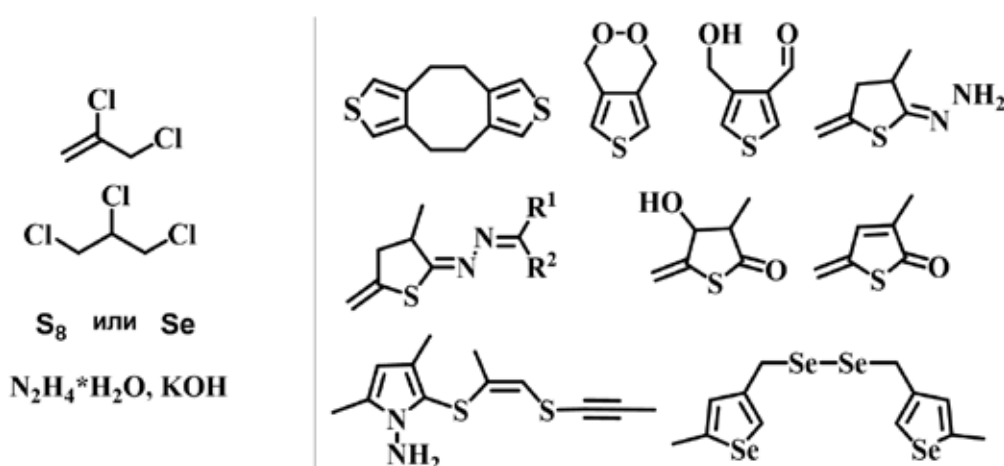
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 21-73-20003.

Розенцвейг И.Б.,^{а,б} Корчевин Н.А.^а

e-mail: i_roz@irioch.irk.ru

⁶Иркутский государственный университет, 664003, Иркутск,
улица Карла Маркса, 1

Продукты



68

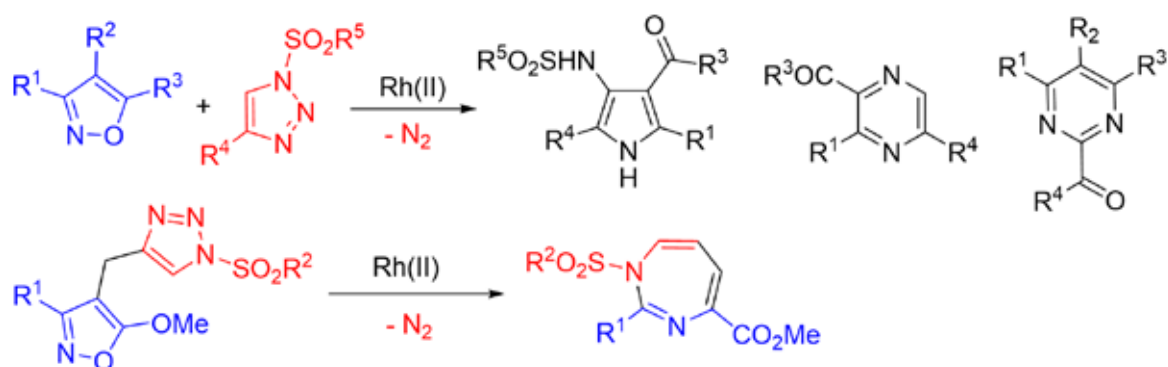


РОДИЙ-КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ РЕАКЦИИ ИЗОКСАЗОЛОВ С 1-СУЛЬФОНИЛ-1,2,3-ТРИАЗОЛАМИ

Ростовский Н.В., Стрельникова Ю.О., Тюфтяков Н.Ю., Титов Г.Д.

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии
198504, Россия, Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский пр., 26
e-mail: n.rostovskiy@spbu.ru

Катализируемые родием(II) реакции *N*-сульфонил-1,2,3-триазолов, протекающие через реакционноспособные родиевые азавинилкарбены и впервые описанные в 2008 году Геворгяном и Фокиным,¹ в данный момент являются активно развивающейся областью органического синтеза.² Нами было показано, что межмолекулярные Rh(II)-катализируемые реакции 1-сульфонил-1,2,3-триазолов с изоксазолами в зависимости от структуры изоксазольного компонента и условий реакции позволяют эффективно синтезировать ароматические пяти- и шестичленные азгетероциклы: 3-аминопирролы и пиазины,³ а также 2-ароилпиримидины.⁴ Внутримолекулярная реакция открывает доступ к семичленным гетероциклам – 1H-1,3-дiazепинам.⁵



Литература

1. Horneff T., Chuprakov S., Chernyak N., Gevorgyan V., Fokin V.V. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, **130**, 14972.
2. Akter M., Rupa K., Anbarasan P. *Chem. Rev.* 2022, **122**, 13108.
3. Rostovskii N.V., Ruvinskaya J.O., Novikov M.S., Khlebnikov A.F., Smetanin I.A., Agafonova A.V. *J. Org. Chem.* 2017, **82**, 256.
4. Tiuftiakov N.Yu., Strelnikova J.O., Filippov I.P., Khaidarov A.R., Khlebnikov A.F., Bunev A.S., Novikov M.S., Rostovskii N.V. *Org. Lett.* 2021, **23**, 6998.
5. Titov G.D., Bunev A.S., Urusova S.V., Novikov M.S., Khlebnikov A.F., Rostovskii N.V. *Org. Lett.* 2024, 10.1021/acs.orglett.4c02588

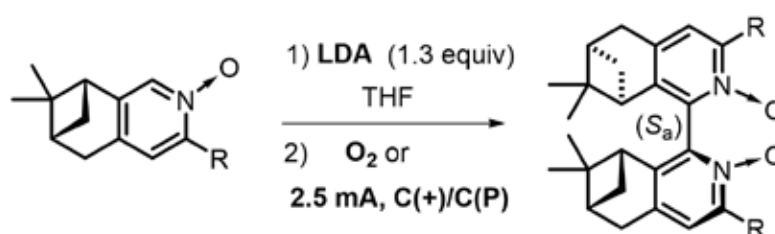
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 22-73-10184, с использование оборудования ресурсных центров СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Криогенный отдел» и «Рентгенодифракционные методы исследования».

НОВЫЕ АКСИАЛЬНО-ХИРАЛЬНЫЕ БИПИРИДИН N,N' -ДИОКСИДЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В АСИМЕТРИЧЕСКОМ КАТАЛИЗЕ

Рубцов А.Е.

Пермский национальный исследовательский университет,
614068, Пермь, ул. Букирева д.15,
e-mail: rubtsov@psu.ru

Комплексы хиральных бипиридинов с переходными металлами обладают множеством полезных свойств, включающие каталитические асимметрические превращения. Кроме того, родственные бипиридиновые N -оксиды оказали значительное влияние на энантиоселективный Льюис-основный катализ. Несмотря на эти успехи, синтез и применение аксиально-хиральных производных бипиридина не достигли значимого уровня, что отчасти связано с отсутствием хороших методов стереоселективного сочетания пиридинов¹.



В докладе будет представлен мягкий метод сочетания двух хиральных пиридин- N -оксидных единиц, где центральная хиральность терпенового фрагмента эффективно контролирует образование хиральной оси². Синтезированные бипиридиндиоксиды могут быть восстановлены до соответствующих хиральных бипиридинов с полным сохранением аксиальной хиральности³. Будет представлено несколько примеров применения как бис- N -оксидов, так и бипиридинов в асимметрическом синтезе⁴⁻⁶.

Литература

1. Rubtsov A.E., Malkov A.V., *Synthesis (Germany)*, 2021, **53**, 2559.
2. Fukazawa Y., Vaganov V.Y., Shipilovskikh S.A., Rubtsov A.E., Malkov A.V., *Organic Letters*, 2019, **21**, 4798.
3. Fukazawa Y., Rubtsov A.E., Malkov A.V., *European Journal of Organic Chemistry*, 2020, 3317.
4. O'Hara P.S., Incerti-Pradillos C.A., Kabeshov M.A., Shipilovskikh S.A., Rubtsov A.E., Elsegood M.R.J., Malkov A.V., *Chemistry - A European Journal*, 2015, **21**, 4551.
5. Vaganov V.Y., Fukazawa Y., Kondratyev N.S., Shipilovskikh S.A., Wheeler S.E., Rubtsov A.E., Malkov A.V., *Advanced Synthesis and Catalysis*, 2020, **362**, 5467.
6. Fukazawa Y., Vaganov V.Y., Burykina J.V., Fakhrutdinov A.N., Safiullin R.I., Plasser F., Rubtsov A.E., Ananikov V.P., Malkov A.V., *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2024, **366**, 121-133.



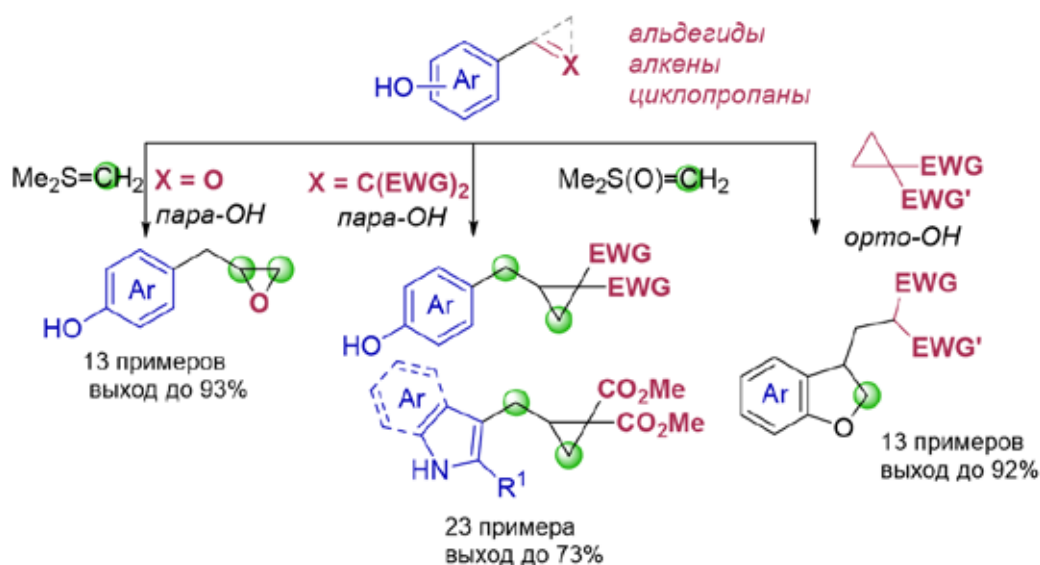
НОВЫЕ РЕАКЦИИ ИЛИДОВ КОРИ

Трушков И.И.,^а Иванова О.А.,^б Шорохов В.В.,^б Учускин М.Г.^в^аИнститут органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект, 47

e-mail: trush@ioc.ac.ru

^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет,
119991, Москва, Ленинские горы, 1-3^вПермский государственный университет, 614990, Пермь, ул. Букирева, 15

В 1960-х гг. в практику органического синтеза были введены метилиды диметилсульфония и диметисульфоксония как реагенты для превращения альдегидов, иминов, алкенов в оксираны, азиридины и циклопропаны соответственно. Эти илиды (илиды Кори) до сих пор находят все новые и новые области применения в органическом синтезе, обеспечивая не только введение метиленовых фрагментов, но и направленное усложнение молекулярного скелета. В последние годы нами разработано несколько «прерванных» реакций Кори-Чайковского, основанных на использовании 2- и 4-гидроксибензальдегидов, продуктов их конденсации Кневенагеля и соответствующих донорно-акцепторных циклопропанов (примеров на схеме). Также мы осуществили ряд «расширенных» реакций Кори-Чайковского, в которых трехчленный цикл является не конечным продуктом, а интермедиатом в синтезе более сложных молекул^{1,2}



Литература

1. Fadeev A.A., Makarov A.S., Ivanova O.A., Uchuskin M.G., Trushkov I.V. *Org. Chem. Front.*, 2022, **9**, 737.
2. Shcherbakov R.O., Myasnikov D.A., Trushkov I.V., Uchuskin M.G. *J. Org. Chem.*, 2023, **88**, 8227.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 21-73-00295.



МУЛЬТИТАРГЕТНЫЕ СВОЙСТВА ПИПЕРАЗИНОВ В БОРЬБЕ С БОЛЕЗНЬЮ АЛЬЦГЕЙМЕРА

Унанян Л.С., Камарян В.С.

*Российско-Армянский (Славянский) Университет,
лаборатория структурной биоинформатики.
e-mail: lernik.hunanyan@rau.am*

В современной фармацевтической химии имеются ряд биоактивных соединений, проявляющие синаптопротекторные свойства, приводящие к модуляции ключевых мишеней задействованные в патогенезе Болезни Альцгеймера (БА). На данный момент в терапии БА используются ряд препаратов одобренные FDA и по классификации, соответствующие малым молекулам. Несмотря на это, эффективность этих препаратов невысока, что связано с выявленными побочными эффектами (в частности гепатотоксичностью), проявляющиеся в процессе лечения. Это дает повод продолжать поиски новых низкомолекулярных биоактивных соединений для терапии БА.

Не так давно было показано, что некоторые дизамененные пиперазины могут стать потенциальными терапевтическими агентами¹, приводящие к положительной модуляции каналов TRPC6, задействованные в гомеостазе Ca^{2+} в нейронах, нарушение которого приводит к патологии БА. Показано также, что некоторые пиперазины имеют стабилизирующие свойства фибриллярного и глобулярного актина, что является одним из ключевых факторов БА². С другой стороны, ряд пиперазинов проявляют антихолинэстеразную активность в качестве холиномиметиков³.

В данной работе представлены результаты *in silico* исследований ряда дизамененных пиперазинов в качестве мультитаргетных агентов, проявляющие модулирующие свойства на некоторые ключевые мишени, задействованные в патогенезе БА. Наши результаты свидетельствуют, что заранее отобранный нами ряд дизамененных пиперазинов, на основе виртуального скрининга, могут стать ингибиторами ацетилхолин и бутирилхолинэстераз, при этом проявлять положительную модуляцию на TRPC6.

Литература

1. Popugayeva E. et al. Derivatives of piperazines as potential therapeutic agents for Alzheimer's disease //Molecular pharmacology. – 2019. – Т. 95. – №. 4. – С. 337-348.
2. Zernov N. et al. Piperazine Derivative Stabilizes Actin Filaments in Primary Fibroblasts and Binds G-Actin In Silico //Current Issues in Molecular Biology. – 2022. – Т. 44. – №. 11. – С. 5191-5208.
3. Karayutğ M. O. et al. Piperazine derivatives with potent drug moiety as efficient acetylcholinesterase, butyrylcholinesterase, and glutathione S-transferase inhibitors //Journal of Biochemical and Molecular Toxicology. – 2023. – Т. 37. – №. 2. – С. e23259.

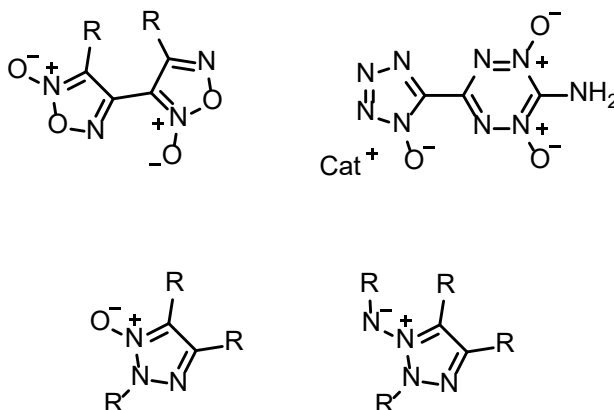


НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СБОРКЕ ПОЛИАЗОТНЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

Ферштат Л.Л.

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 47,
e-mail: fershtat@ioc.ac.ru*

В настоящем докладе будут представлены последние достижения нашей научной группы по разработке новых методов синтеза полиазотных гетероциклических структур различного назначения. В последние годы нам удалось создать перспективные синтетические стратегии сборки самых разнообразных гетероциклических систем, к числу которых относятся 1,2,5-оксадиазол-2-оксиды (фуроксаны), 1,2,3-триазол-1-оксиды, тетразолы и тетразинди-*N*-оксиды. Практически значимые свойства синтезированных гетероциклических ансамблей также будут представлены в докладе.



Литература

1. Titenkova K., Shuvaev A.D., Teslenko F.E., Zhilin E.S., Fershtat L.L. *Green Chem.*, 2023, **25**, 6686.
2. Muravyev N.V., Fershtat L.L., Zhang Q. *Chem. Eng. J.*, 2024, **486**, 150410.
3. Epishina M.A., Kulikov A.S., Ananyev I.V., Anisimov A.A., Monogarov K.A., Fershtat L.L. *Dalton Trans.*, 2023, **52**, 7673.
4. Larin A.A., Degtyarev D.D., Ananyev I.V., Pivkina A.N., Fershtat L.L. *Chem. Eng. J.*, 2023, **470**, 144144

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-43-00090.



ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПОЛИМЕРЫ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Хаширова С.Ю., Слонов А.Л., Жанситов А.А., Хаширов А.А.,
Мусов И.В., Шахмурзова К.Т., Курданова Ж.И.

*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,
360004, Нальчик, Чернышевского, 173,
e-mail: new_kompozit@mail.ru*

Рассматривая современное состояние полимерной науки, мы должны отметить не только быстрый темп ее развития, выражающийся как в количественных характеристиках и качественном обогащении новыми структурами, так и стремительным вовлечением полимерных материалов в новые методы переработки, такие как 3D и 4D печать, а также гибридные варианты, сочетающие несколько технологий.

В докладе представлены результаты исследования, посвященного направленному синтезу полимеров и разработке композиционных материалов для новых технологий переработки с фокусировкой на высокотермостойкие термопластичные материалы, которые по совокупности свойств являются приоритетными для применения в высокотехнологичных отраслях промышленности.

Каждый новый метод переработки предъявляет особые требования к структуре и свойствам полимерных материалов. Рассмотрены новые подходы к синтезу и комплексные требования к полимерам и композитам для применения в различных методах аддитивных технологий, показаны фундаментальные проблемы и перспективы развития каждого метода.

Особое внимание уделено проблемам вовлечения полимерных материалов в новые технологии 3D, 4D печати. Приведены способы решения этих проблем и новые подходы к синтезу и модификации полимеров для их адаптации к аддитивным технологиям.

Кроме того, представлено новое направление технологии переработки высокотемпературных термопластичных порошков, сочетающие порошковое литье под давлением (PIM) и 3D печать.

Показаны перспективные области применения напечатанных изделий из полимеров и композитов для различных отраслей промышленности и медицины.

Часть работ выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 23-69-10001

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ДЕТЕКТИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ И ВЛИЯНИЕ ИХ РАЗМЕРА НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Хризанфоров М.Н.

ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН,
420088, Казань, Арбузова 8
e-mail: khrizanforov@gmail.com

В современном наногетерогенном катализе контроль размера наночастиц (НЧ) имеет критическое значение для оптимизации их каталитических свойств. Использование микроскопии, такой как ПЭМ или СЭМ, не позволяет обнаруживать наночастицы *in situ* в жидкой фазе, что ограничивает их применение для обнаружения НЧ, присутствующих в матрицах окружающей среды, в режиме реального времени. Метод динамического светорассеяния света обеспечивает мощный метод определения размеров в жидких растворах *in situ*, однако измеряет общий сигнал от всей массы НЧ, что делает его очень чувствительным к присутствию крупных частиц.

Данный доклад посвящен исследованию методов электрохимической оценки размеров НЧ и их влияния на катализ. В частности, рассматривается использование техники «*nano-impact*» (Рис. 1) для детектирования размеров НЧ через фарадеевский перенос заряда при их столкновении с электродом. Это позволяет получать количественную информацию о размере, концентрации и агрегации наночастиц. В работе также рассмотрено влияние размера наночастиц на электрокаталитическое поведение наночастиц, инкапсулированных в силикатную матрицу.

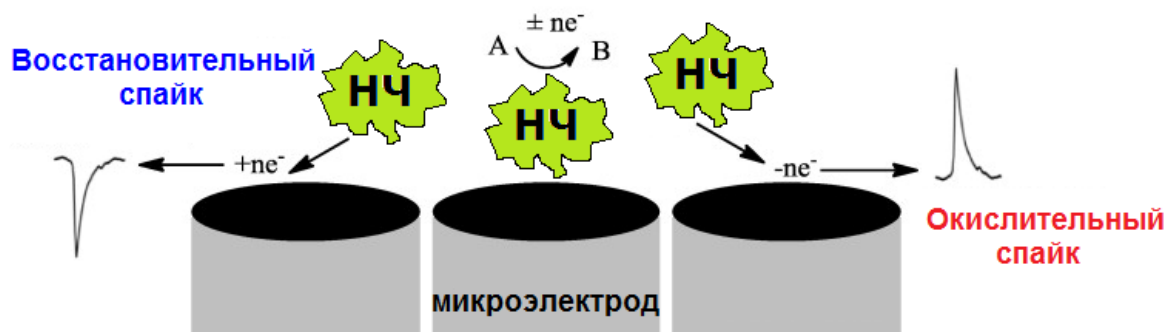


Рисунок 1. Принцип работы метода «*nano-impact*»

В работе подчеркивается важность комплексного подхода к оценке размеров НЧ и их каталитической активности, что открывает новые возможности для их применения в промышленности и экологическом мониторинге.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-73-10203.



Pd/C КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ N-ДОПИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ОТХОДОВ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Чернышева Д.В., Кутырев В.В., Чернышев В.М.

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова,
346428, Новочеркасск, Просвещения 132,
e-mail: da.chernysheva@mail.ru*

Растительная биомасса непищевого назначения рассматривается в качестве перспективного химического сырья в рамках концепции низкоуглеродной экономики. Однако в процессах каталитической дегидратации углеводов растительной биомассы с получением производных фурана, в качестве отходов образуются малорастворимые фурансодержащие полимерные соединения сложного строения, т.н. гумины¹. В зависимости от условий переработки углеводов выход гуминов может достигать 40 %¹, что в условиях крупнотоннажных производств может представлять серьезную проблему, связанную с их утилизацией. Одним из перспективных направлений утилизации гуминов может стать их переработка в продукты с высокой добавленной стоимостью, например, в углеродные материалы (УМ)². Новые УМ на основе гуминов исследовались в качестве электродных материалов суперконденсаторов, где показали высокие емкостные характеристики². Однако возможность применения УМ, получаемых из гуминов, в качестве носителей катализаторов до сих пор не изучалась. Нами впервые исследована возможность применения N-допированных УМ на основе гуминов в качестве углеродной подложки для наночастиц палладия в гетерогенных Pd/C катализаторах реакций органического синтеза.

В докладе обсуждаются способы получения N-допированных УМ путем варьирования режимов термохимической конверсии продукта поликонденсации гуминов (отходов синтеза 5-гидроксиметилфурфурола) и меламин, а также способы получения Pd/C катализаторов на основе полученных УМ. Проанализировано влияние условий получения УМ на микроструктуру и характер встраивания азота в углеродный каркас, а также влияние этих параметров на каталитическую активность азот-допированных Pd/C материалов в реакции Сузуки-Мияуры.

Литература

1. Kashparova V.P., Chernysheva D.V., Klushin V.A., Andreeva V.E., Kravchenko O.A., Smirnova N.V., *Russ. Chem. Rev.* 2021. **90** (6), P.750-784 [Успехи химии. 2021. 90 (6). 750-784].
2. Chernysheva D., Sidash E., Konstantinov M., Klushin V., Tokarev D., Andreeva V., Kolesnikov E., Kaichev V., Smirnova N., Ananikov V., *ChemSusChem*. 2023. **16**. P.e202202065.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-23-00399.



ПОИСК ХИМИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ И НОВЫЕ ПОДХОДЫ К РЕИНЖИНИРИНГУ

Чусов Д.А., Афанасьев О.И.

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), 119334, Россия, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1.,
e-mail: Denis.chusov@gmail.com*

Поиск химической информации требует специальных подходов и отдельных баз данных. В данной работе обсуждаются варианты поиска экспериментальных свойств по структуре молекулы, а также решения обратной задачи – поиска структуры вещества по экспериментальным спектрам.





НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СЕЛЕКТИВНОМУ СИНТЕЗУ С(3)-АРИЛ/АЛКИЛ ПРОИЗВОДНЫХ ФУРАНОВЫХ АЛЬДЕГИДОВ И КИСЛОТ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНОГО КАТАЛИЗА

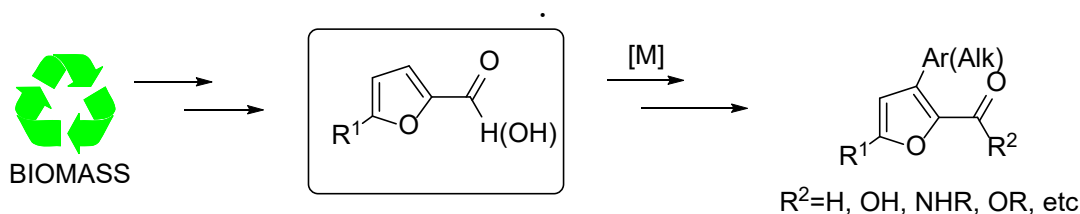
Шепеленко К.Е., Чернышев В.М

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова,
346428, г. Новочеркасск, Просвещения 132.

e-mail: kon1990@bk.ru

Фурановые альдегиды и кислоты, получаемые из углеводов растительной биомассы, в том числе из отходов сельского хозяйства является перспективной заменой ископаемому углеводородному сырью¹. Такие соединения, называемые так же фурановые соединения платформы, могут использоваться для создания новых полимеров, как реагенты для органического синтеза². Большинство подходов к функционализации этих соединений платформ основаны либо на реакциях по функциональным группам либо на реакциях по положению 5 фуранового цикла. Функционализация малореакционноспособных положений 3 и 4 находятся изучены в меньшей степени и часто сопряжены с побочными реакциями³.

В докладе рассмотрены новые подходы к синтезу С(3)-функционализированных альдегидов и кислот фуранового ряда в условиях металлокомплексного катализа. Будут обсуждены механизмы и ключевые особенности протекания реакций С(3)-Н функционализации фурановых производных.



Литература

1. V. M. Chernyshev, O. A. Kravchenko, V. P. Ananikov, *Russ. Chem. Rev.*, **2017**, 86, (5), 357-387.
Kashparova V. P.; Chernysheva D. V.; Klushin V. A.; Andreeva V. E.; Kravchenko O. A.; Smirnova N. V. *Russ. Chem. Rev.* 2021, **90**, 750.
2. Karlinskii B. Y.; Ananikov V. P. *ChemSusChem* 2021, **14**, 558.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 24-43-00081.

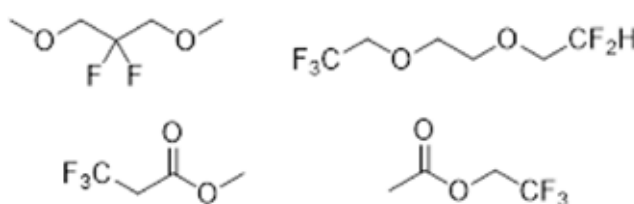


РАЗРАБОТКА ФТОРИРОВАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ДЛЯ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ LI-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Шматова О.И., Хизбуллин А.А., Петровичев А.В., Кутовая И.В., Федотов С.С.

Сколковский институт науки и технологий, 121205, Москва, территория инновационного центра
«Сколково», Большой бульвар, 30 стр. 1,
e-mail: o.shmatova@skoltech.ru

Фторированные соединения, благодаря высокой энергии диссоциации связи C-F, обладают исключительной стабильностью, что делает их идеальными компонентами для высоковольтных электролитов литий-ионных аккумуляторов^{1,2}.



Мы разработали новые электролитные системы на основе фторированных простых и сложных эфиров, которые демонстрируют превосходную стабильность и позволяют достичь рабочего напряжения до 4,5 В в течение сотен циклов (Рис. 1).

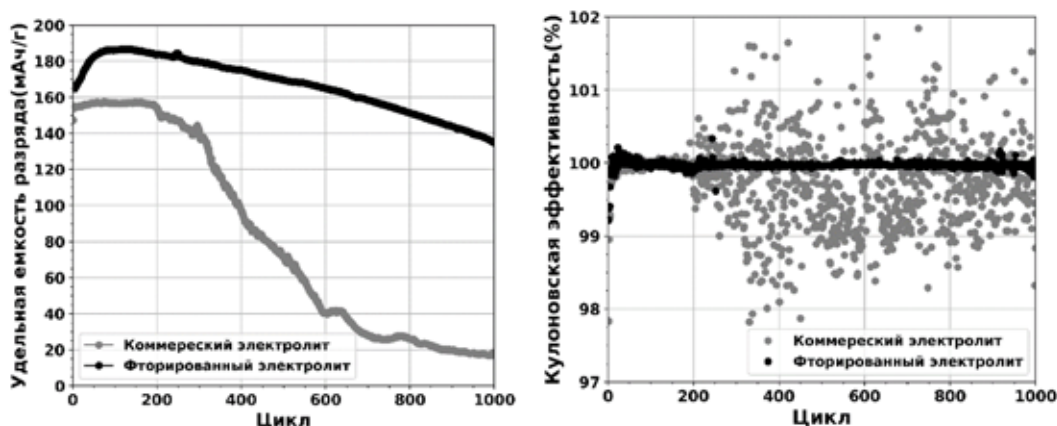


Рисунок 1. Сравнение электрохимических характеристик электрохимических ячеек Графит||NMC811 с коммерческим карбонатным электролитом и с разработанным фторированным электролитом (до 4,5 В), 1000 циклов, скорость 1С: а) – Удельная емкость/цикл; б) – Кулоновская эффективность/цикл.

Литература

1. Fan X., Wang Ch. *Chem. Soc. Rev.*, 2021, **50**, 10486.
2. von Aspern N., Röschenhaler G.-V., Winter M., Cekic-Laskovic I. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, **58**, 15978.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-23-00343.

ПРОИЗВОДНЫЕ ТЕРПЕНОВ В КАЧЕСТВЕ ПРОТИВОВИРУСНЫХ АГЕНТОВ ШИРОКОГО СПЕКТРА ДЕЙСТВИЯ

**Яровая О.И.,^а Соколова А.С.,^а Ковалева К.С.,^а Щербаков Д.Н.^а,
Штро А.А.^б, Борисевич С.С.^в, Салахутдинов Н.Ф.^а**

^аНИОХ СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, д. 9,
e-mail: tsypyshev@nioch.nsc.ru

^бФГБУ «НИИ гриппа им. А.А. Смородинцева» Минздрава России, 197376, г. Санкт-Петербург, ул.
Профессора Попова, д. 15/17

^вУФИХ УФИЦ РАН, 450054, Российская Федерация, г. Уфа, пр. Октября, д. 71

Инфекционные заболевания представляют собой одну из основных проблем здравоохранения и, как следствие, приносят большой ущерб для национальной экономики и мировой экономики в целом.¹ Поиск новых противовирусных агентов является одним из приоритетных направлений исследований в современной медицинской химии.

Нашим коллективом исследователей разработан новый класс противовирусных агентов на основе доступных монотерпенов, который можно отнести к катионным амфифильным веществам. Описанные нами соединения проявляют широкий спектр противовирусной активности. Так, нами обнаружены агенты, активные в отношении филовирусов Эбола и Марбург, ортопоксвирусов, широкого спектра вирусов гриппа, включая эпидемиологически опасные штаммы H1N1 и птичий грипп, вирусов Хантаан и Конго-крымских вирусов, вызывающих геморрагические лихорадки; респираторно-синцитиального вируса и вирусов герпеса. Для соединений-лидеров предположены механизмы действия с использованием современных методов молекулярной биологии и вирусологии.

Литература

1. Yarovaya O.I., Salakhutdinov N.F. *Russian Chemical Reviews* 2021, **90**, 488.
2. Sokolova A.S., Yarovaya O.I., et al., *ArchPharm*, 2024, **357**, 3, 2300549
3. Sokolova A.S., Baev D.S., et al., *Eur. J. Med. Chem.*, 2024, **275**, 5, 116596
4. Sokolova A.S., Kovaleva K.S., et al., *ChemMedChem*, 2022, **17**, 12, e202100771
5. Sokolova A.S., Kovaleva K.S., et al., *ArchPharm*, 2021, **354**, 6, 2100038.
6. Yarovaya O.I., Filimonov A.S., et al., *Viruses* 2024, **16**, 2, 215
7. Oreshko V.V., Kovaleva K.S., et al., *Molecules* 2022, **27**, 15, 4761
8. Borisevich S.S., Zarubaev V.V., et al., *Viruses* 2023, **15**, 4, 902



УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

ИХ

НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ БИБЛИОТЕКИ ОЛИГОАРАБИНОФУРАНОЗИДОВ *MYCOBACTERIUM* *TUBERCULOSIS*

Абронина П.И., Малышева Н.Н., Новиков Д.С., Карпенко М.Ю.,
Панова М.В., Зинин А.И., Кононов Л.О.

Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского Российской академии наук
119991, Россия, г. Москва, Ленинский просп., 47,
e-mail: polina-abronina@yandex.ru

Осуществлен направленный синтез библиотеки олигоарабинофуранозидов, содержащих $\alpha(1\rightarrow5)$, $\alpha(1\rightarrow3)$ и $\beta(1\rightarrow2)$ гликозидные связи в виде 4-(ω -азидоалкокси)фенил-гликозидов, родственных фрагментам клеточной стенки микобактерий.

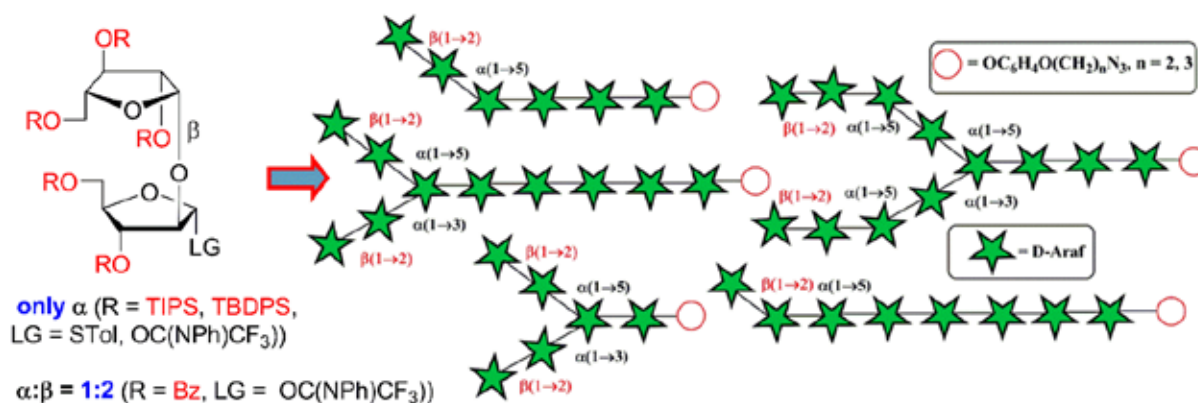


Рисунок 1.

Ключевой стадией синтеза является стереоселективное образование 1,2-транс-(α)-гликозидной связи в отсутствие соучаствующей ацильной группы при О-2 в молекуле β -связанного дисахаридного гликозил-донора. В ходе исследований было обнаружено, что использование дисахаридных гликозил-доноров Ara- β -(1 $\rightarrow$ 2)-Ara, содержащих объемные *силльные* группы приводит исключительно к α -гликозидам. Напротив, при гликозилировании дисахаридными гликозил-донорами Ara- β -(1 $\rightarrow$ 2)-Ara с бензоильными заместителями¹, стереоконтроль 1,2-транс-арабинофуранозилирования отсутствует.

Литература

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

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 21-73-20164.

НОВЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ В ТИАЗОЛО[3,2-А]ПИРИМИДИНОВОМ РЯДУ

Агарков А.С.¹, Нефедова А.А.¹, Габитова Э.Р.², Кожихов А.А.¹, Мингажетдинова Д.О.², Французова Л.В.¹, Лодочникова О.А.¹, Овсянников А.С.¹, Волошина А.Д.¹, Литвинов И.А.¹, Соловьева С.Е.¹, Антипин И.С.²

¹ Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова,
ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия
420088, Россия, г. Казань ул. Академика Арбузова, д. 8

² Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008, Россия,
Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18.
e-mail: artem.agarkov.95.chem@mail.ru

В последние годы наблюдается растущий интерес в современной супрамолекулярной и органической химии к поиску технологически простых и экономически эффективных подходов к разделению хиральных соединений, обладающих потенциальной биологической активностью. Целью данной работы является разработка и оптимизация методов синтеза рацемических 2-замещенных производных тиазоло[3,2-а]пиримидина, а также ранее недоступных гетероциклических производных на их основе (триазоло[4,3-а]пиримидинов, 3,5-диарил-2,3-дигидротиазоло[3,2-а]пиримидинов, имидазо[2,1-б]тиазолов). В работе внимание также уделено на создании иерархического подхода для настройки супрамолекулярных синтонов с целью реализации хиральной дискриминации в кристаллической фазе [1-5].

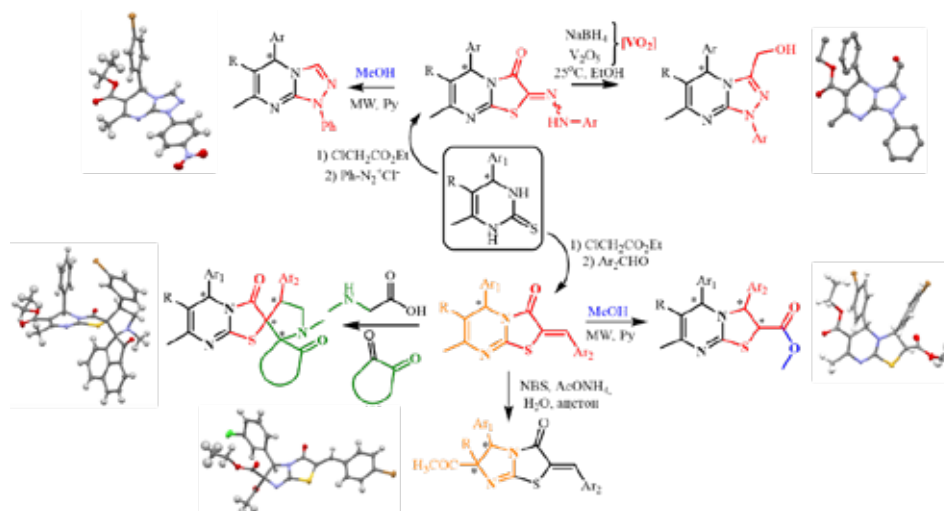


Рисунок 1. Перегруппировки в тиазоло[3,2-а]пиримидиновом ряду

Литература

1. Agarkov A.S. et al. Russ. J. Org. Chem., 2023, 59(3), 337-364
2. Lashmanova E.A. et al. Chem. Heterocycl. Compd., 2019 55(12), 1217-1221
3. Agarkov A.S. et al. Molecules, 2022, 27(22), 7747
4. Agarkov A.S. et al. Int. J. Mol. Sci., 2023, 24(3), 2084
5. Agarkov A.S. et al. Dokl. Chem., 2022, 505(2), 177-183

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

ПРОТОТИП РОБОТА ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ СИНТЕЗОВ

Адыгамов М.Ш., Фатыхова А.А., Серов Н.Ю., Григорьев В.А.,
Голубь А.О., Столетов П.А., Гимадиев Т.Р.

*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова,
420008, Казань, Кремлевская 18,
e-mail: MuSAdygamov@kpfu.ru*

До недавнего времени автоматизация химического синтеза ограничивалась внедрением однотипных химических реакций в промышленные процессы и синтезом пептидов, олигонуклеотидов и углеводов в биохимических лабораториях. Автоматизация процессов общего химического синтеза представляет большой интерес вследствие безопасности (при работе с опасными и вредными веществами), эффективности (при проведении большой серии синтезов) и воспроизводимости (вследствие алгоритмизации процесса) для исследовательских и промышленных лабораторий.

Настоящая работа посвящена программированию роботизированной системы проведения химических синтезов, сделанной на базе автоматизированной системы для ПЦР тестов от компании SmartLifeCare. Было разработано программное обеспечение на языке Python для проведения серии параллельных синтезов при заданных условиях. Данное программное обеспечение содержит абстракции высокого уровня и позволяет роботу оперировать химическими объектами, готовить растворы нужной концентрации или оповещать о нехватке ресурсов для проведения того или иного процесса.

В дальнейшем планируется внедрить алгоритмы искусственного интеллекта по генерации молекул с заданными свойствами¹, поиску новых типов реакций², предсказанию путей синтеза заданных соединений для создания полностью автономной системы планирования и проведения химических синтезов.

Литература

1. Kondratyev, V., Dryzhakov, M., Gimadiev, T. et al. Generative model based on junction tree variational autoencoder for HOMO value prediction and molecular optimization. J Cheminform 15, 11 (2023).
2. Bort, W., Baskin, I.I., Gimadiev, T. et al. Discovery of novel chemical reactions by deep generative recurrent neural network. Sci Rep 11, 3178 (2021).

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности FZSM-2024-0002.

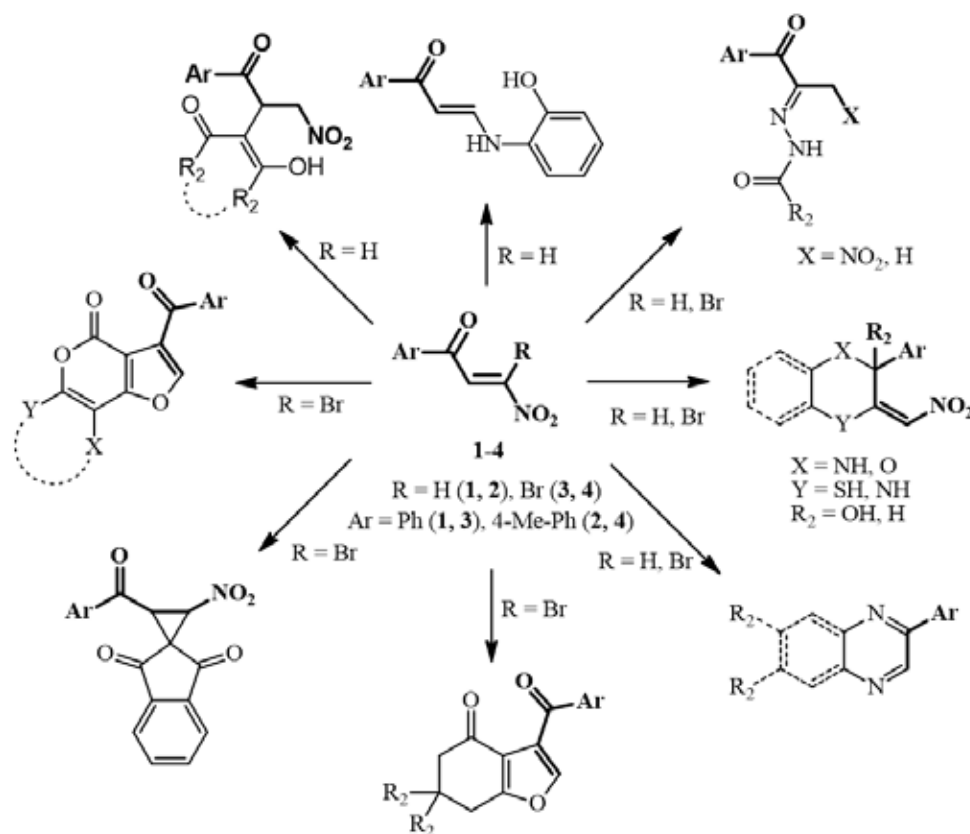
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НИТРО- И ГЕМ-БРОМНИТРОПРОПЕНОНОВ С НУКЛЕОФИЛАМИ

Адюков И.С., Пелипко В.В., Макаренко С.В.

Российский государственный педагогический университет имени А. И. Герцена
191186, Россия, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48
e-mail: kohrgpu@yandex.ru

Нитро- и гем-бромнитропропеноны – высокоактивные представители класса сопряженных нитроалкенов, хорошо зарекомендовавшие себя в реакциях с нуклеофильными реагентами [1, 2]. Сочетание в их структуре кратной С=С связи, нитрогруппы, аромильной функции и атома галогена делает их перспективными субстратами для конструирования карбо- и гетероциклических структур.

Нами изучено взаимодействие арил-3-нитро- и 3-бром-3-нитропроп-2-ен-1-онов **1-4** с представителями циклических СН-кислот, полиазотистыми нуклеофилами, ароматическими и алифатическими бинуклеофилами.



Показано, что арил-3-нитро- и 3-бром-3-нитропроп-2-ен-1-оны **1-4** при взаимодействии с выбранными нуклеофильными реагентами образуют аддукты Михаэля, которые в условиях реакции трансформируются в карбо- и гетероциклические структуры.

Список литературы

1. Рыбинская М.И., Рыбин Л.В., Несмеянов А.Н. // Изв. АН. СССР. 1963. № 5. С. 899.
2. Садиков К.Д., Литовченко К.М., Макаренко С.В., Берестовицкая В.М. // ЖОрХ. 2004. Т. 40. № 8. С. 1266.

КОНСТРУИРОВАНИЕ НОВЫХ СВЯЗЕЙ C(sp²)–ГЕТЕРОАТОМ ПУТЕМ ПРЯМОГО КРОСС-ДЕГИДРОГЕНАТИВНОГО СОЧЕТАНИЯ АЗАГЕТЕРОЦИКЛОВ

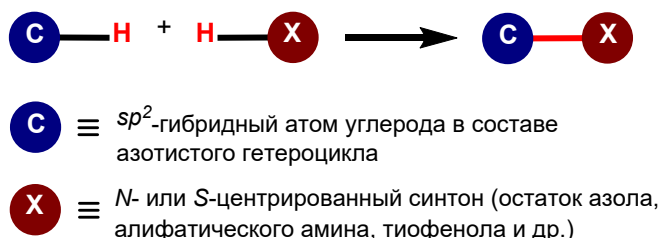
Акулов А.А.,^а Вараксин М.В.,^{а,б} Чарушин В.Н.,^{а,б} Чупахин О.Н.^{а,б}

^аУральский федеральный университет, 620002, Екатеринбург, Мира 19
e-mail: a.a.akulov@urfu.ru

^бИнститут органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
620990, Екатеринбург, С. Ковалевской 22

Азагетероциклические соединения являются одним из важнейших классов органических молекул, играющих ключевую роль в областях медицинской химии и материаловедения. Получение новых функциональных производных таких соединений, будучи крайне востребованным, зачастую сопряжено с рядом трудностей, связанных с низкой эффективностью или невозможностью использования известных синтетических подходов. Одной из альтернативных стратегий, во многом соотносящихся с базовыми принципами зеленой химии, является концепция прямого кросс-дегидрогенативного сочетания азагетероциклического субстрата с донором определенного функционального фрагмента, представляющего интерес.¹ При этом такая стратегия позволяет получать продукты не только с образованием новых связей C–C, но и связей C–гетероатом.

В предыдущие несколько лет в нашей лаборатории была разработана серия подходов с использованием реакций кросс-дегидрогенативного C(sp²)–N- либо C(sp²)–S- сочетания, позволивших получить широкий ряд ранее не описанных производных имидазолов, азинов и азолазинов.^{2–4} Некоторые соединения, полученные при помощи данной стратегии, продемонстрировали свою активность в отношении коронавируса SARS-CoV-2 и эндотелиальной дисфункции в экспериментах *in vitro* и *in vivo*, а также показали потенциал применения в области электрокатализа.



В настоящее время нами ведутся работы по дальнейшему раскрытию перспектив концепции кросс-дегидрогенативного сочетания применительно к избранным гетероциклическим субстратам.

Литература

1. Zlotin S.G., Egorova K.S., Ananikov V.P., Akulov A.A., Varaksin M.V., Chupakhin O.N., Charushin V.N., Bryliakov K.V., Averin A.D. [et al.]. *Russ. Chem. Rev.*, 2023, **92**, RCR5104.
2. Akulov A.A., Varaksin M.V., Nelyubina A.A. [et al.]. *J. Org. Chem.*, 2024, **89**, 463.
3. Akulov A.A., Varaksin M.V., Tsmokalyuk A.N. [et al.]. *Green Chem.*, 2021, **23**, 2049.
4. Акулов А.А., Котовская С.К., Силаева А.И. [и др.]. *Патент РФ 2808622*, 2023.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение № 075-15-2022-1118).



РОДИЙ-КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ВНЕДРЕНИЕ НИТРЕНОВ В БОРАНЫ

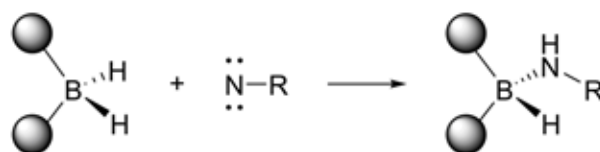
Алексеев Н.В.,^{1,2} Анкудинов Н.М.,² Перекалин Д.С.²

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

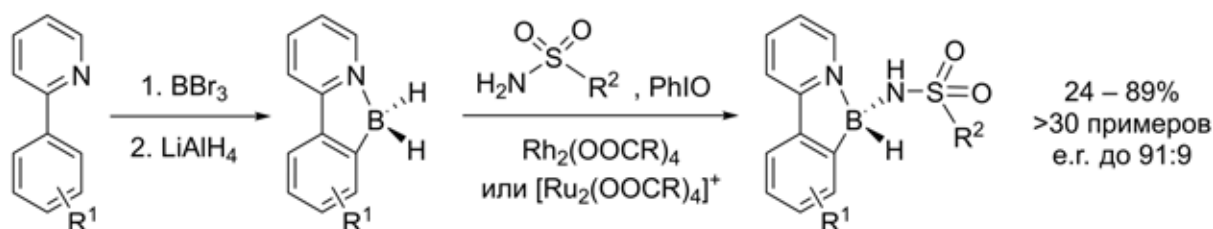
²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской Академии Наук, 119991, Москва, ул. Вавилова 28,
e-mail: nikita.alekseev@chemistry.msu.ru

В настоящее время известно огромное число методов синтеза соединений с асимметрическим атомом углерода, однако первые каталитические методы синтеза хиральных соединений бора появились лишь два года назад ^{1,2}. В данной работе мы предложили новый подход к таким соединениям на основе неизвестной ранее реакции внедрения нитренов в связи В-Н.

Исходные бораны получали взаимодействием BBr_3 с замещенными 2-фенилпиридинами с последующим восстановлением. В качестве источников нитренов были использованы различные сульфонамиды и сульфаматы. Реакция катализировалась карбоксилатами родия и рутения; для синтеза хиральных соединений использовались катализаторы, полученные из оптически чистых аминокислот. Была получена представительная серия соединений с выходами 24-89% и энантиоселективностью до 91:9 е.г.



нет опубликованных примеров



Литература

1. Zhang G., Zhang Z., Hou M. et al., *Nat Commun.*, **2022**, 13, No. 2624.
2. Yang K., Mao Y., Xu J. et al., *J Am Chem Soc*, **2021**, 143, 10048–10053.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 23-13-00345).

ПРОТОННЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ С НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ АНИОНАМИ: РАСТВОРИТЕЛИ, КАТАЛИЗАТОРЫ, РЕАГЕНТЫ

Андреев И.А.,¹ Ратманова Н.К.,¹ Иванова О.А.,² Трушков И.В.³

¹Национальный медицинский исследовательский центр детской гематологии, онкологии и иммунологии им. Дмитрия Рогачева, Москва, Россия

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

³Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
e-mail: ivan.andreev@dgoi.ru

Недавно на примере реакций тиоцианатов 1-метилимидазолия и триэтиламмония с донорно–акцепторными (ДА) циклопропанами мы предложили новую концепцию использования протонных ионных жидкостей (ПИЖ) с нуклеофильными анионами как реагентов тройного назначения, выступающих в качестве регенерируемого растворителя, источника протона, инициирующего процесс, и источника нуклеофила.¹ При этом была обнаружена необычная хемоселективность реакции амбидентного тиоцианат-иона: атака электрофильного центра в циклопропане осуществлялась атомом азота, что приводило к 3,5-дизамещённым пирролидин-2-тионам – продуктам формального (3+2)циклоприсоединения ДА циклопропанов с изотиоциановой кислотой. Для сравнения, в случае взаимодействия тех же циклопропанов с тиоцианатом аммония в присутствии кислот Льюиса наблюдалась атака атомом серы.²



В рамках расширения сферы применения разработанной концепции была проведена «тонкая настройка» ПИЖ, позволившая регулировать их температуры плавления, кислотно–основные свойства, термическую устойчивость и вовлечь ПИЖ в разнообразные превращения субстратов с широким интервалом реакционной способности. В результате осуществлён синтез различных S- и N-содержащих гетероциклических соединений, в т. ч. хемодивергентным образом.^{3–5}

Литература

1. I.A. Andreev, N.K. Ratmanova, A.U. Augustin, O.A. Ivanova, I.I. Levina, V.N. Khrustalev, D.B. Werz, I.V. Trushkov. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 7927–7934.
2. A. Jacob, P. Barkawitz, I.A. Andreev, N.K. Ratmanova, I.V. Trushkov, D.B. Werz. *Synlett* **2021**, 32, 901–904.
3. I.A. Andreev, M.A. Boichenko, N.K. Ratmanova, O.A. Ivanova, I.I. Levina, V.N. Khrustalev, I.A. Sedov, I.V. Trushkov. *Adv. Synth. Catal.* **2022**, 364, 2403–2415.
4. N.K. Ratmanova, I.A. Andreev, V.A. Shcherbinin, O.A. Ivanova, I.I. Levina, V.N. Khrustalev, I.V. Trushkov. *J. Mol. Liq.* **2023**, 385, 122401.
5. N.K. Ratmanova, V.P. Ermolaev, V.V. Baranov, I.I. Levina, M.E. Minyaev, O.A. Ivanova, A.N. Kravchenko, I.V. Trushkov, I.A. Andreev, *J. Mol. Liq.* **2024**, submitted for publication.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-10212).



МОЖНО ЛИ ДОВЕРЯТЬ ИЗОДЕСМИЧЕСКИМ РЕАКЦИЯМ И ВЫВОДАМ, СДЕЛАННЫМ НА ИХ ОСНОВЕ?

Антаньязов М.Р.^{а,в}, Мезенцев И.А.^{б,в}, Алабугин И.В.^г, Проломов И.В.^{б,в}, Медведев М.Г.^в

^аМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, с. 3
e-mail: antanyazovmr@my.msu.ru

^бРоссийский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
125047, Москва, пл. Мусская, д. 9

^гИнститут органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, 119991, Москва, Ленинский пр-кт, д. 47

^вFlorida state university, 32306-4390, Florida, Tallahassee, 95 Chieftan Way

Изодесмические реакции – давно известный тип реакций, широко используемый для количественной оценки различных показателей.

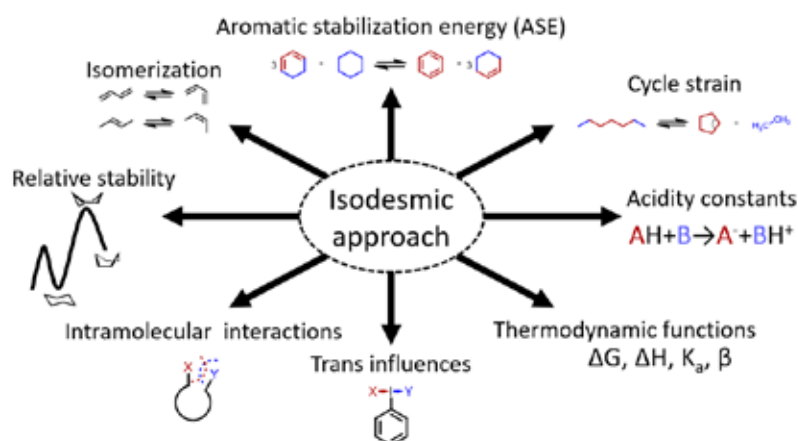


Рисунок 1. Области, эффекты и величины, для количественного определения которых используются изодесмические реакции

Активное использование этого подхода связано с компенсацией ошибок, так как в изодесмических реакциях количество связей каждого типа сохраняется. Для сбалансированности реакции подбирают максимально похожие продукты и реагенты, чтобы изменение в энергии, происходящее в ходе реакции, соответствовало интересующему эффекту. Выводы, сделанные на основе этого метода, имеют большое значение для разных областей химии. В этой работе при помощи методов квантовой химии мы показываем, что недостаточно подбирать схожие только по структуре вещества, необходимо учитывать и другие факторы, такие как конформационные предпочтения молекул и внутримолекулярные взаимодействия, иначе получаемые результаты могут быть некорректными.

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

РАСКРЫТИЕ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ЦИКЛОПРОПАНОВ НИТРОАЛКАНАМИ ПРИ АКТИВАЦИИ В ОСНОВНЫХ УСЛОВИЯХ

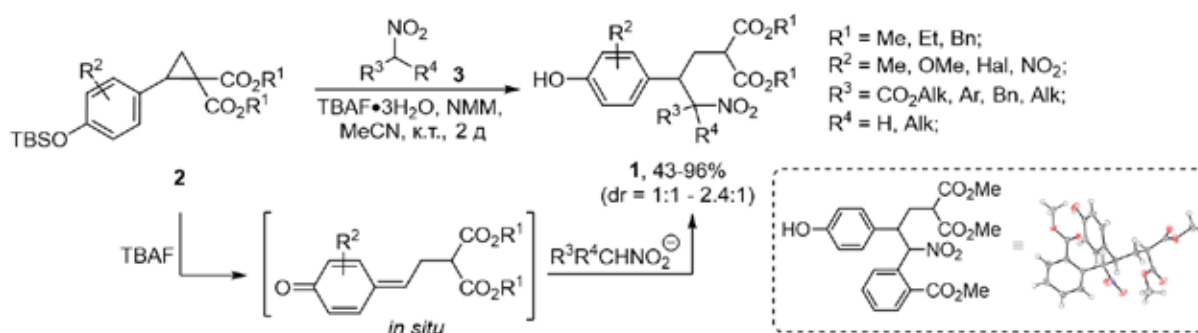
Антонова Ю.А., Таболин А.А.

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

e-mail: julantonova24@gmail.com

Нитроалкилмалоновые эфиры являются ценными промежуточными продуктами в органическом синтезе благодаря их легкой доступности и наличию нескольких реакционных центров. С использованием нитроалкилмалонатов осуществлены синтезы биологически активных производных гамма-аминомасляной кислоты,^[1] и различных азагетероциклов.^[2] Разработано множество методов получения нитроалкилмалоновых эфиров по реакциям сопряженного присоединения, в то же время, в литературе не представлено надежных подходов к синтезу нитросоединений **1**, являющихся гомологами стандартных аддуктов Михаэля.

В данной работе для синтеза нитроалкилмалонатов **1** предложена реакция раскрытия донорно-акцепторных циклопропанов (ДАЦ) **2** с использованием нитросоединений **3**. Известно, что ДАЦ являются эквивалентами 1,3-диптер-ионов и способны вступать в реакции с различными С-нуклеофилами, при этом до сих пор для нитроалканов подобное превращение известно не было.^[3] Нами предложен подход, основанный на активации псидоксифенил-замещенных ДАЦ **2** в основных условиях. Предположительно, после снятия силильной защитной группы образуются интермедиаты с высоко реакционноспособным хинонметидным фрагментом, которые присоединяют нитросоединения **3**. В результате оптимизации условий реакции установлено, что предпочтительным является использование стехиометрического количества TBAF и добавки N-метилморфолина. В превращение введен широкий круг ДАЦ **2** и получена серия нитроалкилмалонатов **1** с разнообразными функциональными группами. Изучено влияние заместителей в ароматическом кольце и в малонатном фрагменте ДАЦ **2** на протекание процесса. Обнаружено, что в реакцию вступают как «активированные» первичные нитросоединения **3** ($R^3 = \text{CO}_2\text{Alk}$, C(O)R , Ar), так и простейшие нитроалканы. Методика применима и для вторичных нитросоединений **3**, что позволяет получить стерически нагруженные продукты **1** ($R^4 \neq \text{H}$).



Литература

1. Han, J.; Escorihuela, J.; Fustero, S.; Landa, A.; Soloshonok, V.A.; Sorochinsky, A. *Molecules*, **2022**, 27, 3797.
2. Antonova, Y. A.; Nelyubina, Y. V.; Ioffe, S. L.; Sukhorukov, A. Y.; Tabolin, A. A. *Adv. Synth. Cat.*, **2022**, 364, 2606-2612.
3. Budynina, E. M.; Ivanov, K. L.; Chagarovskiy, A. O.; Rybakov, V. B.; Trushkov, I. V.; Melnikov, M. Ya. *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22, 3692-3696.

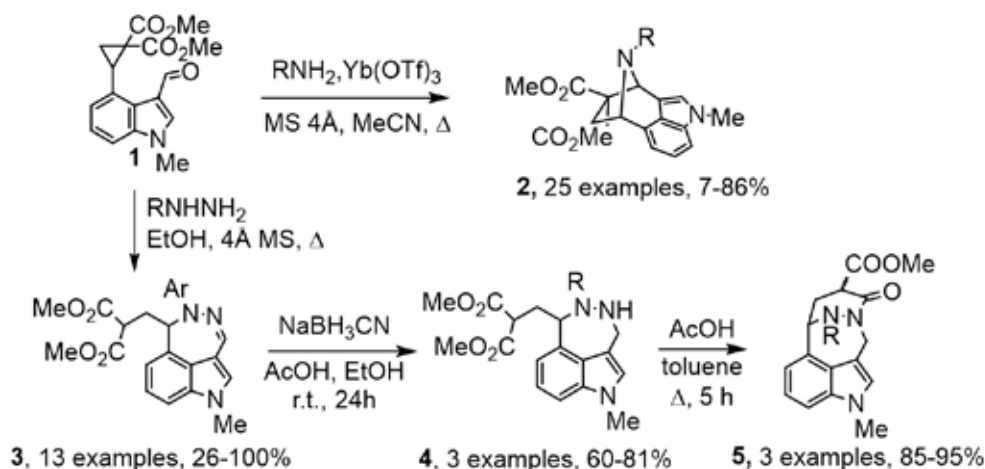
СИНТЕЗ НОВЫХ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ ФРАГМЕНТ ПЕРИ-АННЕЛИРОВАННОГО ИНДОЛА

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

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,
119991 Россия, г. Москва, Ленинский просп. 47
e-mail: smantropov@gmail.com

Индольный фрагмент является одним из наиболее востребованных в фармакологии и медицинской химии. Среди огромного многообразия природных и синтетических биоактивных индольных соединений последние годы повышенный интерес исследователей вызывают каркасы, содержащие циклические структуры, *пери*-аннелированные к индольному ядру, к которым относятся тетрациклические аналоги эргоалкалоидов и другие полициклы. В данной работе для синтеза новых типов таких структур были использованы различные превращения донорно-акцепторных циклопропанов (ДАЦ).

При взаимодействии (3-формилиндол-4-ил)-замещенного ДАЦ с первичными аминами образуется основание Шиффа, которое *in situ* претерпевает внутримолекулярное (3+2)-кросс-циклоприсоединение с образованием мостиковой тетрациклической структуры, содержащей *пери*-аннелированные индольный и тропановый фрагменты.¹ При реакции того же ДАЦ с гидразинами получается трициклический каркас, содержащий диазепин, *пери*-аннелированный с индолом. Из полученных продуктов в результате постмодификаций был получен еще один тип мостиковых тетрациклических *пери*-аннелированных индолов.



Литература

1. Antropov S. M., Tokmacheva S. A., Levina I. I., Ivanova O. A., Trushkov I. V. *Adv. Synth. Catal.* **2024**, doi: 10.1002/adsc.202400279

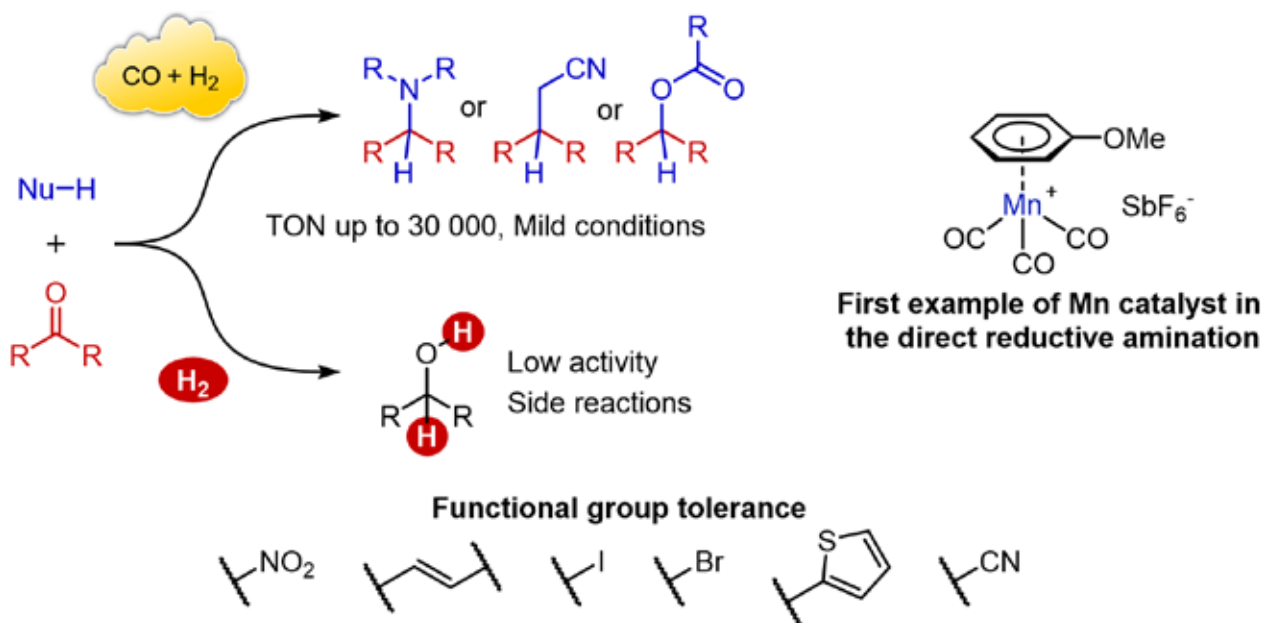
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 24-13-00255.

СИНТЕЗ-ГАЗ В КАЧЕСТВЕ СЕЛЕКТИВНОГО ВОССТАНОВИТЕЛЯ

Афанасьев О.И., Подъячева Е.С., Балалаева А.И., Чусов Д.А.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
г. Москва, ул. Вавилова, д. 28с1;
e-mail: o.i.afanasyev@gmail.com

Синтез-газ является крупнотоннажным промышленным продуктом, получаемым в результате конверсии метана. Он представляет собой смесь CO и H₂ в различных соотношениях. И тот, и другой газы являются известными восстановителями во многих реакциях органического синтеза. В данной работе показано, что синтез-газ является на много более селективным и эффективным восстановителем, чем CO и водород по отдельности. В частности, с его помощью были проведены реакции восстановительного присоединения C-, N- и O- нуклеофилов к карбонильным соединениям на родиевых и марганцевых катализаторах. При этом достигнуты значения TON на уровне 30 000 и сравнительно мягкие условия реакции. Показана возможность сохранить широкий набор функциональных групп. Впервые описано использование аренового марганцевого комплекса в качестве катализатора таких реакций.



Литература

1. Podyacheva E.S., Afanasyev O.I., Ostrovskii V.S., Chusov D.A., *ACS catalysis*, 2022, **12**, 5145
2. Podyacheva E., Balalaeva A.I., Afanasyev O.I., Runikhina S.A., Chusova O.G., Kozlov A.S., Liao S., Chusov D.A. *New Journal of Chemistry*, 2023, **47**, 10514

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 22-73-10020.



ПОГЛОЩЕНИЕ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА НЕКОТОРЫМИ АМИНАМИ И АМИНОКИСЛОТАМИ

Арутюнян А.С.^а, Шахатуни А.А.,^а Сафарян Э.П., Сакеян А.С.,^а Анаников В.П.^б

^аНаучно-технологический центр органической и фармацевтической химии НАН Республики Армения,
0014, Ереван, пр. Азатутян, 26
e-mail: harutyunyan_arpi@mail.ru

^бИнститут органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Российская
Федерация, 119991, Москва, Ленинский просп., 47

Содержание парниковых газов в атмосфере вновь достигло нового рекордного уровня и тенденция к росту не прекращается¹. Чтобы сократить количество углекислого газа в атмосфере ученые ищут способы избирательной фиксации этого газа из воздуха и часто для этих целей применяют органические амины².

В наших исследованиях широко используется ЯМР-спектроскопия для мониторинга поглощения CO₂ аминнокислотами и их смесями с некоторыми органическими и неорганическими основаниями. Диамины, будучи органическими основаниями, повышают растворимость аминнокислот в водных растворах, а также улавливают CO₂. Более того, они могут изменять общую растворимость и фиксацию CO₂ аминнокислотами. С помощью ЯМР-спектроскопии можно не только идентифицировать продукты, образующиеся в результате поглощения CO₂ аминами и аминнокислотами, но также обеспечивать быструю и четкую оценку относительной концентрации прореагировавших молекул. Концентрация CO₂ на выходе из осадков измерялась с помощью ИК-спектрометра. Нами установлено, что треонин, пиперазин и диаминоэтан поглощают газ при комнатной температуре и достигают максимальных результатов, демонстрируя превосходство над этаноламином — одним из лучших поглотителей CO₂ на сегодняшний день.

Литература

1. World Meteorological Organization. <https://wmo.int/topics/greenhouse-gases>
2. Ch.Wu, Q. Huang, Zh. Xu, & all. *Carbon Capture Sci. Technol.*, 2024, **11**, 100178.

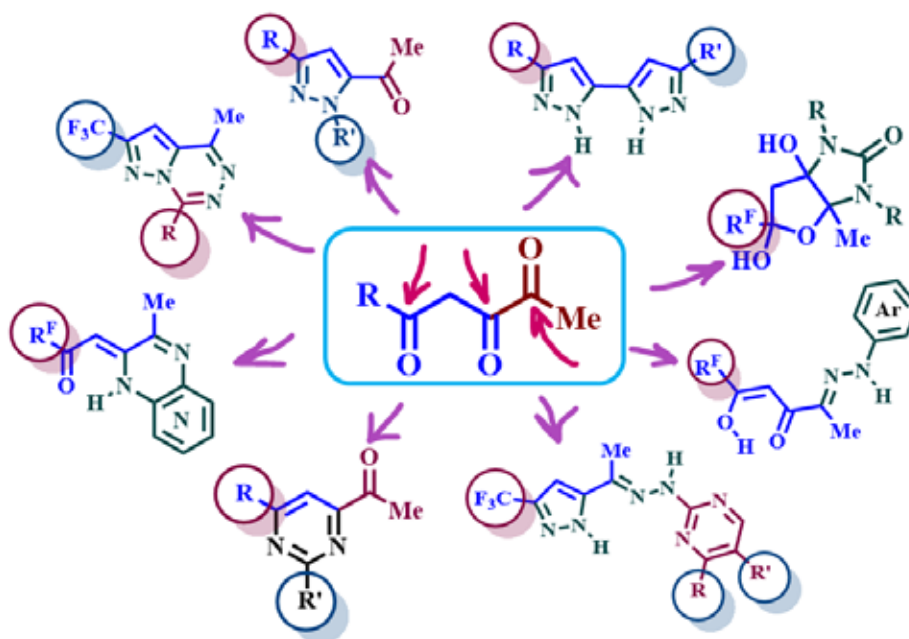
Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета по высшему образованию и науке РА в рамках научного проекта 23LCG-1D019.

ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ 1,2,4-ТРИКЕТОНОВ

Бажин Д.Н., Кудякова Ю.С., Эдилова Ю.О., Салоутин В.И.

*Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского
Уральского отделения Российской Академии Наук,
620108, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/Академическая, 20/22,
e-mail: dnbazhin@gmail.com*

1,2,4-Трикетонны содержат три неэквивалентных электрофильных С-центра, которые в реакциях с бинуклеофилами приводят к широкому ряду азаетероциклических соединений. В докладе рассмотрены вопросы регио-селективного синтеза пиразолов, пиримидинов, хиноксалинов, а также возможности дальнейшего использования получаемых функционализированных гетероциклов.



Литература

1. Бажин Д.Н., Кудякова Ю.С., Эдилова Ю.О., Бургарт Я.В., Салоутин В.И. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2022, **71**, 1321.
2. Bazhin D.N., Chizhov D.L., Röschenthaler G.-V., Kudyakova Y.S., Burgart Y.V., Slepukhin P.A., Saloutin V.I., Charushin V.N. *Tetrahedron Lett.*, 2014, **55**, 5714.
3. Bazhin D.N., Kudyakova Y.S., Röschenthaler G.-V., Burgart Y.V., Slepukhin P.A., Isenov M.L., Saloutin V.I., Charushin V.N. *Eur. J. Org. Chem.*, 2015. 5236.
4. Edilova Y.O., Osipova E.A., Slepukhin P.A., Saloutin V.I., Bazhin D.N. *Int. J. Mol. Sci.*, 2023, **24**, 14234.
5. Edilova Y.O., Kudyakova Y.S., Kiskin M.A., Burgart Y.V., Saloutin V.I., Bazhin D.N. *J. Fluor. Chem.*, 2022, **253**, 109932.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 23-23-00425, <https://rscf.ru/en/project/23-23-00425/>).

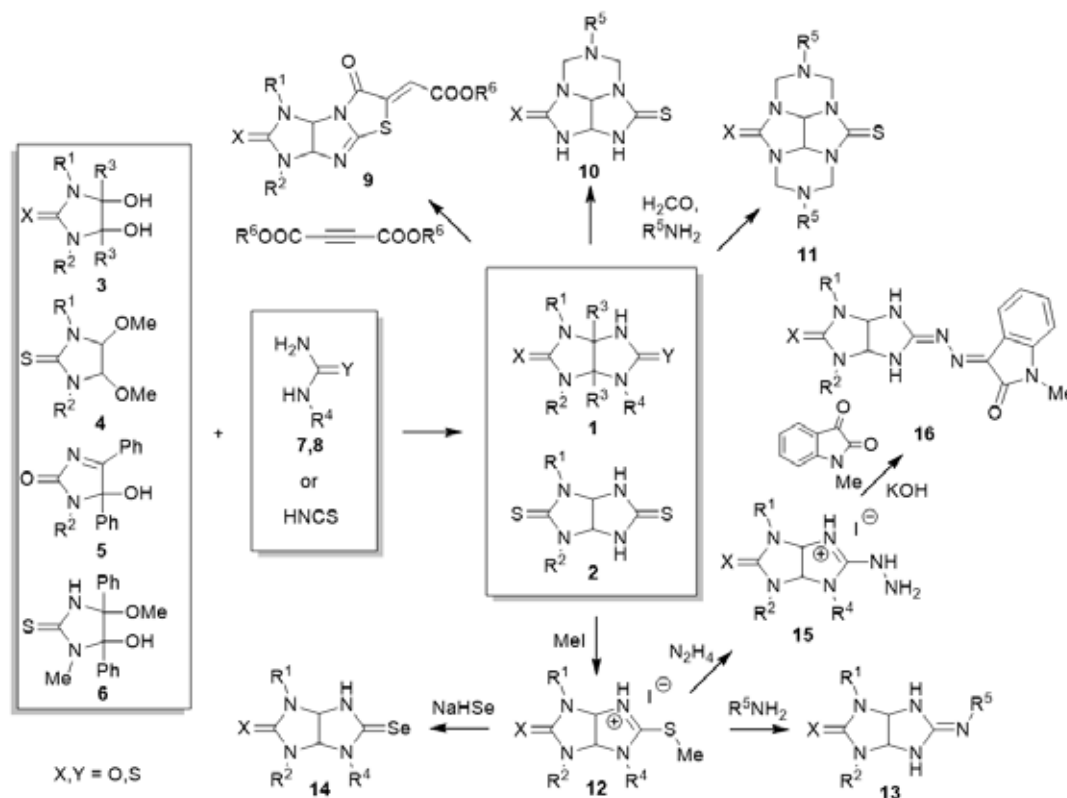


СИНТЕЗ ТИОГЛИКОЛЬУРИЛОВ – ПРЕКУРСОРОВ В СИНТЕЗЕ НОВЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ И СОЕДИНЕНИЙ

Баранов В.В., Галочкин А.А., Кравченко А.Н.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 47,
e-mail: Ase@ioc.ac.ru

Впервые разработаны методы получения широкого круга семитио- **1** и тиогликольурилов **2** на основе конденсаций 4,5-дигидрокси(диметокси)-имидазолидин-2-онов (тионов) **3,4**, 5-гидрокси-1Н-имидазол-2(5Н)-онов **5** или 5-гидрокси-4-метокси-1-метилимидазолидин-2-тионом **6** с (тио)мочевинами **7,8** или HNCS в разных сочетаниях. Соединения **1,2** использованы в синтезе новых тригетероциклических систем **9**, три- и тетрациклов **10,11**, изотиоурониевых солей **12** с дальнейшими превращениями их в новые производные имидазо[4,5-*d*]имидазола **13-16**.



Отдельные имидазолонны **5** и тиогликольурилы **1** блокируют рост раковых клеток, являются антагонистами глутаматных и апениновых рецепторов. Селеногликольурилы **14** ингибируют рост грибков *Candida Albicans* и *Cryptococcus neoformans* эффективнее, чем известные антибиотики амфотерицин В и пенициллин G. Трициклы **9** проявляют фунгицидную активность в отношении фитопатогенов *Rhizoctonia solani*. Соединения **16** являются кислотно-основными, термо- и фотопереклечателями.

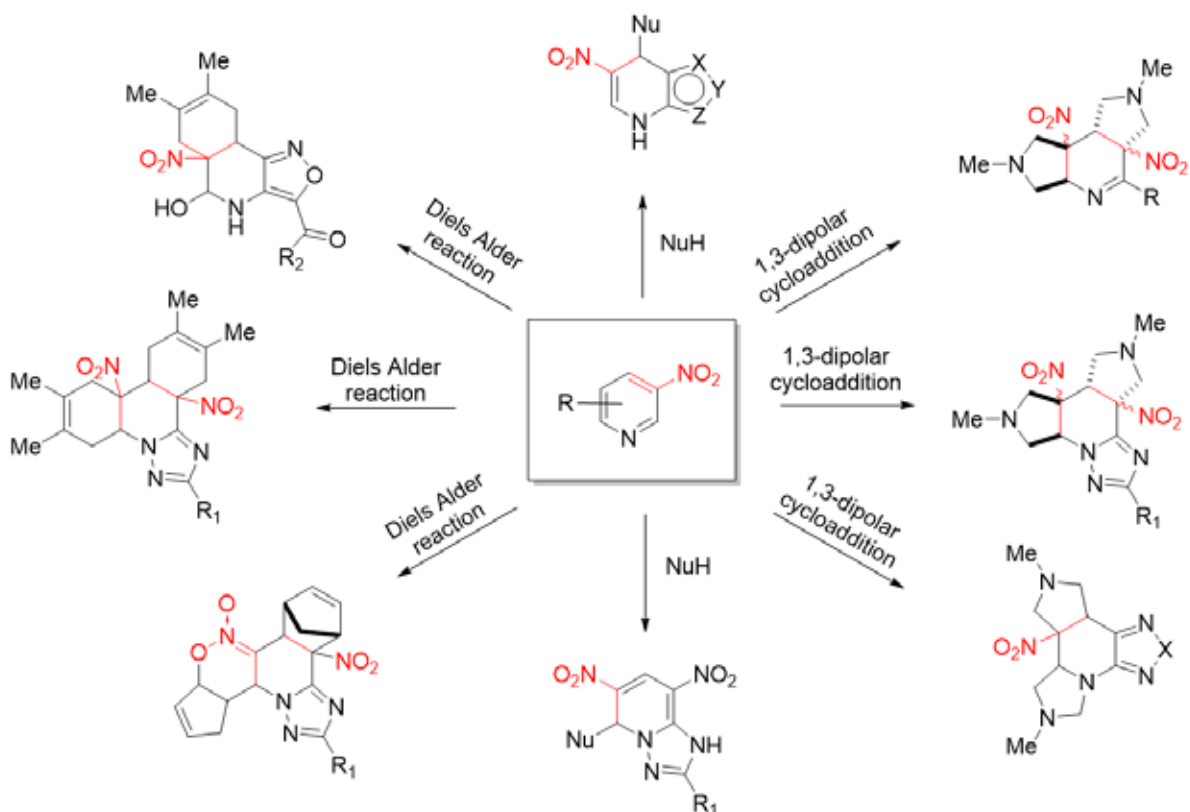
НИТРООЛЕФИНОВЫЙ ХАРАКТЕР ВЫСОКОЭЛЕКТРОФИЛЬНЫХ НИТРОПИРИДИНОВ: ПУТЬ К СЛОЖНЫМ МОЛЕКУЛЯРНЫМ СИСТЕМАМ

Бастраков М.А., Старосотников А.М.

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 47,
e-mail: b_max82@mail.ru*

Нитросоединения известны вот уже более 100 лет. Однако, и по сей день интерес исследователей к данному классу соединений не ослабевает. Это связано с огромным синтетическим и прикладным потенциалом данных соединений.¹

В настоящем докладе будут рассмотрены уникальные реакционные свойства высокоэлектрофильных нитропиридинов. Подобные соединения обладают пониженной ароматичностью и как следствие фрагмент C=C-NO₂ по свойствам близок нитроолефинам. Это позволяет проводить различные трансформации с использованием реакций нуклеофильного замещения и перициклических реакций циклоприсоединения, приводя к сложным труднодоступным альтернативными способами получения молекулам с развитой периферией, примеры которых приведены на схеме.



Литература

1. Zlotin S.G., Dalinger I.L., Makhova N.N., Tartakovsky V.A. Russ. Chem. Rev., 2020, **89**, 1.

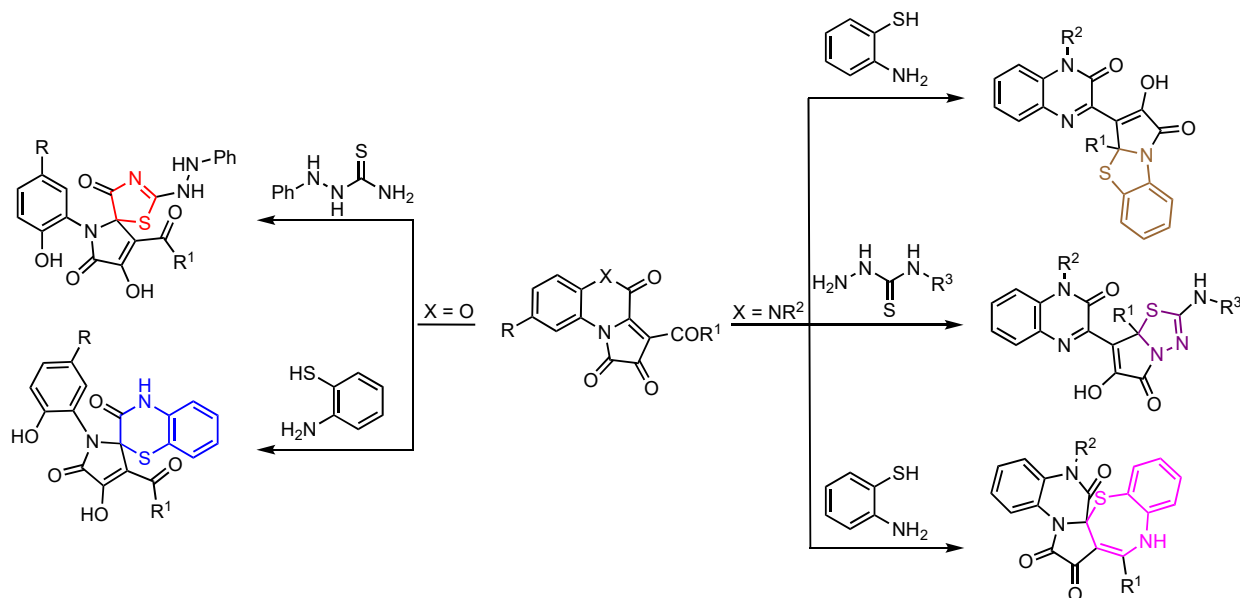
ПОЛУЧЕНИЕ N,S-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГЕТАРЕНО[e]ПИРРОЛ-2,3-ДИОНОВ С S-НУКЛЕОФИЛАМИ

Белозёрова Д.Н.,^a Суханова П.В.,^a Дмитриев М.В.,^a Машевская И.В.^a

Пермский государственный национальный исследовательский университет,
614990, Пермь, Букирева 15,
e-mail: lukmanova.96@psu.ru

Гетарено[e]пиррол-2,3-дионы - удобные полиэлектрофильные субстраты для дивергентного синтеза гетероциклических соединений. Реакции аннелированных хиноксалиновыми и бензоксазиновыми фрагментами пиррол-2,3-дионов проходят в мягких условиях и приводят к синтезам гетероциклических систем различных типов.

Взаимодействием гетарено[e]пиррол-2,3-дионов с S-нуклеофилами получены N,S-содержащие гетероциклы, в том числе спиро-конденсированные и аннелированные бензольным кольцом. Такие системы являются фармакофорными фрагментами большого количества синтетических лекарственных препаратов и обладают широким спектром активности¹⁻³, что обуславливает интерес к изучению их производных.



Литература

1. R. Keri, M. Patil, S. Patil, S. Budagumpi. *Eur. J. Med. Chem.* **2015**, 89, 207.
2. J. Bariwal, K. Upadhyay, A. Manvar, J. Trivedi, J. Singh, K. Jain, A. Shah. *Eur. J. Med. Chem.* **2008**, 43, 2279.
3. S. Badshah, A. Naeem. *Molecules* **2016**, 21, 1054.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FSNF-2023-0004)



УПРОЩЕННАЯ ВЕРСИЯ РЕАКЦИИ ЭШВАЙЛЕРА-КЛАРКА

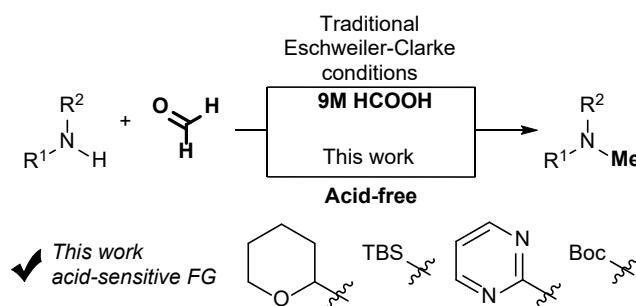
Бирюков К.О., Подъячева Е.С., Тарабрин И.Р., Афанасьев О.И., Чусов Д.А.

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской Академии Наук,
119334, Москва, улица Вавилова 28, стр. 1,
e-mail: klim.biriukov@gmail.com*

Алкилирование аминов – важный раздел современной органической химии. Среди этого раздела особо выделяются своим многообразием реакции метилирования аминов.

Одним из наиболее простых и удобных методов метилирования аминов является реакция Эшвайлера-Кларка. Для проведения этой реакции нужны только амин, водный раствор формальдегида и муравьиная кислота, которая играет роль восстановителя в этом процессе. Стоит отметить, что данный метод не лишен недостатков. Так, для успешного протекания процесса требуется использование девятимолярного раствора муравьиной кислоты, что делает этот метод несовместимым с веществами, содержащими ацидофобные группы.

При этом формальдегид сам по себе может выступать в роли восстановителя. Поэтому данная работа была посвящена изучению возможности метилирования аминов при помощи формальдегида без использования дополнительного восстановителя.¹



Наш подход оказался применим к широкому спектру вторичных аминов. Так, нам удалось ввести в реакцию соединения с рядом ацидофобных групп, тогда как классические условия с добавлением муравьиной кислоты оказались нетолерантны к этим группам.

Литература

1. K. O. Biriukov, E. Podyacheva, I. Tarabrin, O. I. Afanasyev, D. Chusov, *J. Org. Chem.* 2024, **89**, 3580-3584

НОВЫЕ АМФИФИЛЬНЫЕ ИМИДАЗОЛИЕВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ НА ОСНОВЕ ТИАКАЛИКС[4]АРЕНА

Богданов И.М.,^а Бурилов В.А.,^а Миронова Д.А.,^а Султанова Э.Д.,^а
Глухова А.А.,^а Соловьева С.Е.,^б Антипин И.С.^{а,б}

^аКазанский (Приволжский) Федеральный Университет,
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18, корп.1,
e-mail: ilshat.bogdanov.2018@mail.ru

^бИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН,
420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8

На основе тиакаликс[4]арена путем безметаллового подхода клик-химии были синтезированы дендримеры с первой по третью генерации, содержащие на периферии имидазолиевые фрагменты (схема 1). Также в ходе работы на основе бромсодержащих тиакаликсаренов **1а-с** были получены имидазолиевые производные с азидными и алкинильными фрагментами. Подобрал оптимальные условия для клик-реакции, была проведена ковалентная сшивка макроциклов **2а-с** **3а-с** с получением бис-тиакаликсаренов **4а-с**. Структуры новых соединений были доказаны и охарактеризованы набором физических методов исследования. Изучены их физико-химические характеристики (ККМ, среднелинейный диаметр и дзета-потенциал), а также каталитические свойства в водных средах.

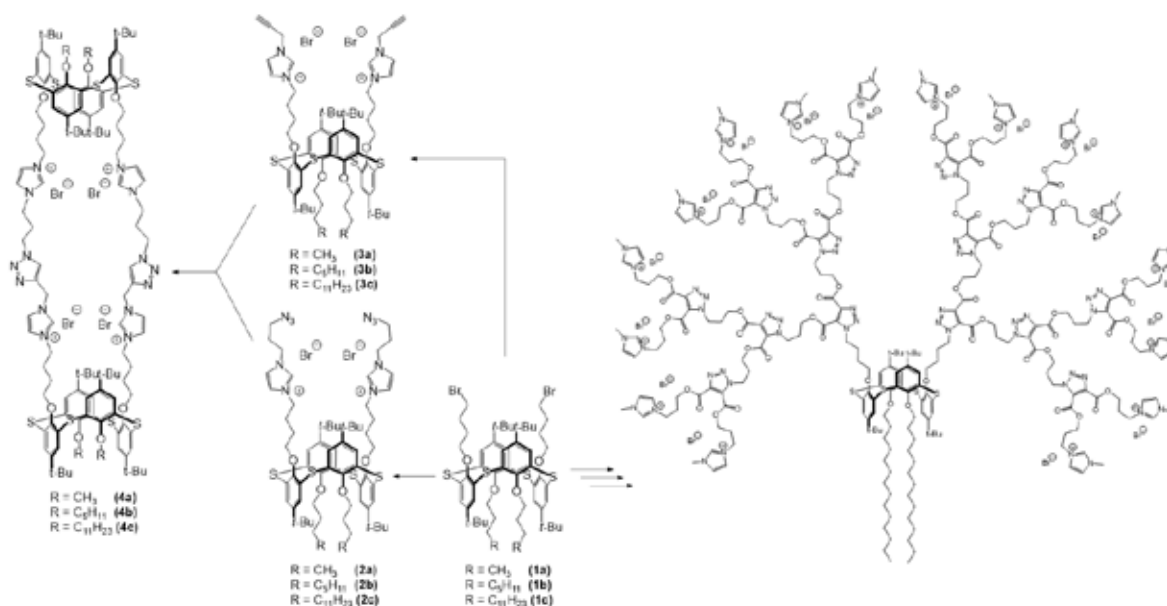


Схема 1.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-23-00291.

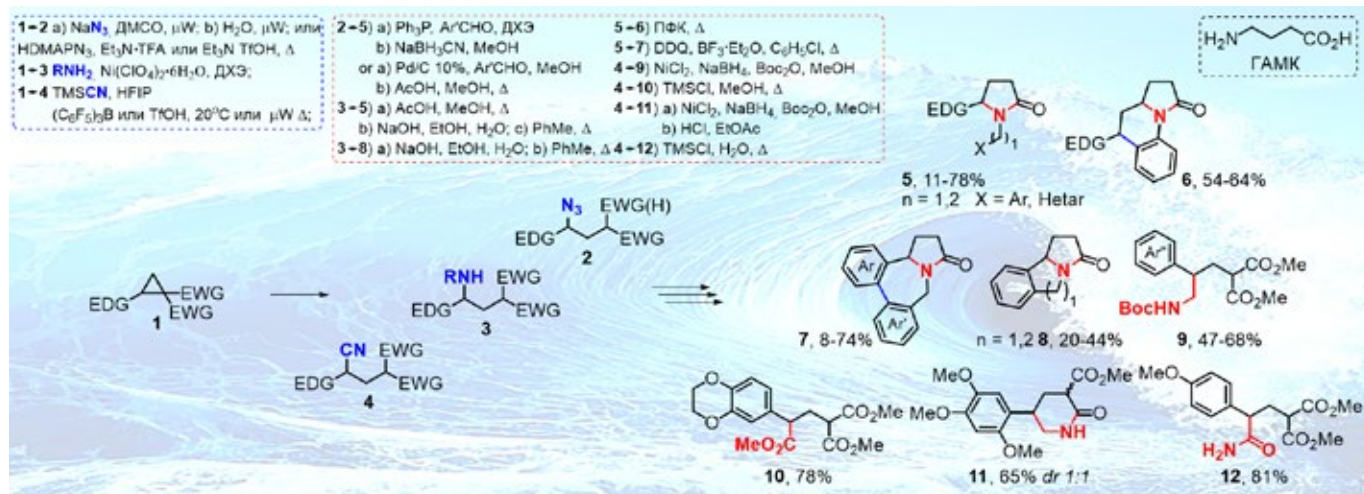
НОВЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА ГЕТЕРОЦИКЛОВ НА ОСНОВЕ РАСКРЫТИЯ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ЦИКЛОПРОПАНОВ N-СОДЕРЖАЩИМИ НУКЛЕОФИЛАМИ

Бойченко М.А.,^{a,b} Трушков И.В.,^b Иванова О.А.^{a,b}

^aМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, 1-3
e-mail: dioptase.96@gmail.com

^bИнститут органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект, 47

Донорно-акцепторные (ДА) циклопропаны сочетают в себе такие важные с точки зрения синтетической органической химии свойства, как легкая доступность, полифункциональность, стабильность, легкая активация и высокая реакционная способность. Поляризация связи C(1)-C(2) малого цикла обеспечивает высокую региоселективность реакций ДА циклопропанов с различными азотсодержащими нуклеофилами с образованием ациклических продуктов **2-4**. Дальнейшая модификация полученных соединений позволяет синтезировать разнообразные гетероциклические продукты, часто труднодоступные другими способами. На основе данного подхода нами были разработаны новые методы получения 1,5-дизамещенных пирролидин-2-онов **5** и бенз[*g*]индолизидинов **6**, представляющих собой циклические производные γ -аминомасляной кислоты (ГАМК), предложены эффективные методы синтеза дибензо[*c,e*]пирроло[1,2-*a*]азепинов **7**, аналогов алкалоида аллоколхицина, и ряда других соединений, представляющих интерес для медицинской химии и фармакологии¹⁻⁵.



Литература

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

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 21-73-20095).



ФОТООРГАНОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ТРИФТОРМЕТИЛИРОВАНИЕ АРЕНОВ И ГЕТЕРОАРЕНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ «ЗЕЛЁНЫХ» РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Боронин Е.Н., Светлакова М.М., Нючев А.В.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия.
e-mail: Alex.Nyuchev@ya.ru*

Трифторметильная группа играет важную роль в дизайне медицинских препаратов. Она значительно изменяет физико-химические и биологические свойства соединений из-за её сильного влияния на липофильность, проницаемость через клеточные мембраны и метаболическую стабильность. В настоящее время разработка эффективных методов получения трифторметильных производных является важнейшим направлением как в академической, так и в индустриальной науке (в фармацевтике, агрохимии и химии материалов). Многообещающим методом и с химической, и с экономической точек зрения может быть использование коммерчески доступных крупнотоннажных реагентов.

Нами разработан метод введения трифторметильного заместителя в молекулу с использованием органического фотокатализатора, видимого света и «зелёного» растворителя, без использования металлов, оснований и других добавок.

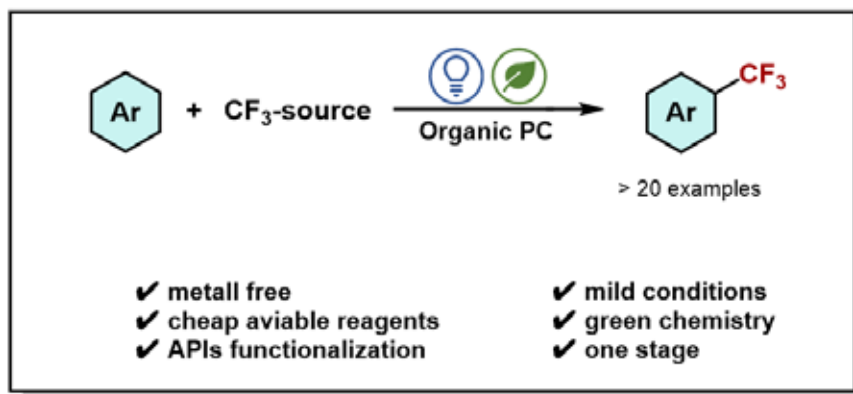


Схема 1. Фотохимическая реакция трифторметирирования аренов.

Применимость методики была показана на широком круге аренов и гетероаренов, наибольшую активность демонстрируют субстраты с донорными заместителями. Разработанный метод отличается экологичными условиями, его эффективность была показана на примере функционализации природных и биоактивных молекул.

Работа выполнена в Научно-исследовательской лаборатории химии природных соединений и их синтетических аналогов, созданной при НОЦ «Техноплатформа 2035» (FSWR-2024-0002).

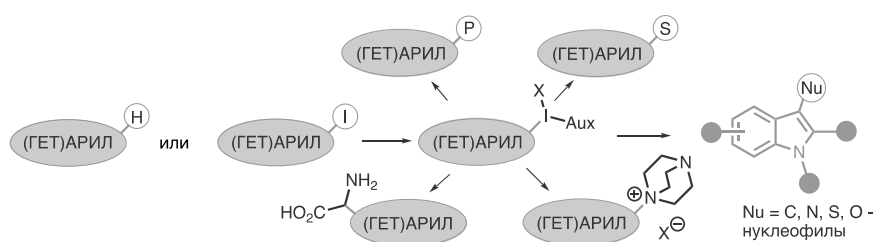
СОЛИ (ГЕТ)АРИЛИОДОНИЯ – АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ СИСТЕМЕ АРИЛГАЛОГЕНИД–ПЕРЕХОДНЫЙ МЕТАЛЛ АРИЛИРУЮЩИЕ АГЕНТЫ

Бугаенко Д.И., Волков А.А., Тиханова О.А., Карчава А.В.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, 1/3
e-mail: bugaenko@org.chem.msu.ru

Реакции арилгалогенидов, катализируемые переходными металлами – широко применимый инструмент синтеза ароматических соединений. Однако катализаторы, синтез которых часто не тривиален, дорогостоящи и токсичны, а полученные соединения требуют очистки от микропримесей металлов. В то же время, запасы переходных металлов ограничены, и их использование приводит к рассеиванию, что не соответствует критериям устойчивого развития. Все это способствует развитию новых высокоэффективных методов арилирования, которые могли бы существенно дополнить классические методы.

С использованием солей (гет)арилиодония мы разработали эффективные методы арилирования с образованием связей С–С и С–гетероатом, осуществляемые без использования катализаторов. Разработанные методы легли в основу получения ароматических сера-¹ и фосфорорганических²⁻⁴ соединений различных классов, а также позволили осуществить беспрецедентное арилирование третичного N(sp³) с получением ариламмониевых солей.⁵



Литература

1. Bugaenko D.I., Volkov A.A., Andreychev V.V., Karchava A.V. *Org. Lett.*, **2023**, 25, 272–276.
2. Bugaenko D.I., Volkov A.A., Livantsov M.V., Yurovskaya M.A., Karchava A.V. *Chem. Eur. J.*, **2019**, 25, 12502–12506.
3. Bugaenko D.I., Karchava A.V. *Adv. Synth. Catal.*, **2023**, 365, 1893–1900.
4. Bugaenko D.I., Karchava A.V. *Adv. Synth. Catal.*, **2022**, 364, 2248–2253.
5. Bugaenko D.I., Yurovskaya M.A., Karchava A.V. *Org. Lett.*, **2018**, 20, 6389–6393.
6. Bugaenko D.I., Malashchenko N.A., Kopytov S.O., Lukonina N.S., Karchava A.V. *Org. Lett.*, **2024**, 26, 3189–3194.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 23-73-10019.



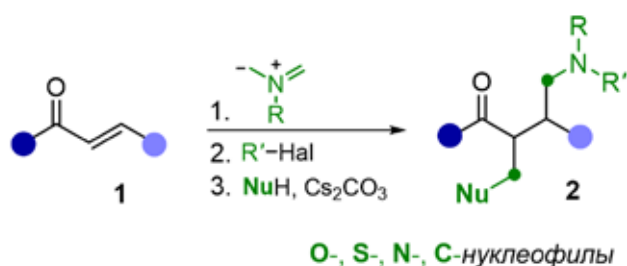
АЛКИЛАМИНОМЕТИЛЬНАЯ 1,2-ДИФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ЕНОНОВ

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

*Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет,
620000, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19,
e-mail: evgenybuiev@yandex.ru*

Аминометилирование алкенов представляет собой популярный способ синтеза алифатических аминов. Данное направление включает разнообразные методы и подходы, в основном, позволяющие функционализировать C=C связь молекулы аминометильным фрагментом при одном атоме и водородом или гетероатомом при другом.

В настоящей работе мы предлагаем новый трехстадийный подход к аминометилированию енонов, позволяющий осуществить 1,2-дифункционализацию и ввести в оба положения алкена аминометильный фрагмент.



Первоначальная реакция циклоприсоединения нестабилизированного азометин-илида к C=C связи енонов **1** приводит к образованию 3-ацилпирролидинов, которые мы обрабатывали алкилгалогенидами с образованием ключевого интермедиата – четвертичной аммониевой соли пирролидина. Нагревание данной соли в полярном растворителе в присутствии карбоната цезия и нуклеофила запускает тандемный процесс реакций элиминирования по Гоффману/присоединения по Михаэлю и завершается образованием аминокетонов **2** с общими выходами от хороших до высоких. Данный процесс позволяет варьировать нуклеофилы, вводя оксиметильный, тиометильный и ацетонитрильный фрагменты в α -положение конечного кетона.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 22-73-10008).

МАГНИТНО-БИСТАБИЛЬНЫЙ РАДИКАЛ ВОЛЬМЕРСХОЙЗЕРА И ЕГО ПРОДУКТ ПРИСОЕДИНЕНИЯ К TCNQ

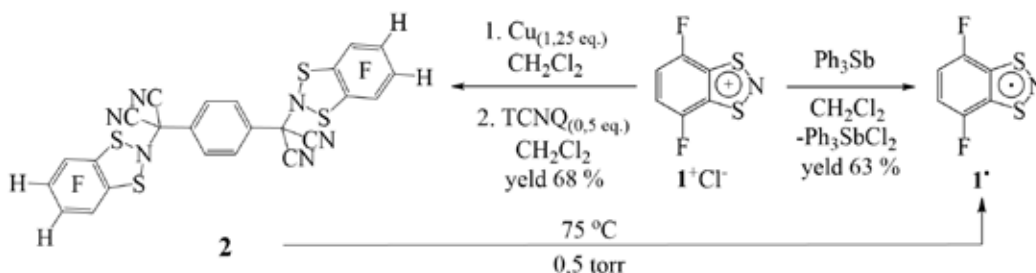
**Буравлев А.А.,^{a,б} Багрянская И.Ю.,^a Богомяков А.С.,^б Захаров Б.А.,^б
Зибарев А.В.,^a Иртегова И.Г.,^a Макаров А.Ю.,^a Морозов В.А.,
Романенко Г.В., Сухих А.С., Шундрин Л.А.,^a Шундрин И.К.^a**

^a Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Лаврентьева 9.,
e-mail: a.buravlev@g.nsu.ru

^б Национальный Исследовательский Новосибирский государственный университет,
630090, Новосибирск, ул. Пирогова 1

Магнитно-бистабильные материалы перспективны в органической электронике для создания молекулярных переключателей и датчиков, а 1,3,2-бензодитиазолилы могут быть использованы для получения таких материалов.

4,7-Дифтор-1,3,2-бензодитиазолил **1**[•] генерирован восстановлением соответствующей соли **1**⁺Cl⁻. Продукт присоединения к TCNQ получен из соли **1**⁺Cl⁻ реакцией с медью в CH₂Cl₂ с последующим прибавлением TCNQ.



Для **1**[•] в области 310-325 К обнаружен обратимый фазовый переход из диамагнитного состояния в парамагнитное с гистерезисом ~10 К. По данным РСА, низкотемпературная фаза образована стопками слабосвязанных π -димеров, а высокотемпературная – эквидистантными стопками радикалов. Этот переход наблюдается также по ТГ-ДСК.¹

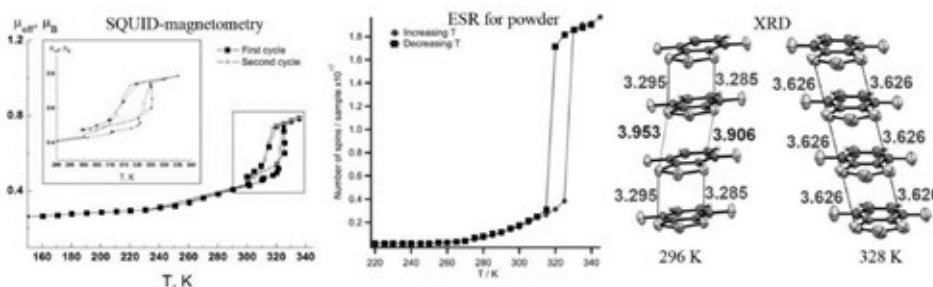


Рисунок 1. Результаты SQUID-магнитометрии, твердотельного ЭПР и РСА **1**[•].

ТГ-ДСК соединения **2** значительно отличается от ТГ-ДСК радикала **1**[•] – фазового перехода в районе 310-325 К не наблюдается, зато присутствуют два эндотермических пика – разложение соединения с потерей массы при 415 К, и возгонка TCNQ при 551 К. При этом в растворе обнаруживается радикал с такими же константами СТВ. Соединение **2** также охарактеризовано РСА.

Литература

A. Yu. Makarov, A. A. Buravlev, et al, *ChemPlusChem*, **2024**, DOI: 10.1002/cplu.202300736.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ (проект № 24-23-20101)

ЦЕЛЕНАПРАВЛЕННАЯ МОДИФИКАЦИЯ 5-ГИДРОКСИПИРАЗОЛОВ ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ

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

Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
620108, Екатеринбург, С. Ковалевской, 22,
e-mail: burgart@ios.uran.ru

В докладе рассматриваются целенаправленные модификации пиразол-5-ольного остова для получения биоактивных соединений. В результате химических трансформаций получены аналоги *эдаравона* с высоким антиоксидантным потенциалом (рис. 1а), окса-аналоги *целекоксиба*, включая конъюгаты с *парацетомолом*, с анальгетическим действием за счет влияния на каналы TRPV1 (рис. 1б), а также 4-арилгидразонопиразол-5-оны с множественной физиологической активностью (рис. 1с). Для получения красящих материалов, пригодных для клеточной биовизуализации, с помощью реакций кросс-сочетания синтезированы бис(арил)гидразоно-пиразолоновые производные (рис. 1д).

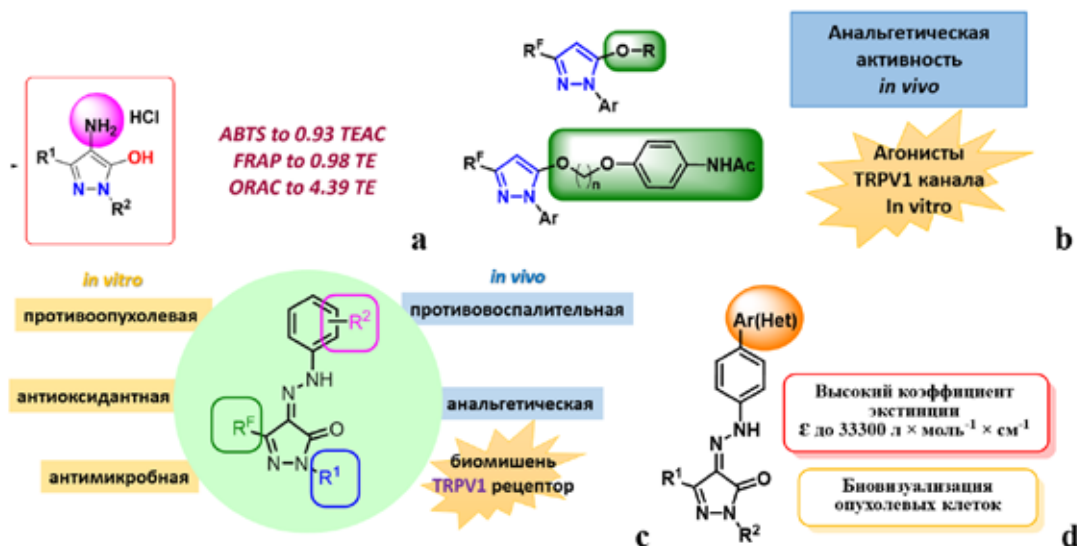


Рисунок 1. Реализованные направления модификации пиразол-5-олов

Литература

1. Burgart Y.V., Elkina N.A., Shchegolkov E.V., Krasnykh O.P., Makhaeva G.F., Kozlov S.F., Borisevich S.S., Ulitko M.V., Saloutin V.I. et al. *Molecules*, 2023, **28**, 59.
2. Khudina O.G., Burgart Y.V., Malkova N.A., Shchegolkov E.V., Krasnykh O.P., Borisevich S.S., Saloutin V.I. et al. *ChemMedChem.*, 2023, **18**, e202300063.
3. Burgart Y.V., Makhaeva G.F., Krasnykh O.P., Borisevich S.S., Agafonova N.A., Shchegolkov E.V., Ulitko M.V., Saloutin V.I., Richardson R.J. *Molecules*, 2022, **27**, 7722.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-13-00427, <https://rscf.ru/project/24-13-00427/>

ПОДХОДЫ К МОДИФИКАЦИИ АДАМАНТИЛСОДЕРЖАЩИХ 1,3-ДИЗАМЕЩЕННЫХ МОЧЕВИН С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ ИХ ВОДОРАСТВОРИМОСТИ

Бурмистров В.В., Данилов Д.В., Ильина Е.С.

*Волгоградский государственный технический университет,
400005, Россия, г. Волгоград, пр. Ленина, 28
e-mail: vburmistrov@vstu.ru*

1,3-Дизамещенные мочевины, содержащие каркасные фрагменты, являются мощными ингибиторами растворимой эпоксидгидролазы (sEH) и обладают анальгетической активностью в отношении болевых состояний нейропатической природы^{1,2}. В настоящее время синтезированы соединения способные ингибировать sEH в субнанолярных концентрациях, однако биодоступность таких соединений остается недостаточной. С целью улучшения физико-химических свойств получаемых соединений нами предложен ряд методов функционализации узловых и мостиковых положений адамантильного фрагмента.

Для быстрой оценки вклада различных фрагментов молекулы на водорастворимость, нами был разработан экспресс турбидиметрический метод. Для этого готовятся растворы соединения различной концентрации в диметилсульфоксиде. После добавления 10 мкл раствора к 990 мкл воды или соответствующего буферного раствора измеряется оптическая плотность на длине волны 600 нм. За пороговое значение принимали концентрацию с оптической плотностью 0.05D.

Достоверность турбидиметрического метода была подтверждена с помощью методов ВЭЖХ-МС и ВЭЖХ-УФ. Проверка достоверности была проведена для нескольких 1,3-дизамещенных мочевины, содержащих различные заместители в адамантильном фрагменте. Установлено, что введение гидроксигруппы в узловое положение увеличивает водорастворимость до 10 раз, а введение оксогруппы в мостиковое положение до 15 раз. Неожиданно оказалось, что даже введение атома брома в узловое положение также положительно сказывается на водорастворимости (до 1.7 раза). Также следует отметить что введение метиленового мостика между адамантильным фрагментом и мочевиной группы способствует повышению водорастворимости.

Литература

1. Burmistrov V. Effects of adamantane alterations on soluble epoxide hydrolase inhibition potency, physical properties and metabolic stability / V. Burmistrov, C. Morisseau, T. R. Harris, G. Butov, B.D. Hammock // *Bioorganic Chemistry*. – 2018. – Vol. 76, P. 510-527.
2. Burmistrov V. Ureas derived from camphor and fenchone reveal enantiomeric preference of human soluble epoxide hydrolase / V. Burmistrov, C. Morisseau, D. Pitushkin, R. R. Fayzullin, D. Karlov, A. Vernigora, Ya. Kuznetsov, S.M.H. Abbas, G.M. Butov, B. D. Hammock // *Rusults in Chemistry*. – 2022. – Vol. 4, 100653.

Работа выполнена при финансировании Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания (шифр проекта FZUS-2024-0001).

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 3/4-(R-ФЕНИЛДИАЗЕНИЛ) ФЕНОКСИ/НАФТОКСИФТАЛОНИТРИЛОВ И МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ФТАЛОЦИАНИНОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Бычкова А.Н.^а, Шишлова А.А.^а, Казарян К.Ю.^а, Тихомирова Т.В.^а, Вашурин А.С.^б

^аИвановский государственный химико-технологический
 университет, 153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7.,
 e-mail: anna.bychkova150397@gmail.com

^бИнститут общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН,
 119071, г. Москва, Ленинский пр-кт, д. 31

Металлофталочианины сопряженные с дополнительным азокромофором обладают расширенным диапазоном светопоглощения и способностью к флуоресценции. Функционализация периферии макроцикла путем введения периферических и непериферических заместителей и вариация металла-комплексобразователя позволит производить точную настройку физико-химических характеристик фталочианинатов под конкретные задачи производства.

В данной работе были разработаны направленные методы синтеза 3/4-(R-фенилдиазенил)фенокси/нафтоксифталонитрилов и металлокомплексов магния и цинка на их основе (рис.1), также изучены спектрально-люминесцентные, окислительно-восстановительные и кислотно-основные свойства металлокомплексов фталочианинов.

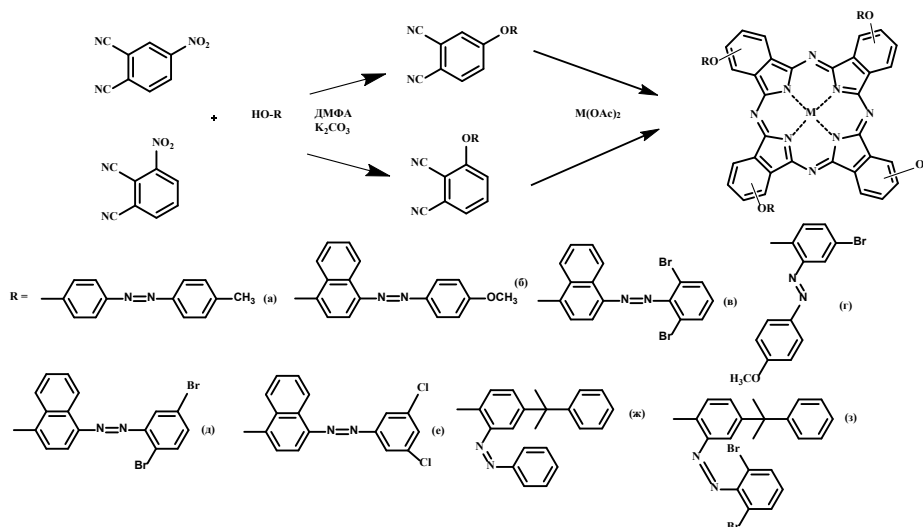


Рисунок 1. Схема синтеза нитрилов-азокрасителей и фталочианинов на их основе

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 22-73-10158. Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

АНИЛЫ МОНОТЕРПЕНОИДНЫХ КЕТОНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ: ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И ПРИМЕНЕНИЕ

Вернигора А.А., Бурмистров В.В., Новаков И.А.

Волгоградский государственный технический университет,
400005, Волгоград, проспект Ленина 28,
e-mail: vernigora@vstu.ru

Анилы монотерпеноидных кетонов и их производные представляют интерес в качестве фармакологически активных соединений, противостарителей для резиновых смесей и компонентов составов для 3D-печати. Разработан эффективный подход к синтезу анилов камфоры и фенхона, заключающийся во взаимодействии соответствующих монотерпеноидных кетонов с ариламинами в присутствии полученного *in situ* комплекса $(i\text{-PrO})_2\text{Ti}(\text{OTf})_2 \cdot (i\text{-PrOH})_2$ и $(i\text{-PrO})_4\text{Ti}$ в качестве дегидратирующего агента (схема 1).

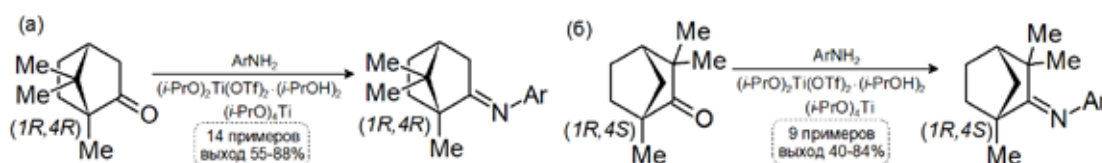


Схема 1. Синтез анилов (1R,4R)-камфоры (а) и (1R,4S)-фенхона (б)

Были изучены способы восстановления полученных соединений. Наилучшие результаты достигнуты при использовании комбинации NaBH_4 и $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 95 %-ном этаноле (схема 2)². Исключение составляют галогенированные производные анилина, в случае которых наряду с восстановлением связи $\text{C}=\text{N}$ происходит гидрогенолиз связи $\text{C}-\text{Nal}$.

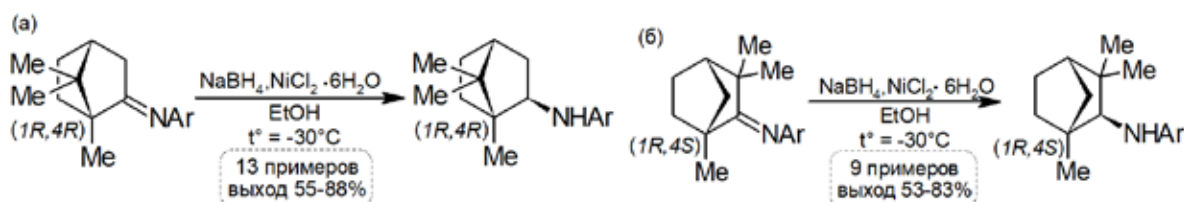


Схема 2. Синтез *N*-арилзамещенных камфан- (а) и фенхан-2-аминов (б)

Литература

- Вернигора А.А., Брунилин Р.В., Бурмистров В.В., Давиденко А.В., Навроцкий М.Б., Салыкин Н.А., Чернышов В.В., Новаков И.А. Докл. РАН. Хим., 2023, **512**, 52.
- Брунилин Р.В., Вернигора А.А., Вострикова О.В., Давиденко А.В., Навроцкий М.Б., Салыкин Н.А., Новаков И.А. Изв. АН. Сер. Хим., 2022, **71**, 1662.

Исследование выполнено за счет гранта Российского Научного Фонда № 22-13-20062, <https://rscf.ru/project/22-13-20062/> и гранта Администрации Волгоградской области по соглашению № 2 от 10.06.2022 г.

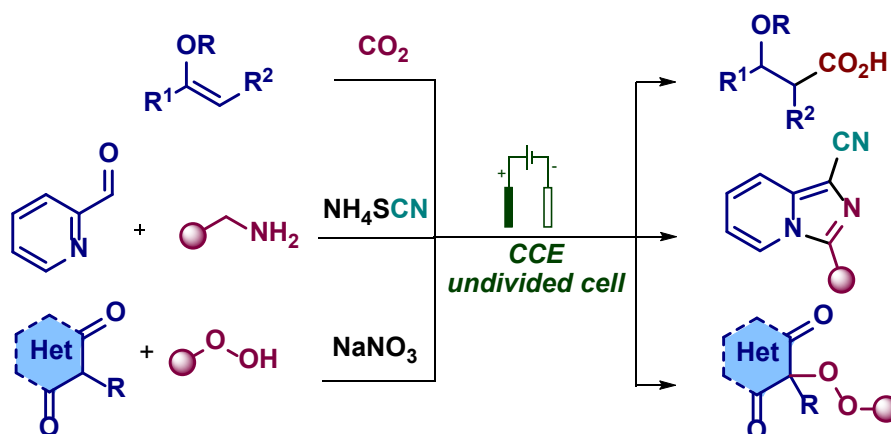


ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ СОЗДАНИЯ С-С И С-Het СВЯЗЕЙ

Виль В.А., Битюков О.В., Устюжанин А.О., Скокова К.В.,
Гришин С.С., Терентьев А.О.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 47,
e-mail: vil@ioc.ac.ru

В настоящее время электроорганический синтез рассматривается как одна из наиболее активно развивающихся областей современной органической химии. Представлены созданные методы образования связей С-С и С-Het. Разработан электрохимический метод электрохимического гидрокарбоксилирования производных енолов с использованием CO_2 в неразделенной ячейке в условиях постоянного тока.



Цианирующие интермедиаты $[\text{CN}]$ были получены в результате электрохимического окисления SCN аниона и использованы в трехкомпонентном электросинтезе 1-циано-имидазо[1,5-а]пиридинов из пиридин-2-карбоксальдегидов, аминов и NH_4SCN .¹

Было открыто электрохимическое генерирование $t\text{BuOO}$ радикала из ТВНР и разработан препаративный электросинтез органических пероксидов.² Электрический ток позволяет проводить радикальное пероксидирование без традиционных инициаторов: переходных металлов, источников йода, высокой температуры или облучения.

Литература

1. Grishin, S.S.; Mulina, O.M.; Vil', V.A.; Terent'ev, A.O. *Org. Chem. Front.*, 2024, **11**, 327.
2. Bityukov, O.V.; Skokova, K.V.; Vil', V.A.; Nikishin, G.I.; Terent'ev, A.O. *Org. Lett.* 2024, **26**, 166.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 24-43-00111.

ОДНОРЕАКТОРНЫЙ ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ ШЕСТИ СВЯЗЕЙ: ПСЕВДОШЕСТИКОМПОНЕНТНЫЙ ДИАСТЕРЕОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ ПИРИДИНИЙСОДЕРЖАЩИХ ПИПЕРИДИН-2-ОНОВ

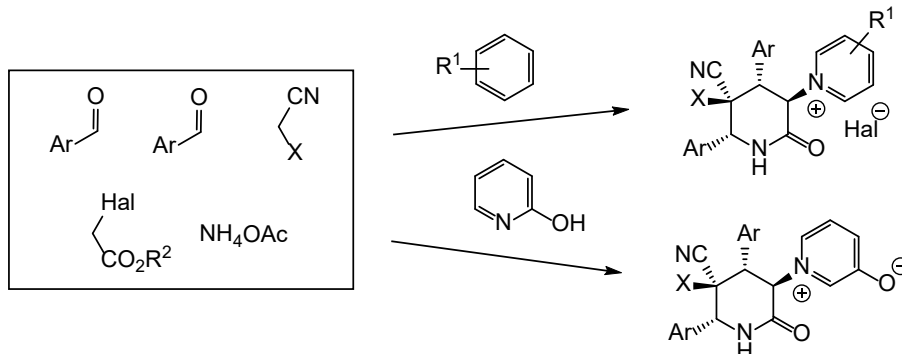
Винокуров А.Д., Верещагин А.Н.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук, 119991, Москва, Ленинский проспект 27,
e-mail: adv1997@inbox.ru

Пиридиновый цикл присутствует во многих природных и биологически активных соединениях. Соли пиридиния и четвертичные аммониевые соединения на основе пиридина известны как ингибиторы роста бактерий и грибов¹. Соли пиридиния также известны как мощные необратимые ингибиторы ацетилхолинэстеразы (лечение болезни Альцгеймера), обладающие бактерицидными свойствами и противовирусной активностью². В настоящее время известно не так много работ, в которых описывается получение пиридиновых солей с помощью илидов пиридиния.

К другим важным соединениям относятся пиперидины. Многие производные пиперидина являются фармакологически активными соединениями, в первую очередь противовирусными и противоопухолевыми препаратами³.

Нами предложен мультикомпонентный синтез соединений, содержащих как пиридиновый, так и пиперидиновый циклы. Предложен новый способ синтеза солей пиридиния, в котором илид пиридиния выступает в качестве одного из промежуточных продуктов. Выделение продукта осуществляется простым фильтрованием.



Литература

- Saverina E.A., Frolov N.A., Kamanina O.A., Arlyapov V.A., Vereshchagin A.N., Ananikov V.P. *ACS Infect. Dis.*, 2023, **9**, 394.
Sowmiah S., Esperança J. M. S. S., Rebelo L. P. N., Alfonso C. A. M. *Org. Chem. Front.*, 2018, **5**, 453.
Frolov N.A., Vereshchagin A.N. *Int. J. Mol. Sci.*, 2023, **24**, 2937.



НОВЫЕ СТЕРОИДНЫЕ МОДУЛЯТОРЫ ЭСТРОГЕНОВЫХ РЕЦЕПТОРОВ

Волкова Ю.А.,^а Щербаков А.М.,^б Диченко Я.В.,^в Заварзин И.В.^а

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

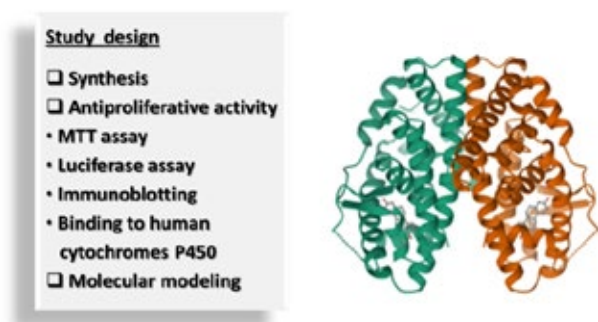
e-mail: yavolkova@gmail.com

^б *ФГБУ «НМИЦ онкологии им. Н.Н. Блохина» Минздрава России, Москва, Россия*

^в *Институт биоорганической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь*

Традиционно действие эстрогенов, в частности 17 β -эстрадиола, связывают с ядерными эстрогеновыми рецепторами типа α (ЭР α), которые функционируют как активируемые лигандом транскрипционные факторы. Несмотря на то, что ЭР α являются важной мишенью химиотерапевтических препаратов для лечения рака молочной железы¹, точная функция этих рецепторов в норме и при патологии еще изучается, поскольку ЭР α и ЭР β часто совместно экспрессируются в разных тканях.

Нами впервые в качестве модуляторов ЭР α были предложены модифицированные по кольцу D гетероциклическими остатками андростановые и прегнановые производные². В частности имидазо[1,2-а]пиридиновые, пиридазиновые и триазиновые производные стероидов аннелированного/связанного строения показали высокую активность. Для всех соединений продемонстрирована перспективность в качестве противораковых агентов в отношении рака молочной железы. Модуляторы ЭР α на основе стероидов обладают многочисленными преимуществами, такими как низкая токсичность, меньшая уязвимость к множественной лекарственной устойчивости и высокая биодоступность.



Литература

1. E. A. Ariazi, J. L. Ariazi, F. Cordera, V. C. Jordan, *Curr. Top. Med. Chem.* **2006**, 6, 181.
2. (a) A. S. Komendantova, A. M. Scherbakov, A. V. Komkov, V. V. Chertkova, A. O. Gudovanniy, E. I. Chernoburova, D. V. Sorokin, Y. U. Dzichenka, V. Z. Shirinian, Y. A. Volkova, *Bioorg. Chem.* **2019**, 91, 103142. (b) V. Birukova, A. Scherbakov, A. Ilina, D. Salnikova, O. Andreeva, Y. Dzichenka, I. Zavarzin, Y. Volkova, *J. Ster. Biochem. Mol. Biol.* **2023**, 231, 106309. (c) V. Malakhova, A. Scherbakov, D. Sorokin, H. Leanavets, Y. Dzichenka, I. Zavarzin, Y. Volkova, *Arch. Pharm.* **2024**, e2300651.

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

ДИЗАЙН ФОТОАКТИВИРУЕМЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ КРАСИТЕЛЕЙ BODIPY

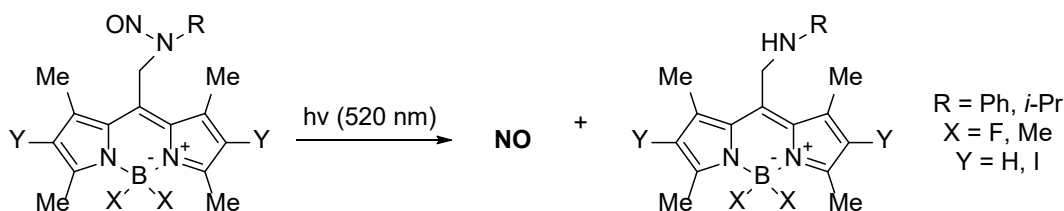
Панфилов М.А.,^a Лякишева И.В.,^a Рыкунов Д.А.,^a
Карогодина Т.Ю.,^{a,b} Москаленский А.Е.,^b [Воробьев А.Ю.](#)^a

^aНовосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова,
630090, Россия, Новосибирск, просп. акад. Лаврентьева 9,
e-mail: vor@nioch.nsc.ru

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

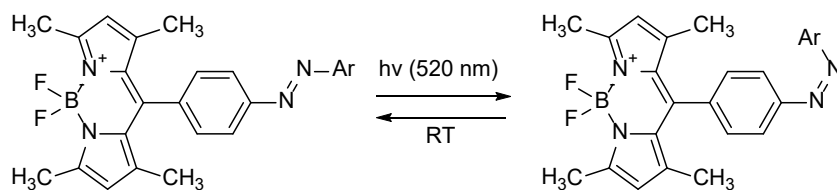
Интенсивное развитие фотофармакологии и фотобиологии в последнее десятилетие вызвало повышенный интерес к фотолabileм соединениям, высвобождающим биологически-активные молекулы под действием света, а также к фотопереключаемым молекулам. Наибольший интерес представляют такие превращения, осуществляющиеся в области видимого, красного и ближнего ИК света.

В нашей работе мы использовали подход, заключающийся в применении остова BODIPY в качестве антенны для поглощения света и инициирования фотопревращений. Нами из легкодоступных исходных соединений были получены *N*-нитрозо мезо-аминометил-BODIPY высвобождающие под действием зеленого света оксид азота (II) – важный газовый мессенджер, регулирующий множество физиологических процессов.



Данные молекулы хорошо растворимы в PDMS и позволяют создавать полимерные композиции испускающие NO под действием света, но не высвобождающие *N*-нитрозопроизводные. Переход от остова BODIPY к *aza*-BODIPY позволил получить фотодонор NO, работающий в красной области спектра.

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



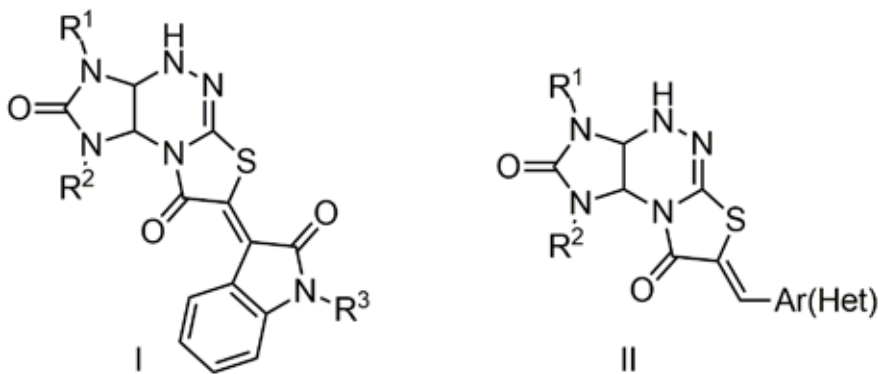
СИНТЕЗ НОВЫХ КЛАССОВ СОЕДИНЕНИЙ С ВЫСОКОЙ АНТИПРОЛИФЕРАТИВНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Газиева Г.А., Изместьев А.Н.

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 47,
e-mail: gaz@ioc.ac.ru*

Рак является серьезной проблемой общественного здравоохранения и одной из ведущих причин смертности. Белки тубулина являются хорошо проверенными мишенями для противоопухолевой терапии. Микротрубочки, состоящие из полимеров тубулина, участвуют в росте, делении, подвижности и внутриклеточном транспорте клеток. Агенты, воздействующие на микротрубочки, вмешиваются в процессы полимеризации/деполимеризации тубулина, нарушают процесс клеточного деления, вызывают остановку клеточного цикла и в конечном итоге приводят к развитию апоптоза клеток^{1,2}.

Настоящая работа посвящена синтезу новых классов соединений **I** и **II** – потенциальных ингибиторов полимеризации тубулина – конденсацией пергидроимидазотриазиндионов с изатинами или (гетеро)ароматическими альдегидами.



Исследована антипролиферативная активность синтезированных соединений рядов **I** и **II** в отношении 60 линий раковых клеток, их способность индуцировать апоптоз, влияние на клеточный цикл и полимеризацию тубулина.

Литература

1. McLoughlin E.C., O’Boyle N.M. *Pharmaceuticals*, 2020, **13**, 8.
2. Smolarczyk R., Czapla J., Jarosz-Biej M., Czerwinski K., Cichoń T. *Eur. J. Pharmacol.*, 2021, **891**, 173692.
3. Izmet’ev A.N., Svirshchetskaya E.V., Akopov S.B., Kravchenko A.N., Gazieva G.A. *RSC Med. Chem.*, 2024, **15**, 1258.

КАТИОННЫЕ ПАВ С КАРБАМАТНЫМ ФРАГМЕНТОМ: САМООРГАНИЗАЦИЯ, КОРРЕЛЯЦИЯ «СТРУКТУРА-АКТИВНОСТЬ» И ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

Гайнанова Г.А., Васильева Л.А., Маркелов А.К., Кузнецов Д.М.,
Любина А.П., Волошина А.Д., Захарова Л.Я., Синяшин О.Г.

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН,
420088, Казань, ул. Академика Арбузова, 8
e-mail: ggulnara@bk.ru*

Разнообразное практическое применение ПАВ от производства моющих средств до нефтедобывающей промышленности и синтеза наночастиц основано на их уникальной способности адсорбироваться на границах раздела фаз, снижать поверхностное натяжение и формировать наноразмерные структуры. Несмотря на широкое использование анионных и неионных ПАВ, катионные амфифилы занимают свою важную нишу, благодаря аффинности к отрицательно заряженным поверхностям.

Синтез новых катионных ПАВ с оптимальным балансом между токсичностью и функциональной активностью является ключевым этапом в формировании супрамолекулярных композиций нового поколения. В нашей лаборатории исследуется возможность введения биоразлагаемых фрагментов в структуру ПАВ в качестве одного из путей поиска новых амфифилов.

В рамках настоящей работы синтезирована гомологическая серия монокатионных ПАВ с карбаматным фрагментом на морфолиниевой платформе. Сформирована база данных, включающая следующие количественные показатели: (i) значения критической концентрации мицеллообразования в водных растворах, установленные методами тензиометрии, кондуктометрии, флуориметрии; (ii) гидродинамический диаметр агрегатов; (iii) солюбилизирующая способность по отношению к гидрофобному субстрату Оранжевый ОТ; (iv) значения минимальной ингибирующей концентрации в отношении грамположительных и грамотрицательных бактерий, в том числе метициллин-резистентных штаммов *S. aureus* MRSA-1 и MRSA-2. Проведен анализ полученных результатов по сравнению как с классическими аммониевыми ПАВ, так с катионными амфифилами, содержащими карбаматный фрагмент.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда и Академии наук Республики Татарстан по проекту № 24-23-20084, <https://rscf.ru/project/24-23-20084/>



СВЕРХБЫСТРЫЕ ФОТОПРОЦЕССЫ ДЛЯ БИСХРОМОФОРНЫХ ФЛЮОРЕСЦЕНТНЫХ ДИАРИЛЭТЕНОВ

Глебов Е.М.^а, Семионова В.В.^а, Поздняков И.П.^а, Мельников А.А.^б, Ширинян В.З.^в

^а*Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской Академии Наук, 630090, Новосибирск, ул. Институтская, 3,
e-mail: glebov@kinetics.nsc.ru*

^б*Институт спектроскопии Российской Академии Наук,
108840, Троицк, Москва, ул. Физическая, 5*

^в*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект, 47*

Современные сверхбыстрые методы исследования необходимы для понимания фотофизики и фотохимии органических фотохромных соединений, поскольку основные светоиндуцированные процессы для них протекают во временном диапазоне до 100 пс¹. Диарилэтены (ДАЕ) представляют собой один из наиболее востребованных классов органических фотохромов ввиду сочетания уникальных свойств: высокой фотостабильности, сохранения фотохромизма в твердом состоянии и возможности фотопереключения различных характеристик молекул.

В работе представлены исследования механизмов фотоиндуцированных процессов для бисхромофорных флуоресцентных ДАЕ²⁻⁴ во временном диапазоне от сотен фемтосекунд до минут с помощью комбинации физико-химических методов: сверхбыстрой (фемтосекундной) кинетической спектроскопии, наносекундного лазерного импульсного фотолиза, времяз разрешенной люминесценции и различных стационарных методов. Такой комбинированный подход позволяет строить полные механизмы фотохимических реакций: от поглощения светового кванта до образования конечных продуктов.

Литература

1. Kumpulainen T., Lang B., Rosspeintner A., Vauthey E. *Chem. Rev.*, 2017, **117**, 10826.
2. Glebov E.M., Pozdnyakov I.P., Semionova V.V., Lonshakov D.V., Lvov A.G., Shirinian V.Z., Melnikov A.A., Chekalin S.V. *Mendeleev Commun.*, 2020, **30**, 61.
3. Glebov E.M., Semionova V.V., Lazareva S.K., Smolentsev A.B., Fedunov R.G., Shirinian V.Z., Lvov A.G. *J. Lumin.*, 2022, **241**, 118472.
4. Semionova V.V., Pozdnyakov I.P., Grivin V.P., Plyusnin V.F., Tsentalovich Yu.P., Shirinian V.Z., Melnikov A.A., Chekalin S.V., Lvov A.G., Glebov E.M. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2023, **25**, 14179.

СРАВНЕНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ И КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ (I) И ЗОЛОТА (I)

Грудова М.В.,^а Галушко А.С.,^а Ильюшенкова В.В.,^а Скуратович В.А.,^{а,б} Анаников В.П.^а

^аИнститут органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 47 с.1,
e-mail: grudovamv@gmail.com

^бРоссийский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева,
125047 Москва, Миусская пл., 9

Исследования, посвященные соединениям золота (I) и меди (I), активно развиваются в течение последних двадцати лет.^{1,2} При этом, в области каталитических исследований используются или хорошо определенные комплексы, или металлические частицы с хорошо/плохо определенной структурой, каждая из которых проявляет уникальное каталитическое свойство.

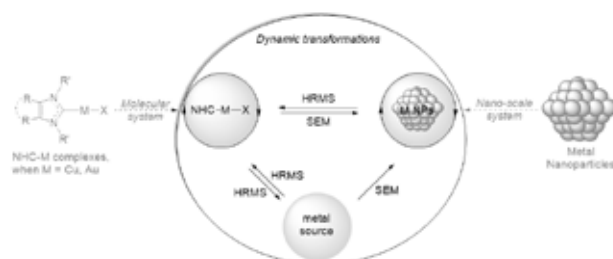


Рисунок 1. Динамическое поведение металлокомплексов и наночастиц в системах M-NHC (когда M = Cu, Au).

В данной работе были изучены химические и физические свойства комплексов золота (I) и меди (I).^{3,4} С помощью масс-спектрометрии высокого разрешения с ионизацией электрораспылением и электронной микроскопии были изучены динамические превращения металлокомплексов. Для сравнения каталитической активности комплексов золота (I) и меди (I) были изучены описанные в литературе реакции (такие как A³-сочетание, «клик»-реакция азид-алкинового сочетания, реакция Чана-Лама и др.).

Литература

1. Collado A., Nelson D. J., Nolan S. P., *Chem. Rev.*, 2021, **121**, 8559–8612.
2. West M. J., Fyfe J. W., Vantourout J. C., Watson A. J., *Chem. Rev.*, 2019, **119**, 12491–12523.
3. Grudova M.V., Galushko A.S., Ilyushenkova V.V., Minyaev M.E., Fakhrutdinov A.N., Prima D.O., Ananikov V.P., *Inorg. Chem. Front.*, 2024, **11**, 1839-1851.
4. Galushko A.S., Skuratovich V.A., Grudova M.V., Ilyushenkova V.V., Ivanova N.M., *Russ. Chem. Bull. Chem. Series*, 2024, **73** (5).

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-13-00171.

ЦИКЛОАЛКИНОВЫЕ РЕАГЕНТЫ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

Данилкина Н.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,
198504, Санкт-Петербург, Университетский пр. 26

Клик-химия – уникальный синтетический инструмент, позволяющий легко варьировать свойства молекул. Циклические алкины являются одним из наиболее важных классов биоортогональных клик-реактивов (Рис. 1А).

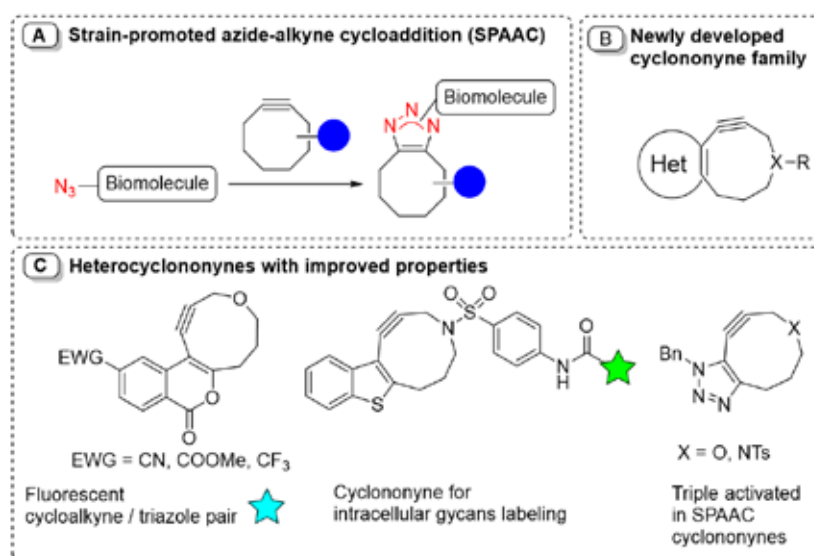


Рисунок 1. Клик-реакция и клик-реактивы на основе циклоалкинов.

Несмотря на то, что циклоалкины как биоортогональные реагенты известны с 2004 года,¹ сегодня интерес к поиску новых стабильных и активных в клик-реакции циклоалкиновых структур по-прежнему чрезвычайно высок. Недавно нами были разработаны гетероциклические циклононины с оптимальным балансом стабильность-активность в SPAAC, достигаемым за счет стереоэлектронных эффектов гетероатома и гетероцикла (Рис. 1В).² В данной работе мы продолжаем рациональный дизайн циклоалкиновых реагентов и показываем, как изменяя природу гетероцикла, гетероатома и заместителей в обоих фрагментах, можно добиться увеличения реакционной способности циклоалкинов и придать им важные для практического использования свойства (Рис. 1С).

Литература

- Agard N.J., Prescher J.A.; Bertozzi C.R. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15046.
- Danilkina N.A., Govdi A.I., Khlebnikov A.F., Tikhomirov A.O., Sharoyko V. V., Shtyrov A.A., Ryazantsev M.N., Bräse S., Balova I.A. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 16519.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 24-23-00377.

ЗОЛОТО-КАТАЛИЗИРУЕМАЯ ДИФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ АЛКИНОВ

Дубовцев А.Ю.

Санкт-Петербургский государственный университет,
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб. 7/9,
e-mail: a.dubovtsev@spbu.ru

На сегодняшний день золото – это один из наиболее востребованных и перспективных металлов в катализе¹. Важнейшая область применения «золотого» катализа неразрывно связана с уникальным сродством катионных частиц Au(I) и Au(III) к соединениям с кратными углерод-углеродными связями – тем самым соединения золота способны активировать ненасыщенные углеводороды связи в реакциях нуклеофильного присоединения. Особенно широко «золотой» катализ применяется для дифункционализации алкинов, способных, таким образом, выступать в роли молекулярных строительных блоков для удобной и лёгкой сборки ценных органических продуктов.

В представляемом докладе будут рассмотрены следующие релевантные теме результаты, полученные в научной группе докладчика, а именно:

- золото-катализируемое взаимодействие электрон-дефицитных и электрон-избыточных алкинов с OH- и NH-нуклеофилами позволяет селективно получать продукты гидроксирования и гидроаминирования [*Green Chem.*, 2022, 3314; *Adv. Synth. Catal.*, 2023, 2428; *Org. Lett.*, 2023, 8756];
- в присутствии комплексов золота инамиды и цианамиды вступают в реакции формального (2+2+2) и (4+2) циклоприсоединения, приводящие к полиаминозамещённым азаетероциклам [*Adv. Synth. Catal.*, 2020, 2672; *Org. Biomol. Chem.*, 2021, 4577; *J. Org. Chem.*, 2021, 7218; *J. Org. Chem.*, 2021, 17804];
- окисление активированных комплексами золота алкинов под действием кислород- и нитрен-трансферных реагентов, протекающее через образование высоко реакционноспособных «золотых» α -оксо и α -имино-карбенов, позволяет получать разнообразные O- и N-содержащие продукты [*Eur. J. Org. Chem.*, 2019, 1856; *J. Org. Chem.*, 2020, 745; *Org. Lett.*, 2019, 4116; *J. Org. Chem.*, 2021, 1748; *Adv. Synth. Catal.*, 2019, 2926; *Adv. Synth. Catal.*, 2022, 3697; *J. Org. Chem.*, 2021, 12964; *Org. Chem. Front.*, 2022, 5133].

Литература

I. Alyabyev S. B., Beletskaya I. P. *Russ. Chem. Rev.*, 2017, **86**, 689.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-73-10008.



ПРИМЕНЕНИЕ 3D-ПЕЧАТИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ И БЕЗОПАСНОСТИ СИНТЕЗОВ НА ОСНОВЕ АЦЕТИЛЕНА

Ерохин К.С., Анаников В.П.

*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук,
119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47,
e-mail: erokhin@ioc.ac.ru*

Ацетилен является важнейшим строительным блоком в органическом синтезе благодаря своей доступности. Однако работа с ним сопровождается рядом сложностей (необходимость дополнительного оборудования для хранения и работы, взрывоопасность). Удобным источником ацетилена является карбид кальция. В случае чувствительных к влаге и продуктам гидролиза CaC_2 реакций (напр., катализируемых комплексами металлов) процесс получения ацетилена и целевая реакция должны быть разделены в пространстве.

Мощнейшим инструментом для разработки, прототипирования и изготовления реакторов и других химических устройств являются аддитивные технологии. Это обусловлено возможностью быстрого прототипирования и изготовления реакторов со сложным внутренним строением, создание которых классическими методами трудозатратно, а в ряде случаев просто невозможно.

В настоящей работе разработаны устройства для проведения синтезов на основе ацетилена, которые были изготовлены с помощью 3D-печати методом послойного наплавления. Данные устройства были опробованы в синтезе серазамещенных этенов и бутадиенов-1,3. Разработанные устройства отличаются удобством использования, миниатюрными размерами и обеспечивают улучшенную безопасность проведения процессов.

Литература

1. Erokhin K.S., Gordeev E.G., Samoylenko D.E., Rodygin K.S., Ananikov V.P. *Int. J. Mol. Sci.*, 2021, **22**, 9919.
2. Rodygin K.S., Lotsman K.A., Erokhin K.S., Korabelnikova V.A., Ananikov V.P. *Int. J. Mol. Sci.* 2022, **23**, 2763.
3. Erokhin K.S., Ananikov V.P. *Org. Process Res. Dev.* 2023, **27**, 1144–1153.

СВЕРХКРИТИЧЕСКИЙ CO₂ – ПЕРСПЕКТИВНАЯ СРЕДА ДЛЯ ФОТОПРОМОТИРУЕМЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

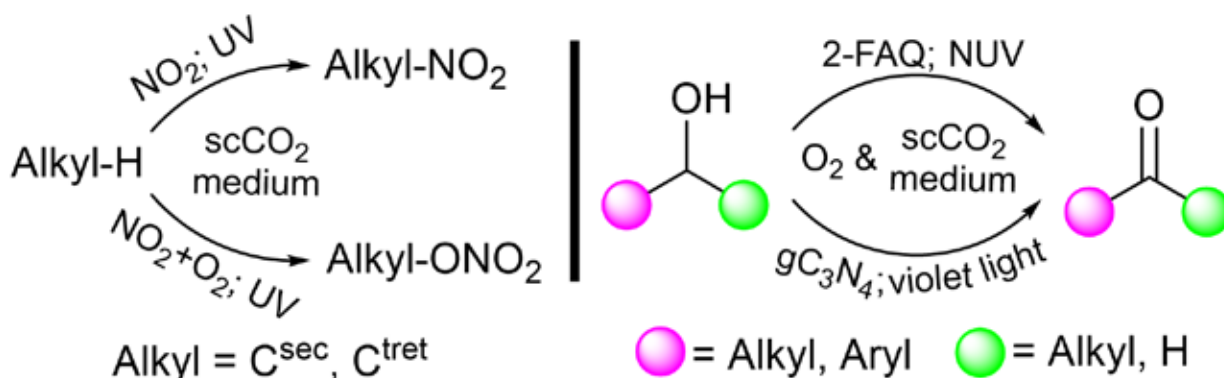
Жарков М.Н., Меркулов В.Г., Иванова Е.А., Турова О.В., Злотин С.Г.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук,
119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47,
e-mail: mnzharkov@ioc.ac.ru

Реакционная среда – важнейший фактор, определяющий не только параметры процесса, но и его результат. Окисление – один из наиболее важных часто встречающихся в лабораторной и промышленной практике типов реакций, который по умолчанию является трудно контролируемым, пожаро- и взрывоопасным и образующим значительное количество отходов. Использование в качестве реакционной среды сверхкритического диоксида углерода (scCO₂), обладающего рядом уникальных и практически полезных свойств, позволяет существенно снизить риски проведения процессов окисления, а также повысить эффективность реакций окисления, том числе фотопромотируемых, которые сегодня набирают огромную популярность в лабораторной и уже находят применение в малотоннажной химии.

Нашей научной группой предложен безопасный способ функционализации алканов с помощью реакции фотопромотируемого нитрования оксидом азота (IV) в среде scCO₂.

Разработан эффективный подход к фотокаталитическому окислению спиртов различного строения молекулярным кислородом или воздухом в среде scCO₂ с использованием доступного органокатализатора – 2-фторантрахинона (2-FAQ). Еще одно направление – фотоокислительные процессы в среде scCO₂ в присутствии каталитических систем на основе графитоподобного нитрида углерода. Уже продемонстрирована их эффективность в реакциях окисления ароматических спиртов и сульфидов.



Литература

1. Ivanov R., et al. *ChemPhotoChem*, 2022, **6** (8), e202200084
2. Merkulov V., et al. *ChemPhotoChem*, 2024, **8** (4), e202300233

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-73-00071.

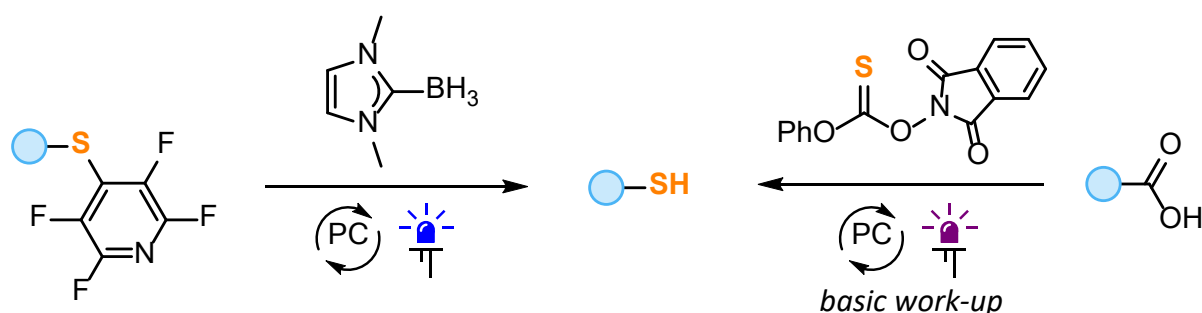


ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ ТИОЛОВ

Зубков М.О., Кособоков М.Д., Дильман А.Д.

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект, 47,
e-mail: zubkowmisha@gmail.com*

Тиолы являются важным классом органических соединений, широко используемым в химии материалов, биоорганической химии и классическом синтезе. В то же время они являются универсальными донорами атома водорода для органических радикалов¹, что делает синтез тиолов в радикальных условиях затруднительным. Существующие подходы включают в себя диссоциативную и ассоциативную стратегии синтеза.



В первом случае свободный тиол образуется в результате разрыва связи углерод-сера. Например, нами был разработан фотохимический подход к деарилрованию производных 4-(меркапто)перфторпиридина в присутствии карбен-борана². Во втором случае свободный радикал перехватывается серосодержащими радикальными ловушками с промежуточным образованием суррогатов тиолов. Так, нами был предложен метод тиолирования алкилкарбоновых кислот, реализуемый при облучении видимым светом в присутствии акридинового фотокатализатора³.

Литература

1. F. Dénès, M. Pichowicz, G. Povie, P. Renaud *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 2587–2693.
2. L. I. Panferova, M. O. Zubkov, M. D. Kosobokov, A. D. Dilman *Org. Lett.*, 2022, **24**, 8559–8563.
3. D. L. Lipilin, M. O. Zubkov, M. D. Kosobokov, A. D. Dilman *Chem. Sci.*, 2024, **15**, 644–650.

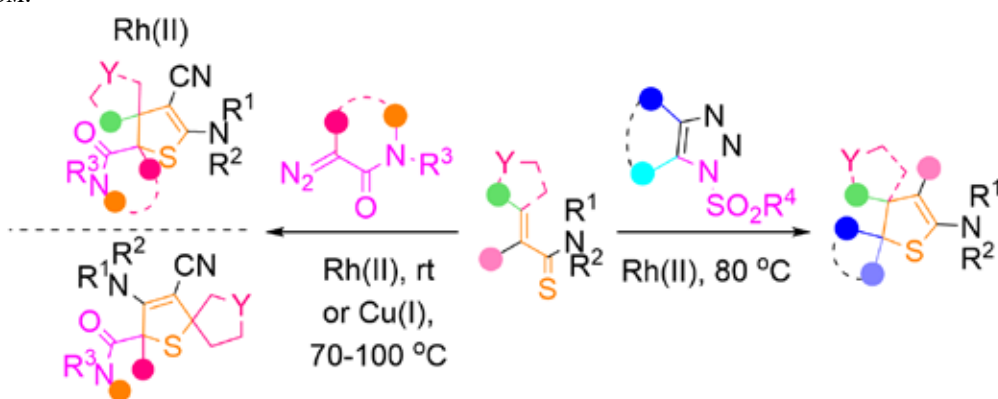
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 21-73-10129.

РЕАКЦИИ ТИОАМИДОВ АКРИЛОВЫХ КИСЛОТ С ПРЕДШЕСТВЕННИКАМИ КАРБЕНОИДОВ И НИТРЕНОИДАМИ

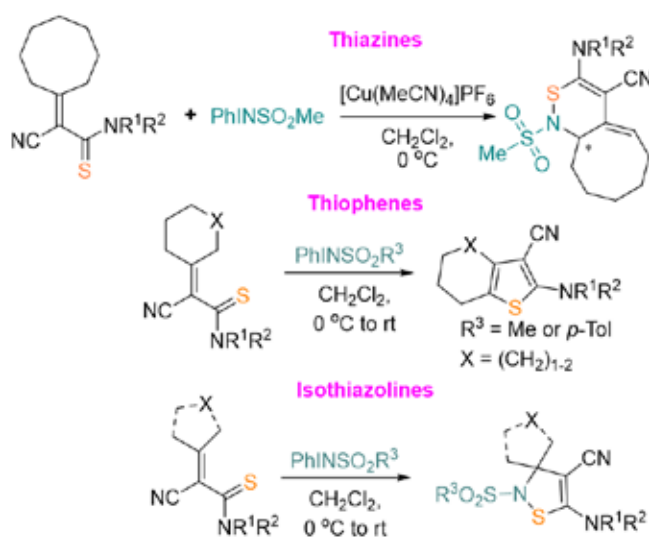
Илькин В.Г., Филимонов В.О., Силайчев П.С., Березкина Т.В., Бакулев В.А.

Уральский федеральный университет
620062, Свердловская область, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
v.g.ilkin@urfu.ru

Были исследованы Rh(II)- и Cu(I)-катализируемые реакции тиаминов акриловых кислот с 1-сульфонил-триазилами и диазоамидами как метод синтеза дигидротиофенов с высокой степенью структурного разнообразия. Также был разработан энантиоселективный вариант реакции циклоалкилиденных тиаминов с 3-дiazометиллиндолин-2-оном.¹



В реакции циклоалкилиденных тиаминов с нитреноидами могут быть получены тиазины, тиофены или изотиазолины, в зависимости от размера цикла используемого для реакции тиамида.²



Список литературы

1. V.G. Ilkin, V.O. Filimonov, et al. Org. Chem. Frontiers 2024, Advance Article.
2. In Press.

Работа была поддержана Российским Научным Фондом (грант № 23-13-00248).

ОРГАНОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ И ЗАМЕЩЕНИЕ В ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫХ ВИНИЛГАЛОГЕНИДАХ

Ильюшенко М.К., Саликов Р.Ф., Томилов Ю.В.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 47,
e-mail: motissyat@gmail.com

Органокаталитическая активация электронодефицитных систем в настоящий момент успешно применяется для проведения превращений самого разного характера (Рис.1а). Тем не менее, в контексте синтеза β -замещенных акцепторов Михаэля этот подход реализован лишь для крайне активных олефинов (Рис.1б). В настоящей работе представлены результаты исследования нуклеофильного катализа в реакциях присоединения-элиминирования в электрофильных винилгалогенидах.

«Золотой стандарт» нуклеофильных катализаторов DMAP позволяет провести сочетания стерически загруженных винилхлоридов и слабокислых нуклеофилов с хорошими выходами (Рис.1в). Всего было испробовано 16 типов нуклеофилов, в ряде успешных случаев были выполнены сочетания, неизвестные в некаталитическом варианте. Нуклеофильный катализ позволяет использовать неполярные растворители и слабоосновные условия, что подавляет нежелательные побочные процессы и повышает эффективность реакций.

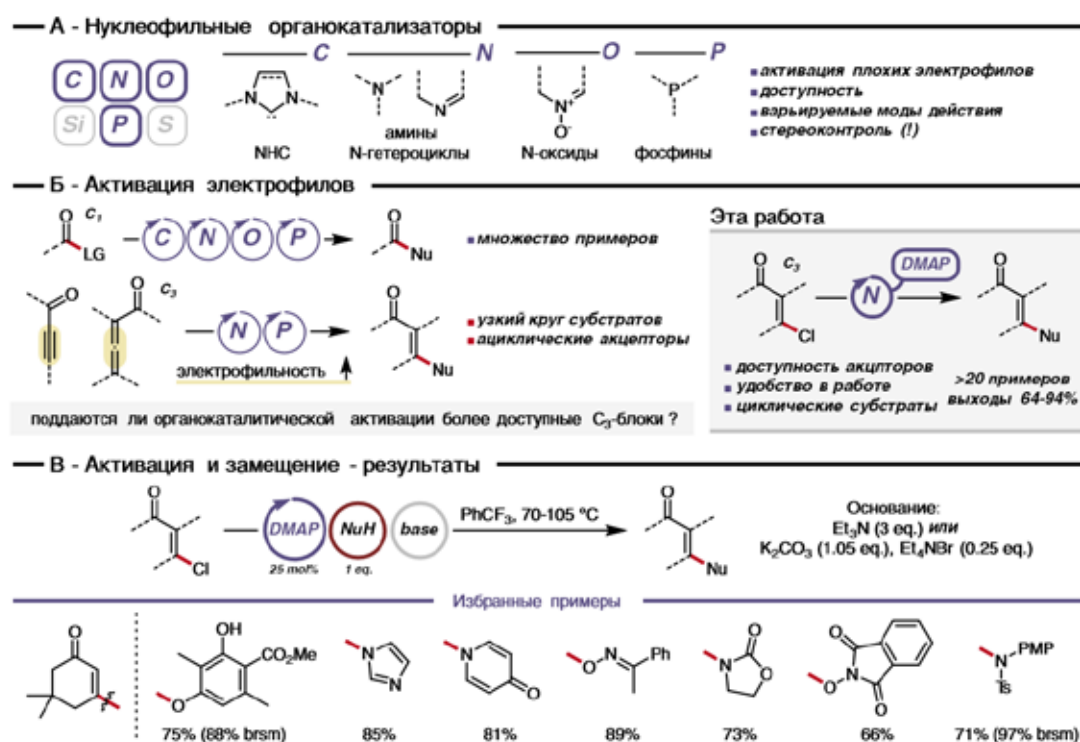


Рисунок 1. Нуклеофильный катализ в реакциях присоединения-элиминирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-73-10181.

ОКСОДИАЗОНИЙ-КАТИОН $[-N=N=O]^+$ В СИНТЕЗЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

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

*Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского Российской академии наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 47,
e-mail: klenov@ioc.ac.ru*

Оксодиазаний-катион $[-N=N=O]^+$ является частицей, изoeлектронной нитроний-катиону $[O=N=O]^+$. Промежуточное образование этого катиона позволяет объяснить механизм протекания различных реакций циклизации, приводящих к гетероциклическим системам, содержащим азоксифрагмент $[-N=N(O)-]$ в своем составе (Схема 1). Для многих из этих соединений способ синтеза с использованием иона $[-N=N=O]^+$ является единственным.

В докладе обсуждается использование оксодиазаний-катиона в синтезе гетероциклов, рассматриваются различные методы его генерации и особенности его реакционной способности.

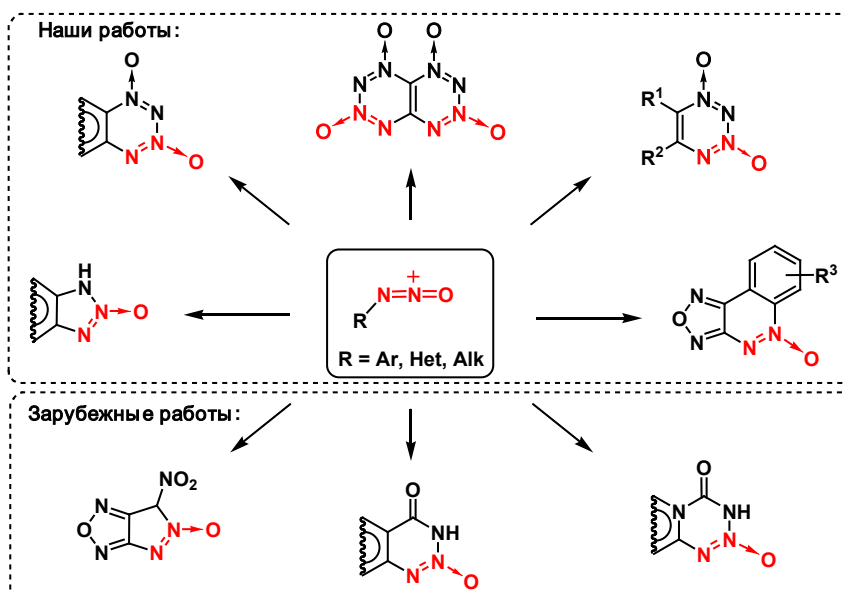


Схема 1. Синтез гетероциклических соединений с использованием иона оксодиазония.

ГИПОФОСФИТ НАТРИЯ – ЗЕЛЁНЫЙ И ДОСТУПНЫЙ ВОССТАНОВИТЕЛЬ ДЛЯ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО АМИНИРОВАНИЯ

Клюев Ф.^{1,2}, Афанасьев О.², Подъячева Е.^{1,2}, Чусов Д.^{1,2}

¹Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия

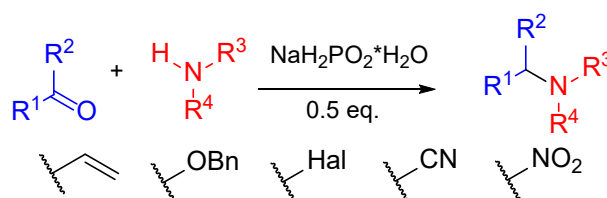
²Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия
e-mail: fsklyuev@edu.hse.ru

Восстановительное аминирование играет ключевую роль в фармацевтической и медицинской химии благодаря своим синтетическим достоинствам и повсеместному присутствию аминов среди биологически активных соединений. Азотсодержащие соединения играют важную роль в различных областях химии. Известны различные восстановители для восстановительного аминирования. Основной проблемой распространенных восстановителей является баланс между активностью и селективностью. Например, один из наиболее селективных реагентов, триацетоксидборгидрид натрия, может восстанавливать исходные карбонильные соединения до спиртов, тем самым снижая выход целевых аминов. Небольшое количество функциональных групп выживает при использовании типичных восстановителей.

Мы разработали новую восстановительную систему для реакции восстановительного аминирования с использованием гипохлорита натрия. Данный восстановитель нетоксичный, стабильный, дешевый, а также экологически чистый. При исследовании субстратной специфичности была показана толерантность к различным функциональным группам. Также была продемонстрирована возможность масштабирования синтеза и достижения E фактора < 1.¹



- non-toxic
- cheap reagent
- gram scale
- E factor < 1



Литература

1. Kliuev, F.; Kuznetsov, A.; Afanasyev, O. I.; Runikhina, S. A.; Kuchuk, E.; Podyacheva, E.; Tsygankov, A. A.; Chusov, D. Sodium Hypophosphite as a Bulk and Environmentally Friendly Reducing Agent in the Reductive Amination. *Org. Lett.* **2022**, 24 (42), 7717–7721. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.2c02807>.

Эта работа была финансово поддержана Российским Научным (грант 22-73-00275).

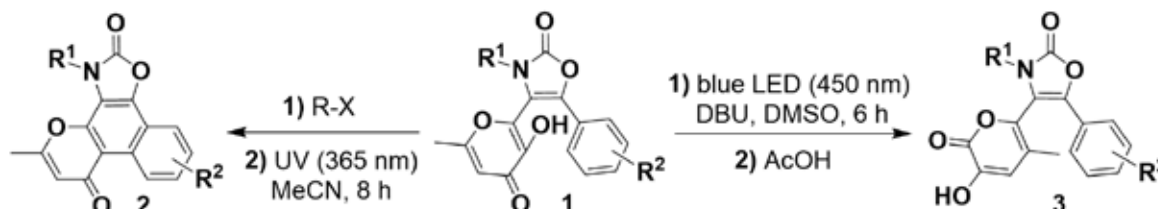
ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АЛЛОМАЛЬТОЛСОДЕРЖАЩИХ ТЕРАРИЛЕНОВ С ОКСАЗОЛ-2-ОНОВЫМ МОСТИКОВЫМ ФРАГМЕНТОМ

Комогорцев А.Н., Мелехина В.Г., Милютин К.В., Личицкий Б.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, 119991, Москва, Ленинский просп., 47,
e-mail: dna5@mail.ru

В последнее время фотохимические процессы привлекают все большее внимание исследователей благодаря их широкому применению в различных областях органической химии. Среди огромного разнообразия таких трансформаций значительный интерес вызывают фотопревращения производных 3-гидроксипиран-4-она (алломальтола)¹.

В рамках продолжающихся исследований фотоиндуцированных превращений 2-замещенных производных 3-гидроксипиран-4-она было проведено комплексное изучение фотохимических свойств алломальтолсодержащих терариленов **1** с оксазол-2-оновым мостиковым фрагментом.



Мы показали, что для таких систем под действием УФ-света возможно одновременное протекание двух фотопроцессов: классической 6 π -электроциклизации 1,3,5-гексатриеновой системы и ESIPT-индуцированного сужения пиранонового цикла. При этом модификация гидроксильной группы приводит к полному блокированию ESIPT-процесса и региоспецифичному получению полициклических продуктов **2**². В то же время для анионов, образующихся под действием DBU из соответствующих терариленов **1**, нами была обнаружена неизвестная ранее фотохимическая перегруппировка, протекающая при облучении светом с длиной волны 450 нм и приводящая к изомерным 3-гидроксипиран-2-онам **3**³.

Литература

1. Milyutin C. V., Komogortsev A. N., Lichitsky B. V., Melekhina V. G., Minyaev M. E. *Org. Lett.*, 2021, **23**, 5266.
2. Komogortsev A. N., Lichitsky B. V., Melekhina V. G., Nasyrova D. I., Milyutin C. V. *J. Org. Chem.*, 2021, **21**, 15345.
3. Komogortsev A. N., Melekhina V. G., Lichitsky B. V. *Org. Biomol. Chem.*, 2024, **22**, 1686.

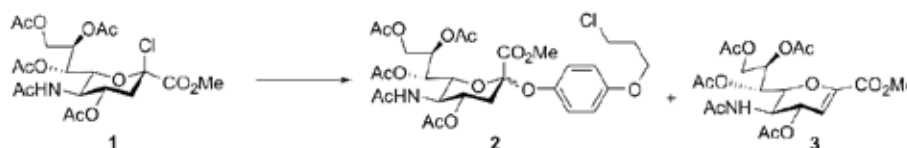


НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ ХЛОРА ПРИ ТРЕТИЧНОМ АТОМЕ УГЛЕРОДА: S_N1–S_N2 ДИХОТОМИЯ

Мячин И.В., Мамиргова З.З., [Кононов Л.О.](#)

Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 47,
e-mail: leonid.kononov@gmail.com, kononov@ioc.ac.ru

Синтез гликозидов сиаловых кислот с природной α-конфигурацией представляет собой трудную задачу из-за отсутствия стереоконтролирующих групп. Большинство стереоселективных реакций сиалилирования протекает по S_N2-подобному маршруту¹. В ходе наших исследований возможности использования сиалилхлоридов в непрототируемом гликозилировании фенолов в условиях межфазного катализа² (в колбе и в микрофлюидных условиях) была обнаружена^{3,4} необычная чувствительность выхода арилсиалозидов (10–66%) и стереоселективности реакции (α:β = 0.9:1–32:1) не только к природе электрофила/нуклеофила, но и к концентрации реагентов (5–200 ммоль/л), а в микрофлюидных условиях – также к скорости потока (2–1000 мкл/мин) и типу используемого миксера. Для рационального объяснения *всей* совокупности фактов мы были вынуждены предположить, что эта реакция протекает по S_N1-подобному маршруту (через гликозил-катион), а стереохимический результат определяется исключительно презентацией⁴ молекул сиалилхлорида на поверхности супрамеров (см. обзоры^{5,6}), которая определяет пространственную доступность различных сторон гликозил-катиона, образующегося из сиалилхлорида, и модулируется концентрацией и способом смешения реагентов, а также (в микрофлюидных условиях) режимом течения потока (см. обзор⁷).



Литература

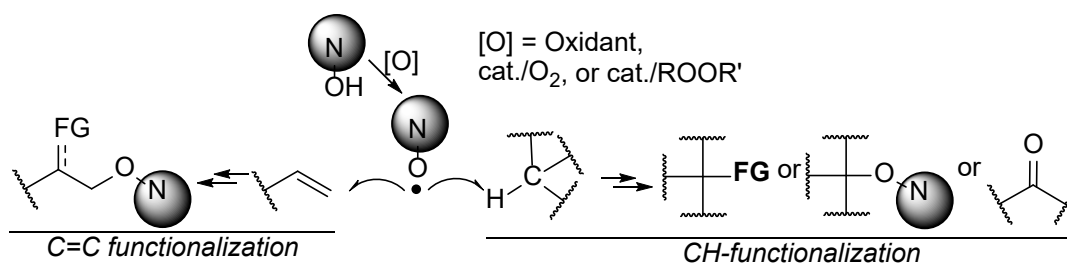
1. De Meo C., Goeckner N., In *Comprehensive Glycoscience*. 2nd ed.; Barchi, J. J., Vidal, S. (Eds.) – Amsterdam: Elsevier, 2021. – Vol. 2, p. 228.
2. Roy R., Tropper F.D., Cao S., Kim J.M., In *Phase-Transfer Catalysis*. Halpern M. (Ed.) – Washington, DC: American Chemical Society, 1997. – p. 163.
3. Myachin I.V., Mamirgova Z.Z., Stepanova E.V., Zinin A.I., Chizhov A.O., Kononov L.O. *Eur. J. Org. Chem.* 2022, **2022**, e202101377.
4. Myachin I.V., Kononov L.O. *Catalysts* 2023, **13**, 313.
5. Kononov L.O. *RSC Adv.* 2015, **5**, 46718.
6. Sedláč M. *Front. Soft Matter* 2023, **3**, 1225709.
7. Myachin I.V., Kononov L.O. *Inventions* 2023, **8**, 128.

***N,O*-ЦЕНТРИРОВАННЫЕ РАДИКАЛЫ В ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ БАЗОВЫХ КЛАССОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

**Крылов И.Б., Будников А.С., Лопатьева Е.Р., Лапшин Д.А., Шевченко М.И.,
Монин Ф.К., Терентьев А.О.**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, 119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 47,
e-mail: krylovigor@yandex.ru

Электрондефицитные *N,O*-центрированные радикалы находят широкое применение в органическом синтезе в качестве редокс-органокатализаторов для селективной свободнорадикальной *CN*-функционализации.^{1,2} Они образуются в мягких окислительных условиях из соответствующих *N*-гидроксисоединений и выступают в роли высокоэффективных акцепторов атома водорода с разрывом *C–H* связи. В зависимости от условий синтеза, *N,O*-радикалы могут служить для селективного аэробного окисления *CN*-реагентов,² введения различных функциональных групп,^{1,3} или выступать дополнительно в роли *O*-компонента для окислительного *C–O* сочетания.^{1,4–6} Помимо *CN*-функционализации, *N*-окисильные радикалы находят широкое применение в радикальной дифункционализации *C=C* связей.^{5,6}



Литература

1. Tretyakov E.V., Ovcharenko V.I., Terent'ev A.O., Krylov I.B., Magdesieva T.V., Mazhukin D.G., Gritsan N.P. *Russ. Chem. Rev.*, 2022, **91**, RCR5025.
2. Krylov I.B., Lopat'eva E.R., Subbotina I.R., Nikishin G.I., Yu B., Terent'ev A.O. *Chin. J. Catal.*, 2021, **42**, 1700–1711.
3. Lopat'eva E.R., Krylov I.B., Segida O.O., Merkulova V.M., Ilovaisky A.I., Terent'ev A.O. *Molecules*, 2023. V. 28. P. 934.
4. Budnikov A.S., Krylov I.B., Kuzmin I.V., Segida O.O., Lastovko A.V., Shevchenko M.I., Nikishin G.I., Terent'ev A.O. *Org. Chem. Front.* 2023, **10**, 388–398.
5. Budnikov A.S., Krylov I.B., Lastovko A.V., Dolotov R.A., Shevchenko M.I., Terent'ev A.O. The Diacetylinoxyl Radical in Oxidative Functionalization of Alkenes. *Org. Biomol. Chem.* **2023**, 21, 7758–7766.
6. Lopat'eva E.R., Krylov I.B., Paveliev S.A., Emtsov D.A., Kostyagina V.A., Korlyukov A.A., Terent'ev A.O. *J. Org. Chem.* 2023, **88**, 13225–13235.

Работа ведется при финансовой поддержке РНФ, проект 24-13-00439.

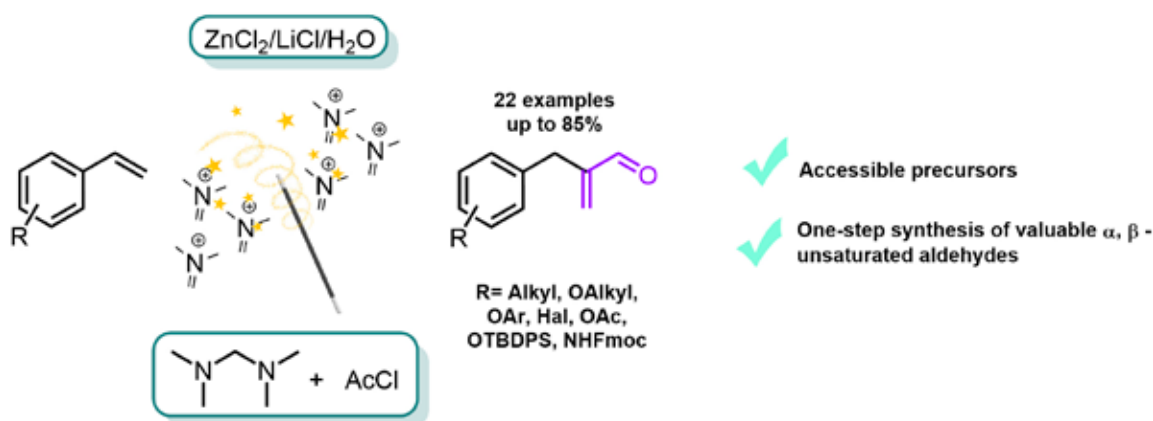


ONE-POT СИНТЕЗ 2-БЕНЗИЛАКРИЛАЛЬДЕГИДОВ ИЗ ЗАМЕЩЕННЫХ СТИРОЛОВ

Кудряшова Е.С., Ярушина М.А., Отвагин В.Ф., Федоров А.Ю.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
e-mail: ESKudriashova@yandex.ru

На сегодняшний день α , β -ненасыщенные альдегиды являются одними из ключевых строительных блоков для различных органических производных. За счет своей высокой реакционной способности в совокупности с бифункциональной природой, включающей два реакционных центра, α , β -ненасыщенные альдегиды легко вступают во всевозможные реакции циклизации. Известные пути получения α , β -ненасыщенных альдегидов требуют многостадийных синтезов и поэтому не всегда могут быть легко реализованы на практике. Нашим коллективом недавно была обнаружена уникальная реакционная способность иминиевых аминотетилирующих реагентов, позволяющих одностадийно («one-pot») синтезировать α , β -ненасыщенные альдегиды из соответствующих производных стиролов посредством добавок $\text{ZnCl}_2/\text{LiCl}/\text{H}_2\text{O}$ [1]:



В целях установления предполагаемого механизма были проведены реакции с полностью замещенным дейтериями и дизамещенным N,N,N',N' -тетраметилметиленадиамин, а также проведены расчеты методом DFT.

Структура полученного α,β -ненасыщенного альдегида может быть использована в синтезе класса отдушек – аналогов лилия (2-(4-третбутилбензил)пропиональдегид) цикламена альдегида (2-(4-изопропилбензил)пропиональдегид), сокращая синтетическую цепочку на 2-3 стадии, относительно имеющихся патентов [2].

Литература

- Kudriashova E.S., Yarushina M.A., Gavryushin A.E., Grishin I.D., Malysheva Y.B., Otvagin V.F., Fedorov A.Yu. // Organic Letters, 2023, **25** (27), 4996-5000.
Ramachandran, R., Schaefer, B. Lily-of-the-valley fragrances. // ChemTexts, 2019, 5, 1-34.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-73-00093.

НЕРУТЕНИЕВЫЕ АВТОКОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ ГЕЛИ, ПРИВОДИМЫЕ В ДЕЙСТВИЕ РЕАКЦИЕЙ БЕЛОУСОВА-ЖАБОТИНСКОГО

Лагунова О.В., Чупахин Е.Г.

*Центр нелинейной химии, Балтийский федеральный университет им. И. Канта,
236040, Калининград, Университетская 2,
e-mail: propagalagunova@gmail.com*

Синтез и исследование автономных автоколебательных полимерных гелей, изменяющих свои свойства при протекании колебательной реакции Белоусова-Жаботинского (БЖ), является активно развивающимся направлением науки с широкими перспективами применения, такими как создание мягких актуаторов, микронасосов, молекулярных транспортных систем, устройств обработки информации на основе химических волн^{1,2}.

Для создания автоколебательных гелей впервые использовались и до сих пор используются комплексы рутения, чаще всего производные трис(2,2'-бипиридил)рутения(II) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (являющиеся катализаторами реакции БЖ), иммобилизируемые в полимерные сетки, например, сшитый полиакриламид или поли(N-изопропилакриламид). Периодические изменения окислительного состояния катализатора приводят к изменениям свойств геля (цвет, размер, прозрачность), что связано с изменением различных физических свойств полимеров, таких как температура фазового перехода и степень набухания геля. Несмотря на популярность комплексов рутения, их применение ограничено из-за высокой стоимости, сложности синтеза и фоточувствительности.

Мы сообщим о последних достижениях в области синтеза автоколебательных гелей БЖ, работающих на основе нерутениевых катализаторов, таких как ионы церия, комплексы железа и кобальта, сделаем обзор их применения и методов исследования, а также обозначим современные проблемы и вызовы в этой области.

Литература

1. Yoshida, R. Creation of Softmaterials Based on Self-Oscillating Polymer Gels. Polym J 2022, 54 (7), 827–849. <https://doi.org/10.1038/s41428-022-00638-8>.
2. Mallphanov, I. L.; Vanag, V. K. Chemical Micro-Oscillators Based on the Belousov–Zhabotinsky Reaction. Russ. Chem. Rev. 2021, 90 (10), 1263–1286. <https://doi.org/10.1070/RCR5009>.
3. Yoshida, R.; Takahashi, T.; Yamaguchi, T.; Ichijo, H. Self-Oscillating Gel. J. Am. Chem. Soc. 1996, 118 (21), 5134–5135. <https://doi.org/10.1021/ja9602511>.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 24-23-00603.

ГЕТАРИЛФУРОКСАНЫ: МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА НОВЫХ ЭНЕРГОЕМКИХ МАТЕРИАЛОВ

Ларин А.А.^а, Стеблецова И.А.^а, Дегтярев Д.Д.^а, Мельников И.Н.^б, Ферштат Л.Л.^а

^аИнститут органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект 47,
e-mail: al_larin@ioc.ac.ru

^бФИЦ Институт химической физики Н.Н. Семенова РАН,
119991, г. Москва, Косыгина, д.4.

Богатые азотом энергоемкие материалы, состоящие из комбинации нескольких гетероциклических субъединиц, сохраняют свои лидирующие позиции в области материаловедения¹. В связи с этим крайне важно получать новые высокоэнергетические материалы со сбалансированным набором физико-химических свойств. В данной работе рассматривается разработка эффективных методов получения азот-кислородных систем на основе 1,2,3-триазола, 1,2,4-триазола, 1,2,4-оксадиазола, 1,3,4-оксадиазола, тетразола, в том числе энергетических солей², содержащих ядро фуросана, и полной оценке их физико-химических и специальных свойств.

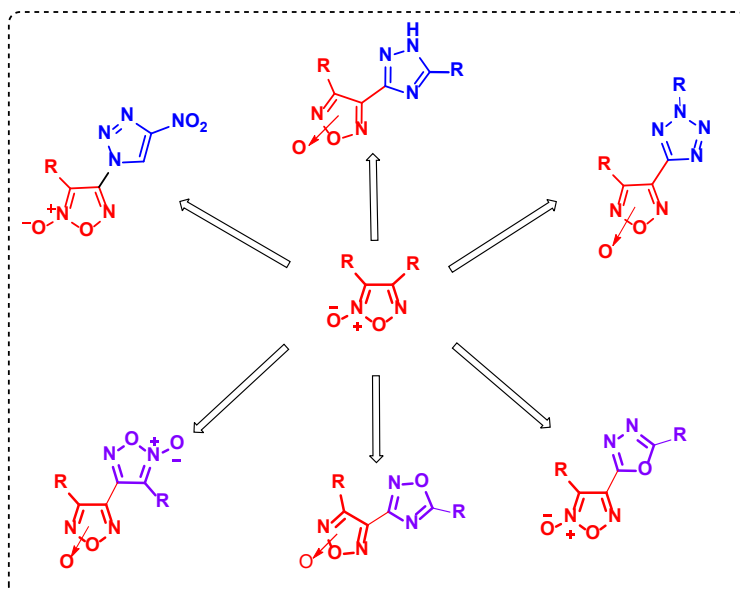


Рисунок 1. Возможные пути гетероциклизации фуросанового цикла.

Литература

1. Larin A.A., Degtyarev D.D., Ananyev I.V., Pivkina A.N., Fershtat, L.L. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 470, 144144.
2. Larin A.A., Pivkina A.N., Ananyev I.V., Khakimov, D.V., Fershtat, L.L. *Frontiers in Chemistry*, **2022**, 10, 1012605.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-43-00090.

МЕТАЛЛ-ТЕМПЛАТНЫЙ МЕТОД АСИММЕТРИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ТРУДНОДОСТУПНЫХ α -АМИНОКИСЛОТ

Ларионов В.А., Гугкаева З.Т., Столетова Н.В., Малеев В.И.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
119334, Москва, ул. Вавилова 28, стр. 1,
e-mail: larionov@ineos.ac.ru

Энантиомерно чистые аминокислоты (АК) небелкового строения представляют большой интерес в биохимии и фарминдустрии. Они широко используются для разработки новых лекарственных препаратов и для модификации белков и пептидов. В связи с этим, получение новых АК, особенно, комплексного строения в энантиомерно чистой форме является одним из важнейших направлений современной органической синтетической химии¹.

В результате исследований были разработаны практически значимые методы асимметрического синтеза труднодоступных α -АК небелкового строения, используя металл-темплатный подход. Исходя из хирального дегидроаланинового комплекса Ni(II) **1** были получены различные α -АК сложного строения, имеющие γ -третичные и четвертичные центры, фторированные группы и гетероциклические каркасы (Рисунок)²⁻⁵.

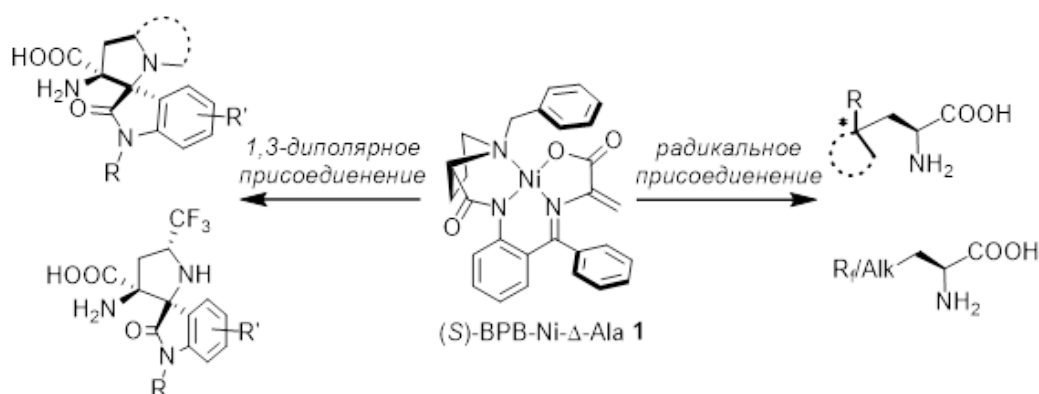


Рисунок. Асимметрический синтез α -АК сложного строения.

Литература

1. Larionov V.A., Stoletova N.V., Maleev V.I. *Adv. Synth. Catal.*, 2020, **362**, 4325.
2. Larionov V.A., Stoletova N.V., Kovalev V.I., Smol'yakov A.F., Savel'yeva T.F., Maleev V.I. *Org. Chem. Front.*, 2019, **6**, 1094.
3. Stoletova N.V., Moshchenkov A.D., Smol'yakov A.F., Gugkaeva Z.T., Maleev V.I., Katayev D., Larionov V.A. *Helv. Chim. Acta*, 2021, **104**, e2000193.
4. Gugkaeva Z.T., Panova M.V., Smol'yakov A.F., Medvedev M.G., Tsaloiev A.T., Godovikov I.A., Maleev V.I., Larionov V.A. *Adv. Synth. Catal.*, 2022, **364**, 2395.
5. Gugkaeva Z.T., Stukalova M.P., Smol'yakov A.F., Tsaloiev A.T., Maleev V.I., Larionov V.A. *Adv. Synth. Catal.*, 2024, **366**, 1205.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-73-00073.



РЕАКЦИЯ [3+2]-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ НИТРОНАТОВ К АРИНАМ КАК ПУТЬ К N-O СОДЕРЖАЩИМ ГЕТЕРОЦИКЛАМ

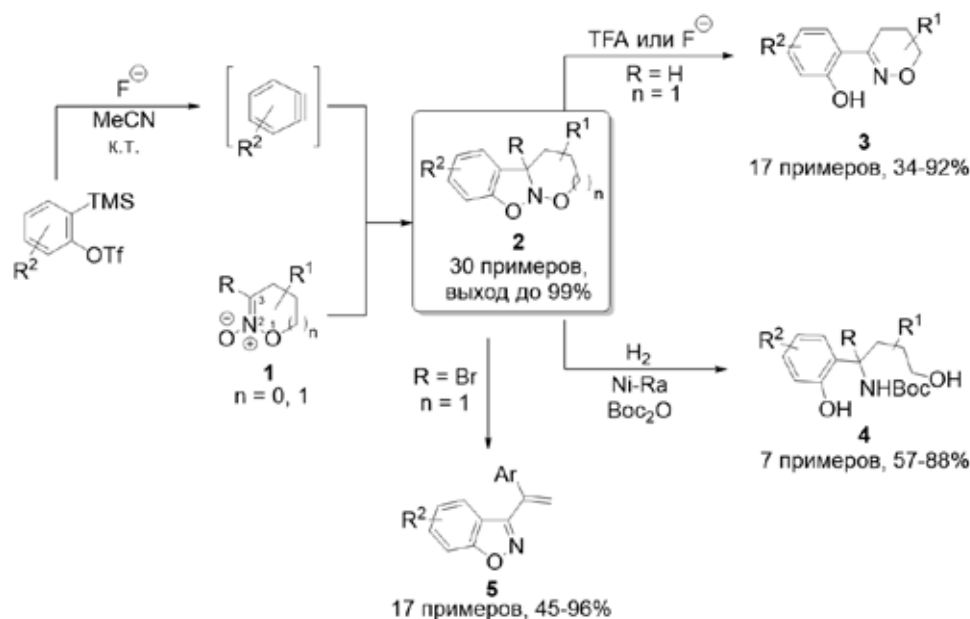
Лукоянов А.А.,¹ Таболин А.А.,¹ Сухоруков А.Ю.^{1,2}

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

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

e-mail: al-al-lukoianov@yandex.ru

Циклические нитронаты применяются в качестве удобных промежуточных соединений в стереоселективном синтезе различных сложных природных соединений. Являясь 1,3-диполями, циклические нитронаты могут вступать в реакции циклоприсоединения с различными дипольофилами, такими как активированные алкены, алкины, донорно-акцепторные циклопропаны и др., приводя к стереохимически сложным нитрозоацеталам или продуктам их перегруппировок. В этой работе впервые была исследована неизвестная ранее в литературе реакция сочетания нитронатов **1** с *in situ* генерируемыми аринами, протекающая в мягких условиях с высокими выходами и позволяющая получить широкий спектр азот-кислородных гетероциклов.



Литература

1. Lukoyanov, A. A., Tabolin, A. A., Nelyubina, Y. V., Ioffe, S. L., Sukhorukov, A. Yu. *J. Org. Chem.* **2022**, 87, 6838.
2. Lukoyanov A. A., Tabolin, A. A., Nelyubina, Y. V., Aksenova, S. A., Sukhorukov, A. Yu. *Org. Biomol. Chem.* **2023**, 21, 3871.
3. Lukoyanov A. A., Aksenova, S. A., Tabolin, A. A., Sukhorukov, A. Yu. *Org. Biomol. Chem.* **2024**, 10.1039/D4OB00391H.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 21-73-10011).

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЕ [2 + 2]-ФОТОЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КРАУН-СОЕДИНЕНИЙ

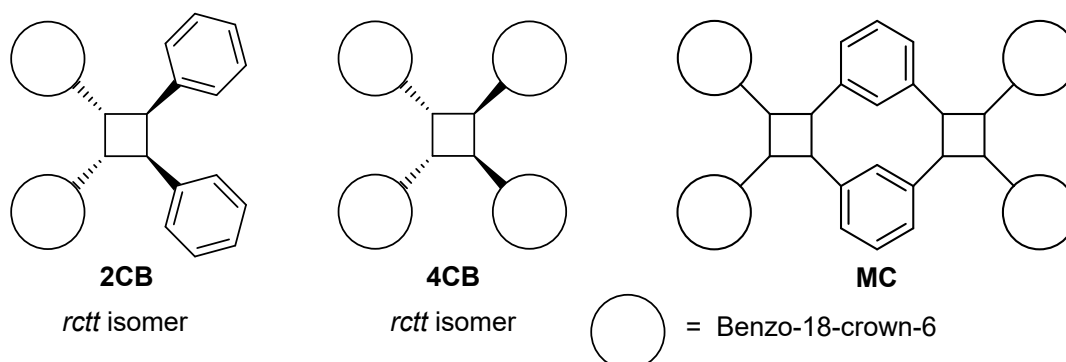
Мартьянов Т.П.,^{а,б} Ушаков Е.Н.,^{а,б} Громов С.П.^{б,в}

^аФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
142432, Черноголовка, пр-т Академика Семёнова 1
e-mail: martyanov.t@gmail.com

^бЦентр фотохимии, КК “Кристаллография и фотоника”,
119421, Москва, ул. Новаторов 7а
e-mail: spgromov@mail.ru

^вХимический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы 1-3

Межмолекулярные реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП) диарилэтиленов в растворе протекают с низкими квантовыми выходами из-за конкурирующих процессов *E-Z*-фотоизомеризации и коротких времен жизни электронно-возбужденных состояний, и приводят к смеси изомерных циклобутанов. Использование супрамолекулярных подходов позволяет решить эти проблемы¹. Самосборка краунсодержащих производных стильбена с ионами алкандиамония в билигандные комплексы позволила осуществить эффективные реакции ФЦП.



В результате были получены новые ди- и тетракраунсодержащие тетраарилциклобутаны (**2CB**, **4CB** и **MC**), которые представляют интерес для супрамолекулярной химии, как строительные блоки сложных самособирающихся систем, фото- и термопереключаемых супрамолекулярных устройств и машин. Изменение температуры приводит к обратимой изомеризации *endo,endo*- и *exo,exo*-изомеров производного [2.2]метациклофана **MC**, геометрия которых существенно отличается, и как следствие к проявлению баттерфляй-эффекта.

Литература

1. Ushakov E.N., Gromov S.P. *Russ. Chem. Rev.*, 2015, **84**, 787.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 22-13-00064.

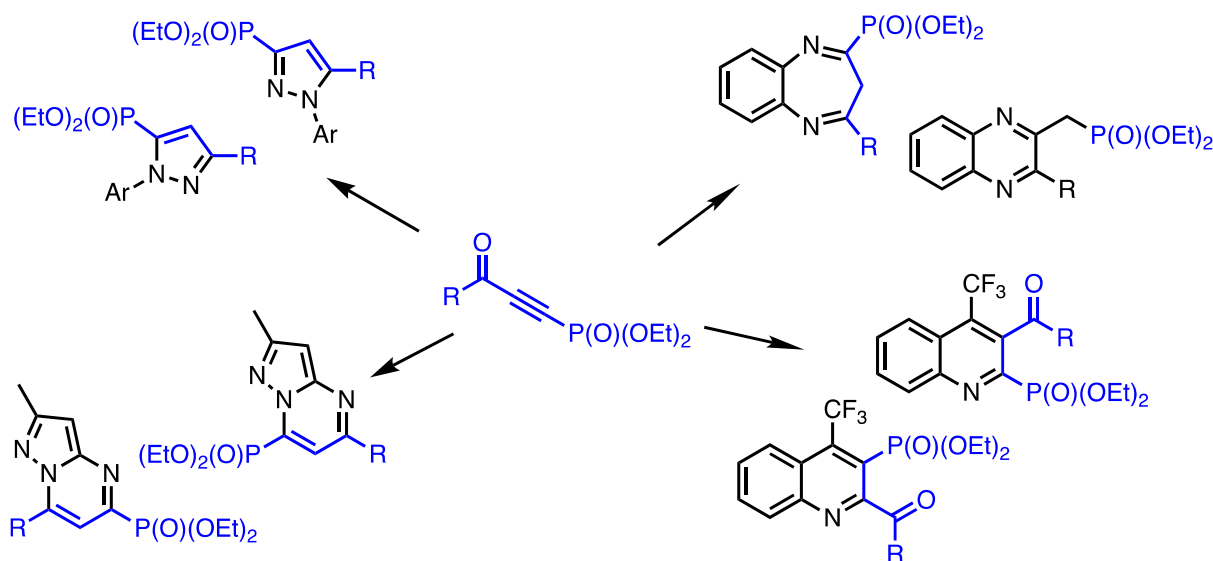


ДИВЕРГЕНТНЫЙ СИНТЕЗ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННЫХ АЛКИНОВ

Митрофанов А.Ю., Мурашкина А.В., Девнозашвили Д.Н., Нуждин И.В., Белецкая И.П.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет,
119991, Москва, Ленинские горы 1, стр. 3.
e-mail: oksazol@gmail.com

Возможность селективного получения нескольких различных соединений из одних и тех реагентов позволяет увеличить разнообразие получаемых соединений, выгодна с экономической точки зрения, поэтому в последнее время активно разрабатываются методы дивергентного (стерео-, регио- и хемодивергентного) синтеза органических соединений¹. В данной работе мы разработали подходы к дивергентному синтезу производных хинолина и индолина на основе терминальных активированных алкинов (пропиолатов и этинилфосфоната)², а также к синтезу серии различных гетероциклических соединений (хинолинов, бензодиазепинов, хиноксалинов, пиразолов, пиразоло[1,5-а]пиримидинов и др.) на основе 3-оксопропинилфосфонатов, которые, как нами было найдено, являются удобными исходными реагентами для регио- и хемодивергентного синтеза разнообразных практически полезных фосфорилзамещенных гетероциклических соединений³.



Литература

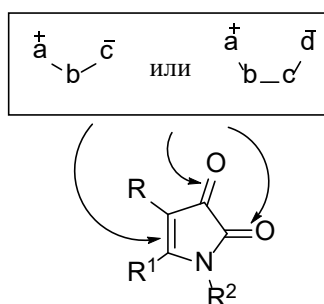
1. Nájera C., Beletskaya I.P., Yus M. *Chem. Soc. Rev.* 2019, **48**, 4515.
2. Mitrofanov A.Yu. Murashkina A.V., Lyssenko K.A., Beletskaya I.P. *Chem. – Eur. J.* 2023, **64**, e202302357.
3. Mitrofanov A.Yu., Beletskaya I.P. *J. Org. Chem.* 2023, **88**, 2367.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ 1H-ПИРРОЛ-2,3-ДИОНОВ В РЕАКЦИЯХ ДИПОЛЯРНОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ

Мороз А.А., Дмитриев М.В., Масливей А.Н.

Пермский государственный национальный исследовательский университет,
614068, Пермь, ул. Букирева 15,
e-mail: koh2@psu.ru

На данный момент синтетические возможности 1H-пиррол-2,3-дионов в реакциях диполярного циклоприсоединения изучены не так широко, как их бензо[*b*]аналогов – изатинов¹⁻⁵. С помощью реакций диполярного циклоприсоединения 1H-пиррол-2,3-дионов возможно получение различных гетероциклических структур, в том числе спиро-гетероциклических, многие из которых содержат фрагменты, представляющие фармакологический интерес.



Литература

1. Lashgari N., Ziarani G. M. *ARKIVOC: Online Journal of Organic Chemistry*, 2012, 277.
2. Nair V., Deepthi A., Ashok D., Raveendran A.E., Paul R.R. *Tetrahedron*, 2014, **19**, 3085.
3. Miankooshki F. R., Bayat M., Nasri S., Samet N. *Molecular Diversity*, 2023, **27**, 2365.
4. Zhao H., Zhao Y. *Molecules*, 2023, **28**, 6488.
5. Molteni G., Silvani A. *European Journal of Organic Chemistry*, 2021, **11**, 1653.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, проект №FSNF-2023-0004.

РЕЦИКЛИЗУЕМЫЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ РУТЕНИЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ ФОСФОНАТЗАМЕЩЕННЫХ 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОВ

Морозков Г.В.,^a Абель А.С.,^a Лысенко К.А.,^a Аверин А.Д.,^a Белецкая И.П.,^a Lemeune A.G.^b

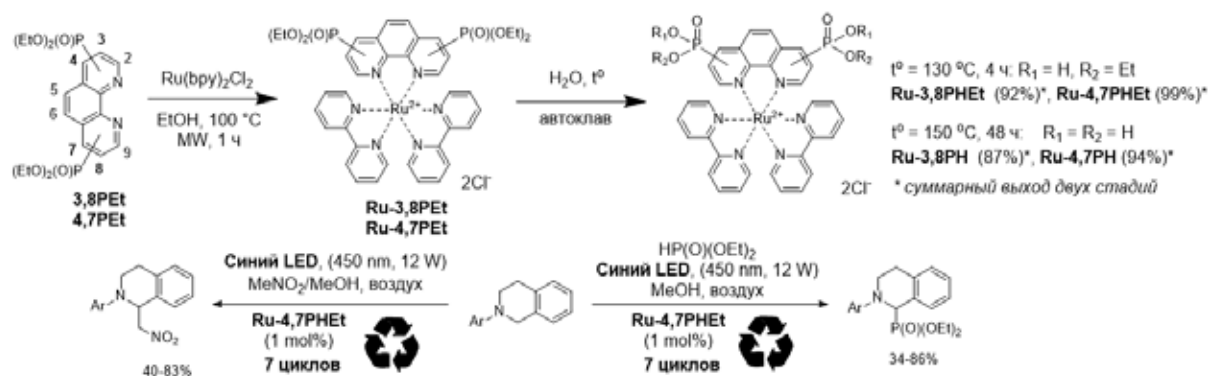
^a *Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991, Россия, Москва, Ленинские горы 1с3;*

e-mail: gleb.morozkov@chemistry.msu.ru.

^b *ENS de Lyon, UMR 5182, CNRS, Laboratoire de Chimie, 69342, France, Lyon;*

Полипиридиновые комплексы Ru(II) обладают уникальным набором физикохимических свойств, что обеспечивает их широкое применение роли фотокатализаторов и компонентов фотоактивных систем. Фосфонатные группы в лиганде могут обеспечить ковалентную иммобилизацию комплекса на твёрдые неорганические подложки (TiO₂, ZrO₂, SiO₂ и пр.) для создания фотоактивных материалов или повысить его растворимость в водной среде.

В данной работе разработана методика селективного превращения бис(диэтилфосфонат)-замещенных комплексов Ru(II) в соответствующие дифосфоновые кислоты и их моноэтиловые эфиры путем нагревания в воде без использования дополнительных реагентов, что позволило получить целевые продукты с отличными выходами без сложных процедур очистки.



Полученные комплексы изучены в качестве фотокатализаторов реакций фосфонилирования и нитрометилирования *N*-арил-1,2,3,4-тетрагидроизо-хинолинов. На примере комплекса **Ru-4,7PHEt** продемонстрирована возможность отделения катализатора путем экстракции в водную фазу и его повторного использования до семи раз без потери селективности реакции.

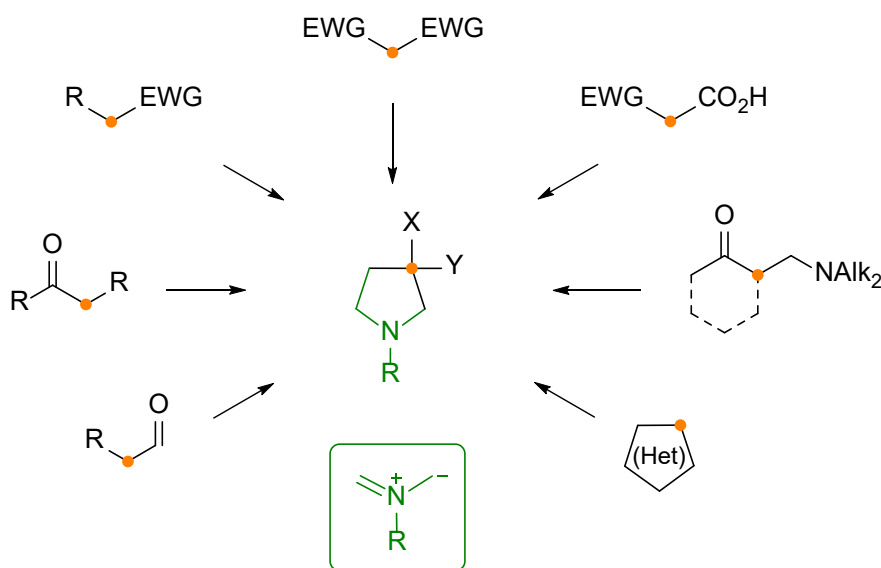
Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение № 075-15-2024-547 от 24.04.2024).

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА 3-ЗАМЕЩЕННЫХ ПИРРОЛИДИНОВ: РЕАКЦИЯ НЕСТАБИЛИЗИРОВАННЫХ АЗОМЕТИН-ИЛИДОВ С СН-КИСЛОТНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

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

*Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет,
620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51,
e-mail: vladimir.moshkin@urfu.ru*

Насыщенные азаетероциклы, в частности пирролидины, являются одними из самых распространенных структурных фрагментов природных соединений и синтетических лекарственных веществ. По этой причине поиск новых эффективных методов их получения не теряет актуальности на протяжении всей истории органического синтеза. Работая в области химии нестабилизированных азометин-илидов, легко получаемых *in situ* из саркозина и формальдегида, мы обнаружили их домино-реакцию с метиленактивными соединениями, ведущую к 3-замещенным пирролидинам. В этом процессе в один синтетический шаг на основе только одной метиленовой группы исходного субстрата создаются три C–C и одна C–N связь, образующие пирролидиновый цикл.



Новый метод был сначала обнаружен нами на соединениях с уровнем активности, близким к диэтилмалонату, а в дальнейшем распространен на широкий класс веществ, таких как алифатические альдегиды, ароматические и алифатические кетоны, основания Манниха, циануксусные кислоты, 3-кетокислоты, моноалкилмалонаты и гетероциклические соединения.

Показано, что взаимодействие нестабилизированных азометин-илидов с СН-кислотными соединениями имеет общий характер, и в случае наличия только одного водорода в последних образуются основания Манниха.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 23-23-00201).

ВЛИЯНИЕ ПРЕЗЕНТАЦИИ МОЛЕКУЛ ГЛИКОЗИЛ-ДОНОРА НА РЕЗУЛЬТАТ РЕАКЦИИ ГЛИКОЗИЛИРОВАНИЯ

Мячин И.В., Ахиадорме Д.А., Кононов Л.О.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 47,
e-mail: ilyatyachin@ioc.ac.ru

Недавно был обнаружен рост стереоселективности реакции гликозилирования (рис. 1, а) при разбавлении¹. В данной работе мы изучили влияние концентрации (С) гликозил-донора **1** и времени реакции на её результат в колбе и в проточном реакторе (микромиксер Comet X-01). Зависимость стереоселективности реакции от концентрации (рис. 1, b) можно объяснить в рамках супрамерного подхода², который предполагает, что истинными реагирующими частицами являются супрамеры реагентов субмикронного размера, присутствующие в макроскопически гомогенных реакционных растворах. Наблюдаемые различия в стереоселективности ниже и выше $C = 20$ мМ, по-видимому, связаны с изменением ориентации (презентации)³ молекул арабинозилбромида **1** на поверхности различных супрамеров, существующих в разных диапазонах концентраций (по данным поляриметрии), которые характеризуются разной доступностью аномерного центра для атаки нуклеофилом (рис. 1, c). Так, α -селективность резко возрастает в области низких концентраций, где доминируют супрамеры {1}^{III}-типа.

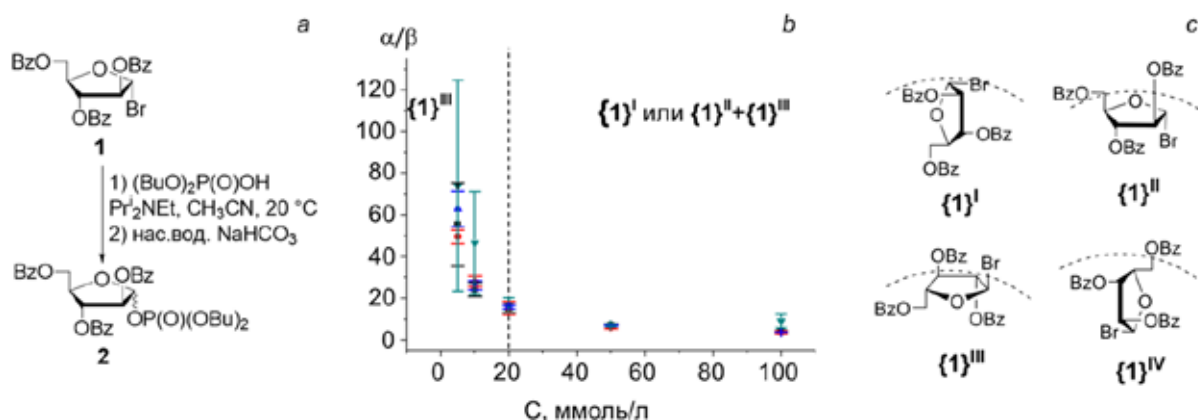


Рис. 1. (а) Реакция гликозилирования гликозилбромидом

1. (b) Зависимость стереоселективности реакции (α/β) от концентрации (С) гликозилбромида **1** в потоке ($n = 5$).
Время реакции: ■ – 1 мин, ● – 15 мин, ▲ – 30 мин, ▼ – 60 мин. (c)

Возможные типы супрамеров с различной презентацией молекул гликозилбромида **1** на их поверхности.

Литература

1. Ахиадорме Д.А., Подвальный Н.М., Орлова А.В., Чижов А.О., Кононов Л.О. Изв. АН. Сер. хим., 2016, **65**, 2776.
2. Kononov L.O. *RCS Adv.*, 2015, **5**, 46718.
3. Myachin I.V., Kononov L.O. *Catalysts*, 2023, **13**, 313.

НОВЫЕ ДИСПИРОПРОИЗВОДНЫЕ ТИАЗОЛО[3,2-*a*]ПИРИМИДИНОВ: СИНТЕЗ И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЕ

Нефедова А.А.¹, Третьякова Д.А.², Мингажетдинова Д.О.², Агарков А.С.¹, Овсянников А.С.¹, Литвинов И.А.¹, Соловьева С.Е.¹, Антипин И.С.²

¹ Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова,
ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия
420088, Россия, г. Казань ул. Академика Арбузова, д. 8

² Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Казанский (Приволжский) федеральный университет»,
420008, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18.
e-mail: nef.6@yandex.ru

Реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения - предмет актуальных исследований ввиду широкого набора реагентов и легкости протекания реакции, а, следовательно, большого синтетического потенциала как в целях развития фундаментальной химической науки, так и для препаративного и промышленного получения практически значимых соединений (Рисунок 1) [1].

Удобным методом синтеза диспиротсочлененных производных оксидола и аценафтендиона является [3+2]-циклоприсоединение азометинилидов, генерируемых *in situ*, к диполярофилам с экзо-циклическими кратными связями C=C (Рисунок 1) [2].

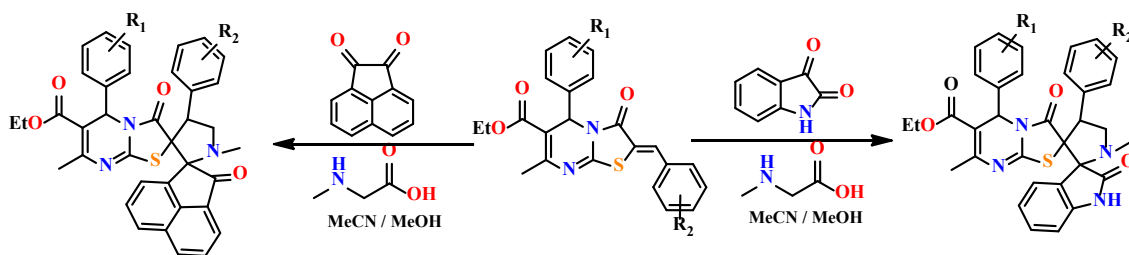


Рисунок 1. Схема получения диспиротиазоло[3,2-*a*]пиримидинов

Микропористый материал, образующийся при самосборке продуктов реакции с изатином, позволяет использовать кристаллические образцы данных производных в качестве потенциальных адсорбционных агентов (Рисунок 2).

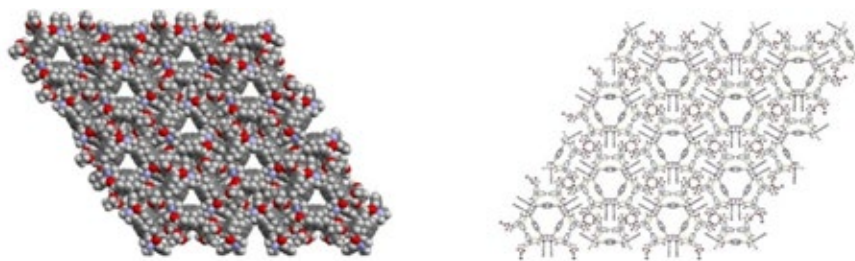


Рисунок 2. Супрамолекулярная самосборка диспиротиазоло[3,2-*a*]пиримидина

Литература

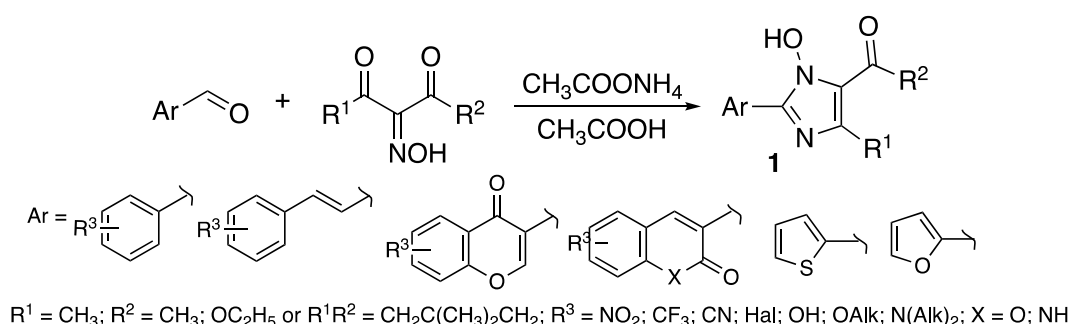
- [1] R.R. Kumar et al. Tetrahedron, 2008, 64, 2962e2971;
- [2] Izmet'ev A. N. et al. Chem. Heterocycl. Compd. 2020, 56(3), 255–264.

СИНТЕЗ, ИЗУЧЕНИЕ ПРОТОТРОПНОЙ ТАУТОМЕРИИ И ПРОТИВОВИРУСНОЙ АКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДНЫХ 1-ГИДРОКСИИМИДАЗОЛА

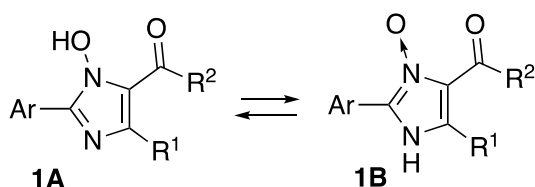
Никитина П.А.

*РХТУ им. Д.И. Менделеева,
125047, г. Москва, Миусская пл., 9
e-mail: polinandrevna@yandex.ru*

Производные 1-гидроксиимидазола **1** легко могут быть получены конденсацией исходных альдегидов с оксимами и ацетатом аммония¹⁻⁹.



Соединения **1** могут существовать в формах двух прототропных таутомеров: N-гидроксиимидазола **1A** и N-оксида имидазола **1B**¹⁻⁵.



2-Арил(гетарил)-1-гидроксиимидазолы **1** проявляют перспективную противовирусную активность в отношении ортопоксвирусов⁶⁻⁹.

Литература

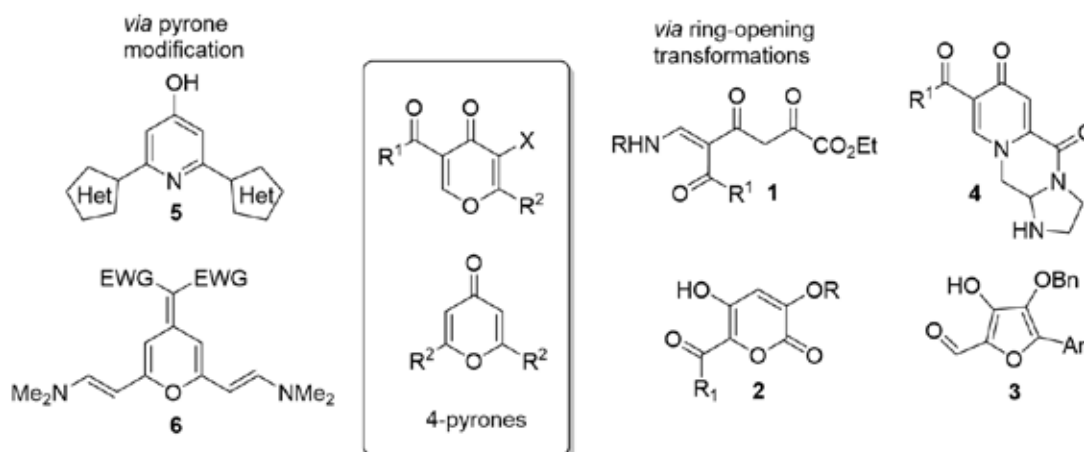
1. Nikitina P.A., Kuz'mina L.G., Perevalov V.P., Tkach I.I. *Tetrahedron*, 2013, **69**, 3249.
2. Nikitina P.A., Peregudov A.S., Koldaeva T.Yu., Kuz'mina L.G., Adiulin E.I., Tkach I.I., Perevalov V.P. *Tetrahedron*, 2015, **71**, 5217.
3. Никитина П.А., Перевалов В.П. ХГС, 2017, **53**, 123.
4. Nikitina P.A., Koldaeva T.Yu., Mityanov V.S., Miroshnikov V.S., Basanova E.I., Perevalov V.P. *Aust. J. Chem.*, 2019, **72**, 699.
5. Nikitina P.A., Koldaeva T.Yu., Zakharko M.A., Perevalov V.P. *Aust. J. Chem.*, 2020, **73**, 1098.
6. Никитина П.А., Бормотов Н.И., Шишкина Л.Н., Тихонов А.Я., Перевалов В.П. Изв. АН. Сер. хим., 2019, **68**, 634.
7. Nikitina P.A., Zakharova A.M., Serova O.A., Bormotov N.I., Mazurkov O.Yu., Shishkina L.N., Koldaeva T.Yu., Basanova E.I., Perevalov V.P. *Med. Chem.*, 2023, **19**, 468.
8. Nikitina P.A., Basanova E.I., Nikolaenkova E.B., Os'kina I.A., Serova O.A., Bormotov N.I., Shishkina L.N., Perevalov V.P., Tikhonov A.Ya. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2023, **79**, 129080.
9. Басанова Е.И., Никитина П.А., Перевалов В.П., Шишкина Л.Н., Бормотов Н.И., Серова О.А., Мазурков О.Ю. Патент 2794763 РФ, 2023.

ХИМИЯ 4-ПИРОНОВ КАК УДОБНАЯ ПЛАТФОРМА ДЛЯ НАПРАВЛЕННОГО СИНТЕЗА ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

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

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
620000, Россия, г. Екатеринбург, просп. Ленина, 51,
e-mail: dobydennov@mail.ru

В последнее время к химии 4-пиранов привлекается много внимания как к важным субстратам для синтеза лекарственных соединений и современных материалов. Многообразие получаемых структур связано с широким синтетическим потенциалом данных молекул. 4-Пираны могут вступать в реакции раскрытия цикла с образованием открытоцепного поликарбонильного соединения **1** или новой окса- или азагетероциклической системы **2–4**¹. Взаимодействие данных субстратов с нуклеофилами оказывается очень чувствительным к условиям превращения, что дает хорошую платформу для создания переключаемых реакций. Особый тип трансформаций 4-пиранов включает селективную модификацию гетероциклического кольца, протекающую без раскрытия цикла. Такой подход открывает новые возможности для конструирования гетероциклических ансамблей на основе пиридина **5**, а также сопряженных пирановых структур **6**².



Литература

1. Steparuk E.V., Meshcheryakova E.A., Viktorova V.V., Ulitko M.V., Obydenov D.L., Sosnovskikh V.Y. *J. Org. Chem.* 2023, **16**, 11590.
2. Obydenov D.L., Simbirtseva A.E., Shirinkin A.S., Kornev M.Y., Sosnovskikh V.Y. *Org. Biomol. Chem.* 2023, **21**, 600.

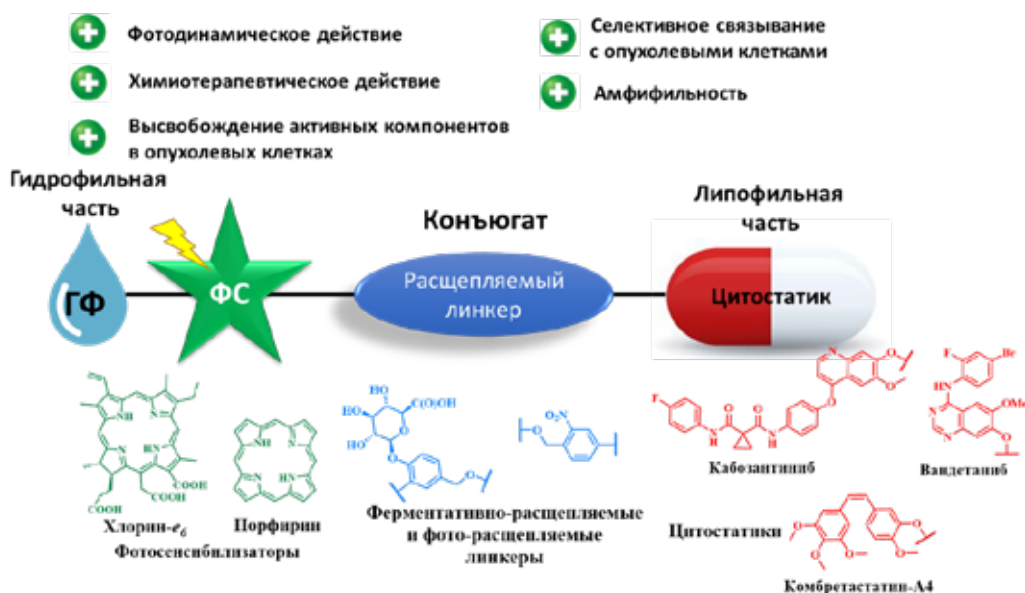
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 22-73-10236.

СОЗДАНИЕ МУЛЬТИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРУЮЩИХ ПРЕПАРАТОВ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОЙ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ ОНКОЛОГИЧЕСКИХ ЗАБОЛЕВАНИЙ

Отвагин В.Ф., Кузьмина Н.С., Федотова Е.А., Грибова Г.П., Крылова Л.В.,
Балалаева И.В., Федоров А.Ю.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603022, Российская Федерация, г.Нижний Новгород, пр.Гагарина, 23
e-mail: votvagin@yandex.ru

В последние десятилетия фотодинамическая терапия (ФДТ) зарекомендовала себя как надежный и неинвазивный метод лечения различных опухолевых образований. Однако, широкое внедрение ФДТ в клиническую практику до сих пор осложнено неудовлетворительной селективностью используемых препаратов (фотосенсибилизаторов).



Нами был предложен дизайн и реализован синтез многофункциональных фотосенсибилизаторов (ФС) хлоринового и порфиринового ряда, конъюгированных с различными цитостатическими агентами. Такой подход позволяет селективно «направлять» ФС на соответствующие опухолевые образования. С помощью использования расщепляемых линкеров, нами были также получены молекулы двойного действия, что позволяет блокировать пролиферацию опухолевых клеток несколькими независимыми путями.

Литература

1. V.F. Otvagín, L.V. Krylova, N.N. Peskova, N.S. Kuzmina, E.A. Fedotova, A.V. Nyuchev, Y.V. Romanenko, O.I. Koifman, S.Z. Vatsadze, H.-G. Schmalz, I.V. Balalaeva, A.Y. Fedorov. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2024, 269, 116283.
2. N.S. Kuzmina, V.F. Otvagín, A.A. Maleev, M.A. Urazaeva, A.V. Nyuchev, S.K. Ignatov, A.E. Gavryushin, A.Yu. Fedorov. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2022, 114138.
3. V.F. Otvagín, N.S. Kuzmina, E.S. Kudriashova, A.V. Nyuchev, A.E. Gavryushin, A.Yu. Fedorov. *Journal of Medicinal Chemistry* 2022, 65, 3, 1695.
4. V.F. Otvagín, N.S. Kuzmina, L.V. Krylova, A.B. Volovetsky, A.V. Nyuchev, A.E. Gavryushin, I.N. Meshkov, Y.G. Gorbunova, Y.V. Romanenko, O.I. Koifman, I.V. Balalaeva, A.Y. Fedorov. *J. Med. Chem.*, 2019, 62, 24, 11182.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 24-13-00179).

ДЕНДРИМЕРЫ И БИЦИКЛИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ПРОПАРГИЛ-ПРОИЗВОДНЫХ ЭПИХЛОРИДРИНА

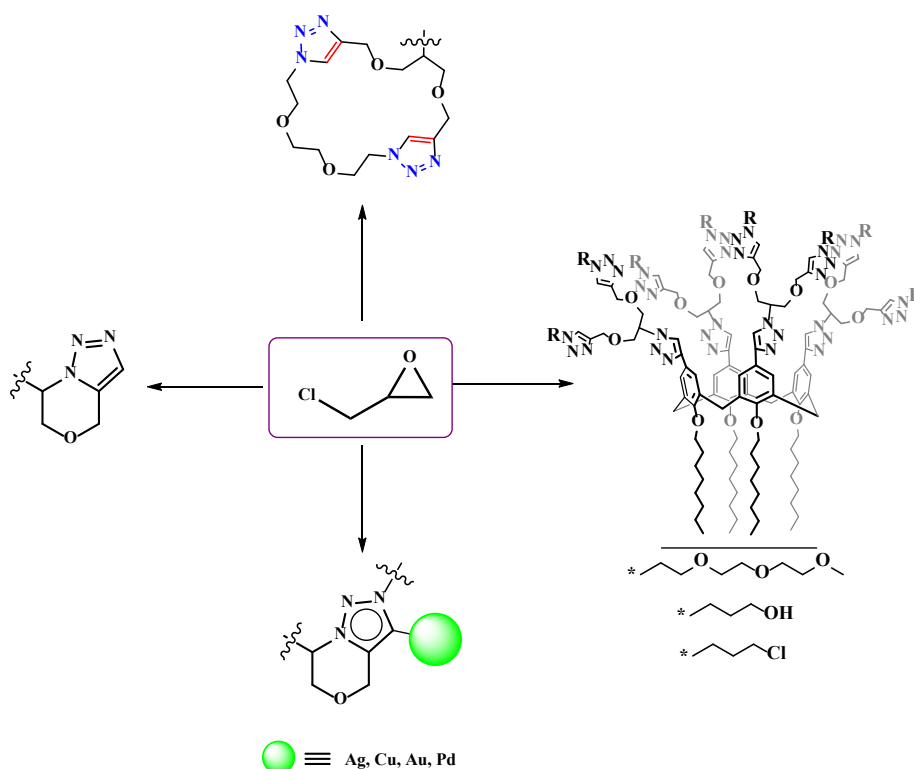
Очереднюк Е.А.,^а Султанова Э.Д.,^а Бурилов В.А.,^а Антипин И.С.^{а, б}

^аФедеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет»,
420008, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18,
e-mail: ocherednuk@gmail.com

^бИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН,
Российская Федерация, 420088, Россия, Республика Татарстан,
г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8

Эпихлоргидрин (ЭХГ) представляет собой хиральный оксирановый цикл с хлорметильным заместителем, существующий в виде рацемической смеси двух энантиомеров. При комнатной температуре его пары вызывают раздражение слизистой; несмотря на это, в год производится более 800 000 тонн эпихлоргидрина и широко используется в пищевой, фармацевтической и полимерной промышленности. Большим преимуществом ЭХГа является наличие функциональной хлорметильной группы и напряжённого легко раскрывающегося оксиранового цикла.

В работе раскрывается потенциал использования эпихлоргидрина, как прекурсора в органическом синтезе, получая на основе него широкий спектр новых соединений различной природы и применимости.



Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 22-13-00304

КОНФОРМАЦИОННОЕ ПРОСТРАНСТВО ГЛИКОЗИЛ-КАТИОНОВ СО СЛОЖНОЙ СТРУКТУРОЙ

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

*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН
119991 Москва, Ленинский просп. 47,
e-mail: mariya_13-09@mail.ru*

Для установления структуры интермедиатов реакции гликозилирования (в частности, гликозил-катионов) ключевую роль играет моделирование, результаты которого напрямую зависят от стартовых геометрий. В связи с этим крайне необходимо проведение конформационного поиска.

В данной работе был проведён систематический анализ всех уникальных конформеров гликозил-катионов со сложной структурой (сиалил-катион¹ и дисахаридный гликозил-катион), полученных в результате конформационного поиска с использованием молекулярной механики или полуэмпирических методов с последующей оптимизацией на уровне теории функционала плотности. С помощью предложенного метода были найдены новые типы стабилизации гликозил-катионов. Так, обнаруженное соучастие соседнего углеводного цикла в полностью TIPS-защищённом Ara- β -(1 $\rightarrow$ 2)-Ara гликозил-катионе позволило объяснить исключительную 1,2-*транс*-стереоселективность, наблюдаемую при гликозилировании соответствующим гликозил-донором². Данный метод конформационного поиска с последующей кластеризацией и анализом всех полученных конформеров может быть использован для моделирования гликозил-катионов с любой структурой.



Литература

1. M. V. Panova, M. G. Medvedev, A. V. Orlova, L. O. Kononov *ChemPhysChem*, 2022, **23**, e202200017.
2. P. I. Abronina, N. N. Malysheva, E. V. Stepanova, J. S. Shvyrkina, A. I. Zinin, L. O. Kononov *Eur. J. Org. Chem.*, 2022, **2022**, e202201110.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 21-73-20164.

ПРОВЕДЕНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РЕАКЦИЙ С *IN SITU* ГЕНЕРАЦИЕЙ ИМИНОВ ИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ АЗИДОВ

Парамонова П.С., Дарьин Д.В., Бакулина О.Ю.

Санкт-Петербургский Государственный университет, Институт химии,
198504, г. Санкт-Петербург, г. Петергоф, Университетский пр., 26
e-mail: paramonova.ps@gmail.com

В большинстве научных исследований основным подходом получения иминов является конденсация карбонильного субстрата с первичным амином. Однако такой метод имеет ряд существенных недостатков, в связи с чем нами был предложен альтернативный протокол – генерация иминов *in situ* с помощью комбинации реакций Штаудингера и аза-Виттига.

В рамках исследования были подобраны условия *in situ* генерации карбо- и гетероциклических иминов, а также ациклических производных с редкими типами заместителей (*O*, *N*, *S*) в бета-положении к атому азота. Кроме этого, имины были задействованы в многокомпонентных реакциях с получением биологически значимых *N*-гетероциклических производных, некоторые отдельные примеры были восстановлены до соответствующих аминов (Схема 1, а,б).

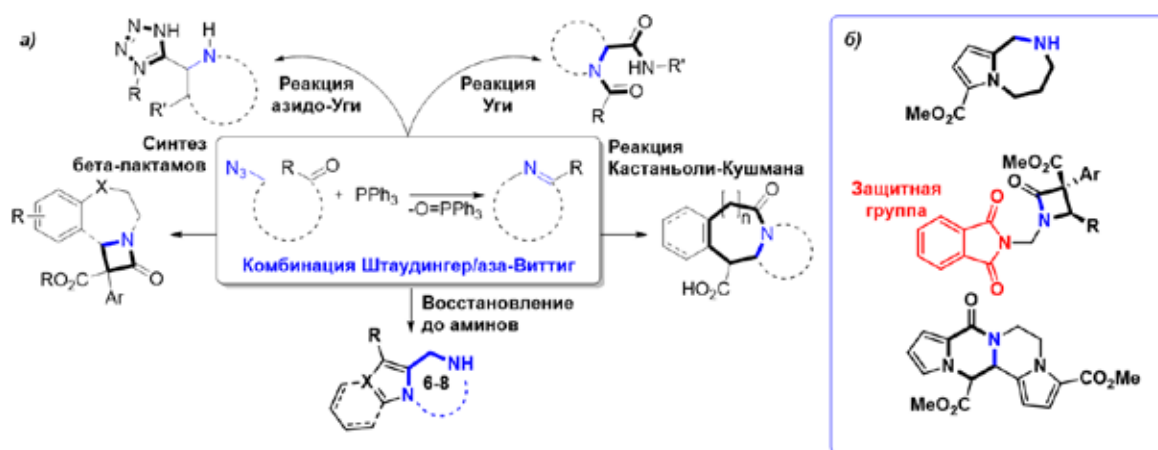


Схема 1. Общая синтетическая схема результатов исследования (а) и некоторые из полученных соединений (б).

Литература

1. Paramonova P. et al. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2022, **20**(48), 9679–9683.
2. Paramonova P. et al. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2024, **22**, 1733–1744.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 19-75-30008, с использованием оборудования ресурсных центров МРМИ, МАСВ, и РДМИ, а также Криогенного отдела Научного парка СПбГУ.



МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ПРИМЕНЕНИЕ ИМИДАЗОЛИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОАТОМНЫЕ ЗАМЕСТИТЕЛИ

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

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова,
просвещения 132, Новочеркасск, 346428, Россия.
e-mail: domodem89518278524@mail.ru

Соли имидазолия имеют широкий спектр применения в органической химии, включая биологические исследования и металлокомплексный катализ. Недавно нами предложен метод образования солей имидазолия, содержащих хлорметильную группу (**1**), а также исследовали реакцию с N-нуклеофилами (пиридин, метилимидазол).¹ Однако соединения **1** были не активны в реакциях нуклеофильного замещения с первичными и вторичными аминами, фенолами, карбоновыми кислотами, трифенилфосфинами.

В качестве решение этой проблемы были синтезированы соединения **2** содержащие более активную бромметильную группу.

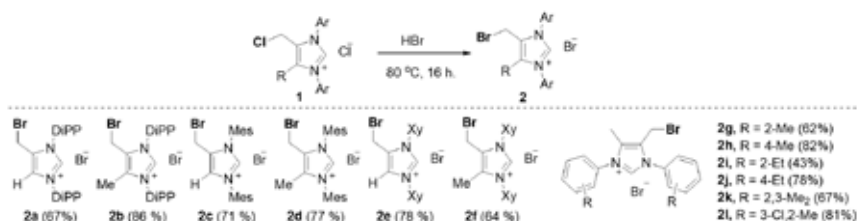


Схема 1. Синтез соединений **2**

Полученные соединения **2** содержащие функциональную бромметильную группу можно широко использовать в качестве уникальной платформы для проведения реакции постфункционализации различными N-, O-, S-, P-нуклеофилами, а также некоторые биологические активные соединения (триметазидин, кеторолак, индометацин) и фотоиндикатор (ализарин). В результате удалось получить большой ряд функционализированных имидазолевых солей **3-6** с высокими выходами.

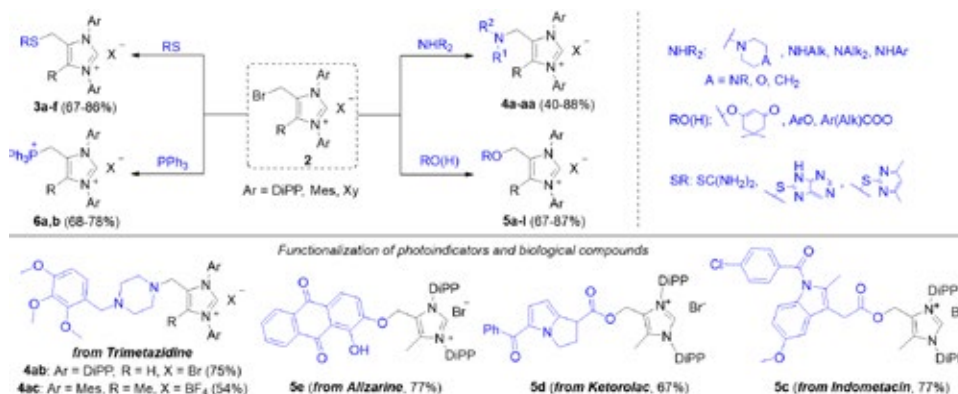


Схема 2. Постфункционализация 4-бромметил имидазолиевых солей **2**.

Таким образом был предложен способ получения ранее неизвестных 1,3-диарилимидазолевых солей с функциональной бромметильной группой (**2**) и исследованы реакции постфункционализации с различными нуклеофилами.

Литература

- Angewandte Chemie - International Edition 2022, 61.
- Chem Asian J. 2024 in press

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 24-43-00081.

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ СИНТЕЗА 1,2,4-ТРИАЗОЛО[4,5-*a*]ФУРАЗАНО[3,4-*e*]ПИРАЗИНОВ

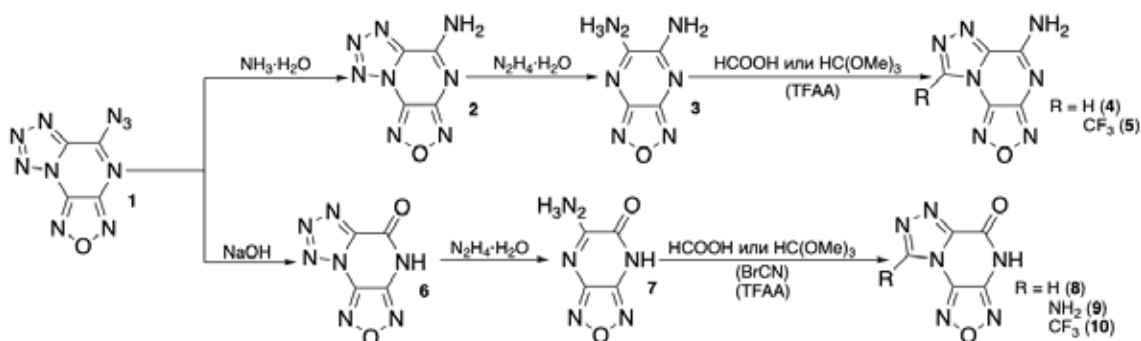
Портнов С.В.^{а,б}, Шуваев А.Д.^а, Ферштат Л.Л.^{а,б}

^аИнститут органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 47,
e-mail: sv_portnov@mail.ru

^бНациональный исследовательский университет «Высшая школа
экономики», 101000, Москва, Мясницкая улица 20

Развитие методологии сборки полициклических архитектур исторически является одним из ключевых направлений химии азотсодержащих соединений. В настоящее время значительный интерес вызывают производные фуразанопиразина как основа для создания три- и тетрациклических соединений с заданными свойствами¹.

В настоящей работе авторами предлагается эффективная методика синтеза ряда ранее не описанных трициклических систем на основе последовательных преобразований 5-азидо[1,2,5]фуразано[3,4-*e*]тетразоло[1,5-*a*]пиразина **1**. В силу азидо-тетразольной таутомерии возможна его ступенчатая функционализация с получением асимметричных производных². Введение полученных таким образом гидразинов **3**, **7** в реакцию с электрофильными агентами приводит к образованию триазольного блока.



Строение полученных соединений было доказано совокупностью физико-химических методов анализа (спектроскопия ЯМР ¹H, ¹³C, ¹⁴N, ¹⁹F, масс-спектрометрия высокого разрешения, РСА). Дополнительно изучена корреляция изменения свойств полученных структур при варьировании сочетания гетареновых блоков и функциональных групп в составе молекулы.

Литература:

Lei C. et al. // Org. Lett. **2023**. Vol. 25. № 19. P. 3487-3491.

Andrianov V. G. et. al. // Chem. Heterocycl. Comp. **1997**. Vol. 33. № 8. P. 977-981.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-43-00090.

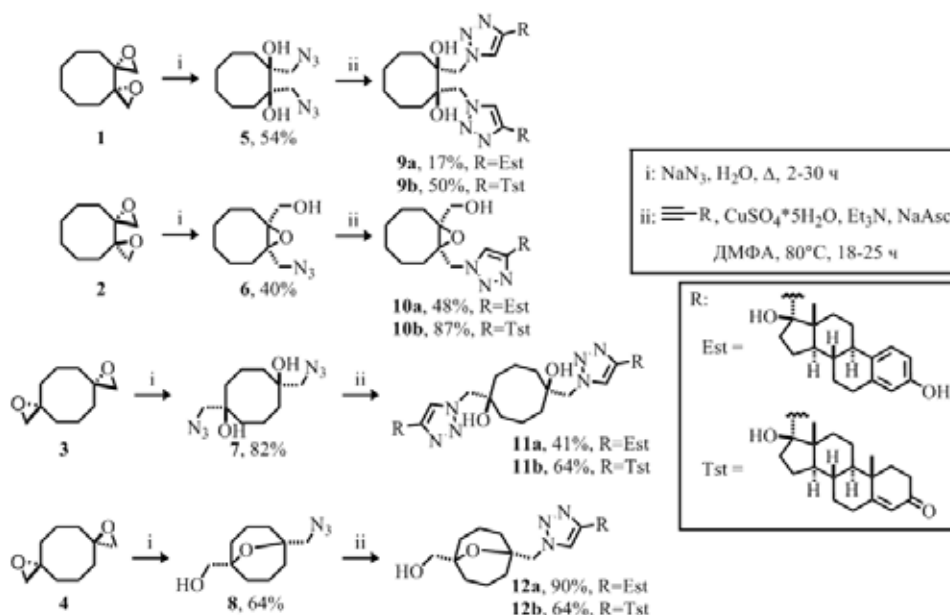
БИС(ОКСИРАНЫ) В СИНТЕЗЕ МОНО- И БИС(СТЕРОИДОВ) С АНТИПРОЛИФЕРАТИВНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Рыжикова О.В., Коситов С.В., Савченкова Д.В., Седенкова К.Н., Аверина Е.Б.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова
e-mail: olga.ryzhikova@chemistry.msu.ru

Бис(оксираны) представляют интерес для разработки на их основе малостадийных синтетических подходов к полифункциональным соединениям, основанных на регио- и стереоселективных реакциях нуклеофильного раскрытия. В частности, таким способом могут быть синтезированы диазиды необычного строения, представляющие интерес в качестве линкеров при разработке лекарственных препаратов [1].

В настоящей работе бис(оксираны) **1-4**, содержащие эпоксидные фрагменты, спироочленённые с циклооктаном, были изучены в реакциях раскрытия под действием азиды натрия и показано, что реакционная способность диастереомеров этих бис(оксиранов) определяется относительной конфигурацией их стереоцентров. Полученные в результате реакции азидоспирты **5-8** были введены в CuAAC-реакции с этинильными производными эстрадиола и тестостерона, в результате чего были получены моно- и бис(триазолы) **9a,b-12a,b**, содержащие фрагменты стероидов.



Для полученных триазолов **9a,b-12a,b** был осуществлён скрининг цитотоксической активности по отношению к раковым клеточным линиям. Было показано, что все изученные соединения обладают противораковой активностью, при этом наиболее активным оказался бис(триазол) **9a** ($\text{IC}_{50} = 1.1$ мкМ для клеточной линии MCF7).

Литература

1. Malik, M.S.; Ahmed, S.A.; Althagafi, I.I.; Ansari, M.A.; Kamal, A. *RSC Med. Chem.* **2020**, *11*, 327–348

КОМПЛЕКСЫ 1-ГИДРОКСИГЕРМАТРАНА С АМИНОКИСЛОТАМИ И ИХ БАКТЕРИЦИДНЫЕ СВОЙСТВА

Савельев Г.К.^{а,б,в}, Лёзов Д.В.^а, Кочина Т.А.^а, Романенко М.Н.^{б,в},
Антонец К.С.^{б,в}, Нижников А.А.^{б,в}

^а НИЦ «Курчатовский институт» – Институт химии силикатов,
Санкт-Петербург, Россия

^б Лаборатория протеомики надорганизменных систем, Всероссийский научно-исследовательский институт сельскохозяйственной микробиологии, Санкт-Петербург, Россия

^в Биологический факультет, Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
e-mail: gr2001sav@gmail.com

Внутрикомплексные соединения с гиперкоординацией атома германия за счёт наличия дополнительной донорно-акцепторной связи N-Ge, а также наличию заместителя при атоме германия способствует проявлению специфической биологической активности¹. В связи с этим, актуальной задачей является поиск новых герматранов с уникальными заместителями которые поспособствуют проявлению ранее неизвестных биологических эффектов².

В рамках настоящего исследования был проведен синтез и идентификация (Рисунок 1), а также изучение биологических свойств ранее неизвестных 1-аминоацилосигерматранов.

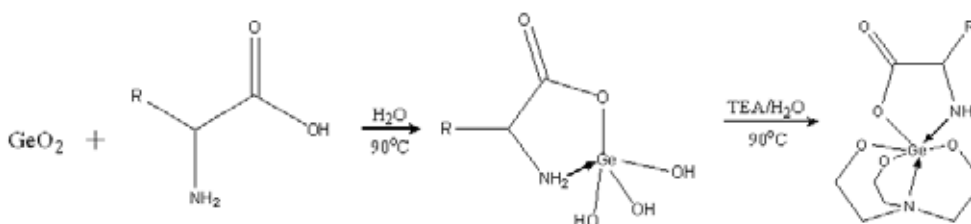


Рисунок 1. Схема синтеза 1-аминоацилосигерматранов

Исследование биологической активности было проведено на ряде бактерий – патогенов растений, было зафиксировано снижение роста бактериальных культур под действием исследуемых веществ.

Литература

1. Menchikov L. G., Ignatenko M. A. Biological activity of organogermanium compounds (a review) // Pharmaceutical Chemistry Journal. – 2013. – V. 46. – P. 635-638.
2. Аграны - молекулярные бутены / Д. Леменовский, Г. Зайцева, С. Карлов // Природа. - 2008. - N 3. - С. 28-33.

Работа выполнена в рамках государственного задания (№ гос. рег. 1023032900385-8-1.4.3) НИЦ «Курчатовский институт» – Институт химии силикатов им. И.В. Гребеникова и при поддержке СПбГУ, шифр проекта ID Pure 124032000041-1.

ОРГАНОКАТАЛИЗ ЦИАНБОРГИДРИДАМИ ДОНОРОВ ГАЛОГЕННЫХ И ХАЛЬКОГЕННЫХ СВЯЗЕЙ

Сафинская Я.В.

СПбГУ, Институт химии, 199034, СПб, Университетский пр., 26,
e-mail: st095079@student.spbu.ru

В органической химии имеется тенденция к использованию органокатализаторов на основе доноров галогенных и халькогенных связей, которые в отличие от металлокомплексных катализаторов обладают низкой токсичностью и высокой устойчивостью к воздуху и влаге, при этом проявляют высокую каталитическую активность (Рисунок 1).

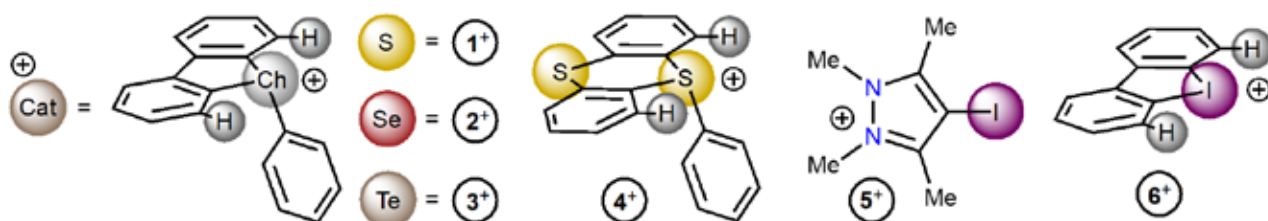


Рисунок 1. Модельные доноры галогенных и халькогенных связей.

В данной работе [1] исследовалась возможность ускорения реакции восстановительного аминирования органическими носителями σ -дырок, содержащими в качестве противоионов цианборгидриды и восстанавливающие иминогруппу (Рисунок 2).

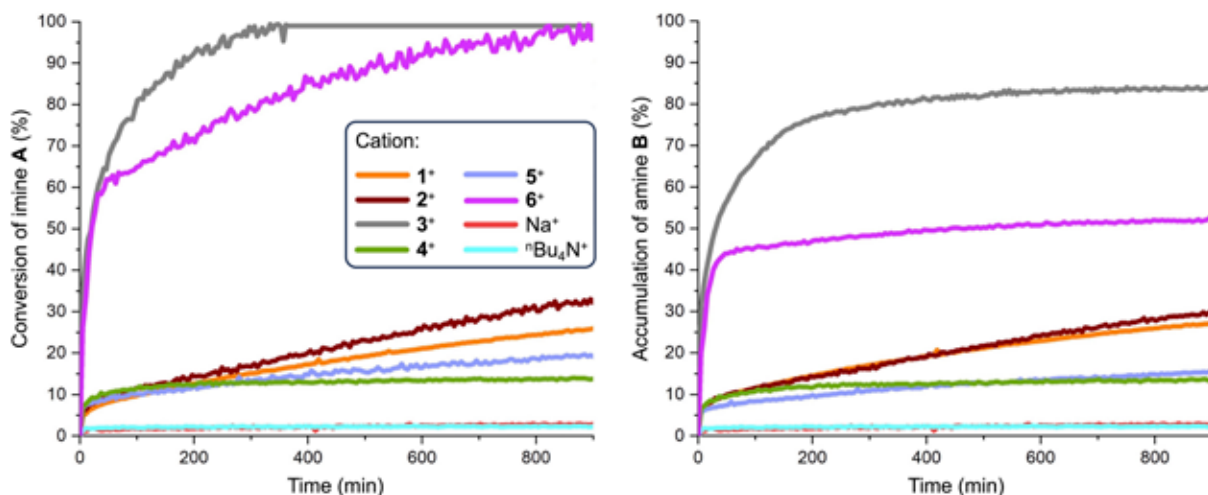


Рисунок 2. Кинетические кривые восстановления имиона, основанные на мониторинге ЯМР ^1H .

Литература

1. Yana V. Safinskaya et al., *J. Org. Chem.*, 2024, 89, 2916. DOI: 10.1021/acs.joc.3c02282.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-73-10003).

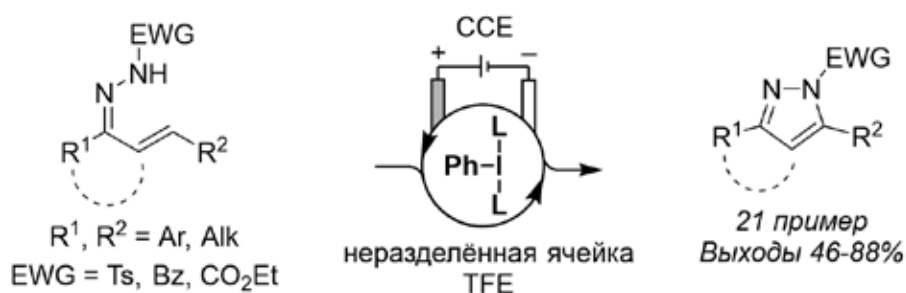
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ГЕНЕРАЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ ГИПЕРВАЛЕНТНОГО ИОДА ДЛЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО C-N СОЧЕТАНИЯ

Сегида О.О., Павельев С.А., Терентьев А.О.

*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук,
119991, Россия, Москва, Ленинский проспект, 47
e-mail: segoleg@gmail.com*

Окислительное кросс-сочетание и C–H функционализация с образованием связи C–N в настоящее время являются одними из наиболее активно развивающихся направлений современного органического синтеза¹. Успешный результат окислительного сочетания во многом зависит от выбора окислителя. Одним из наиболее популярных подходов к проведению подобных реакций является использование соединений гипервалентного иода в качестве окислителя. Данный подход характеризуется высокой селективностью, простотой в реализации, а также широким кругом подходящих субстратов². Однако, применение окислителей на основе гипервалентного иода связано с образованием стехиометрических количеств отходов, что накладывает ограничения при масштабировании подобных процессов.

В качестве доступной и экологически чистой альтернативы традиционным окислителям для проведения различных реакций окислительного C–N сочетания все более распространенным становится электрический ток³.



В настоящей работе было обнаружено электрохимическое окислительное кросс-сочетание C(sp²)–H/N–H гидразонов α,β-ненасыщенных кетонов под действием соединений гипервалентного иода с образованием замещенных пиразолов.

Литература

1. Wei W., et. al. Org. Lett. 2018, **20**, 7125-7130.
2. Watanabe K., Moriyama K. Molecules 2019, **24**, 1147.
3. Kärkäs M. D. Chem. Soc. Rev. 2018, **47**, 5786-5865.

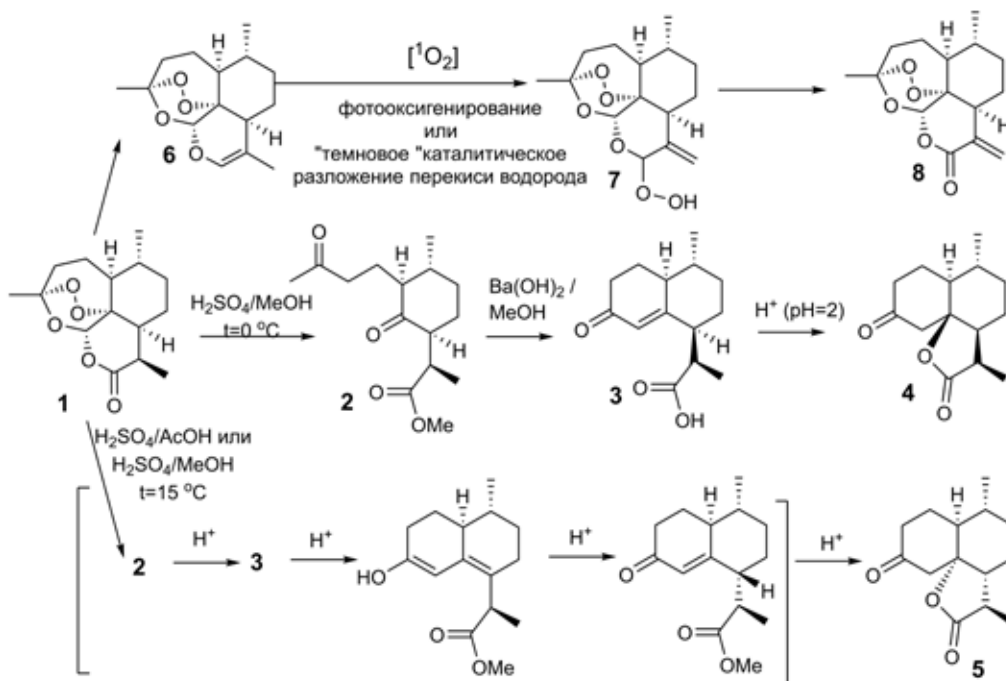
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 21-13-00205.

АРТЕМИЗИНИН - СИНТОН ДЛЯ СИНТЕЗА НОРКАДИНАНОВЫХ ЛАКТОНОВ И ПРЕКУРСОР ДЛЯ СОЕДИНЕНИЙ С ЦИТОТОКСИЧЕСКОЙ И НЕЙПРОТЕКТОРНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Семаков А.В., Пухов С.А.

Институт физиологически активных веществ Российской академии наук (ФИЦ ПХФУМХ),
142432, Черноголовка, Северный проезд, 1,
e-mail: L_vok@list.ru

Артемизинин **1** – сесквитерпеновый лактон с необычным строением углеродного скелета, содержащий пероксидный мостик. Ранее почти вся химия артемизинина сводилась только к получению конъюгатов из его производного дигидроартемизинина. Однако, неся в составе лабильных групп, артемизинин способен к реакциям деградации как при действии кислот, так и при действии оснований, аминов и ионов переходных металлов. При этом продукты деградации зачастую обладают новым строением углеродного скелета. Артемизинин неустойчив в сильнокислотных средах, в которых происходит раскрытие всех эфирных и пероксидных циклов с образованием в итоге C_{14} -дикетона **2**. Полученный дикетон в основной среде легко подвергается аннелированию с образованием норкадиновой кислоты **3** или ее лактона **4**. При недостаточном охлаждении в результате бурной реакции сразу образуется норкадиновый лактон **5** с другим типом присоединения лактонного кольца. Лактоны **4** и **5** могут быть использованы для синтеза кадианов или как строительные блоки в реакциях восстановительного аминирования по кетогруппе. Произведен поиск условий синтеза артемизитена **8**, аналога артемизинина способного к реакциям присоединения аза-Михаэля. Ключевая стадия в этом синтезе – реакция ангидроартемизинина **6** с синглетным кислородом с образованием гидроперекиси **7**. Быстрое образование **7** происходит при действии “темнового” синглетного кислорода от разложения H_2O_2 в системе молибдат/ДМСО/диоксан.



Некоторые из полученных соединений, как артемизитен **8**, проявляют сильную цитотоксическую активность и ведут истощению запаса АТФ в клетках, и могут служить основой для создания противоопухолевых препаратов. Другие, в первую очередь сам артемизинин **1**, способствуют выживанию нейронов в первичной культуре клеток, способствуют образованию отростков-нейритов и могут служить основой для создания веществ с нейропротекторными свойствами.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00575.

ПОСЛЕДНИЕ ДОСТИЖЕНИЯ В СИНТЕЗЕ И ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ТРИАЗОЛИЛФУРОКСАНОВ

Стеблецова И.А.,^{a,б} Ларин Л.Л.,^a Ферштат Л.Л.^a

^aИнститут органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект 47,
e-mail: irinastabl@icloud.com

^бРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская площадь 9

Известно, что полигетероциклические производные 1,2,5-оксадиазол-2-оксида (фуроксана) представляют собой высокоэнтальпийные и термически стабильные соединения с повышенным содержанием азота и кислорода в структуре, что позволяет использовать их в качестве ценного структурного элемента для создания перспективных высокоэнергетических материалов нового поколения.

Сочетание фуроксановых каркасов с фрагментами 1,2,3- и 1,2,4-триазолов в одной структуре позволяет найти оптимальный баланс между термической стабильностью целевого соединения, его физико-химическими характеристиками и чувствительностью к механическим воздействиям, что определяет возможности практического применения функционального материала.

В данной работе предложены простые и эффективные модификации 4-азидофуроксанов для сборки 4- и 5-нитро-1,2,3-триазольного фрагмента, 1,2,4-триазольного фрагмента, а также 5-амино-4-циано-1,2,3-триазольного фрагмента. Также в представленной работе была обнаружена новая необычная химическая реакция, при которой в присутствии одновалентной меди разрывается связь C—C этильного фрагмента аминного основания DIPEA.

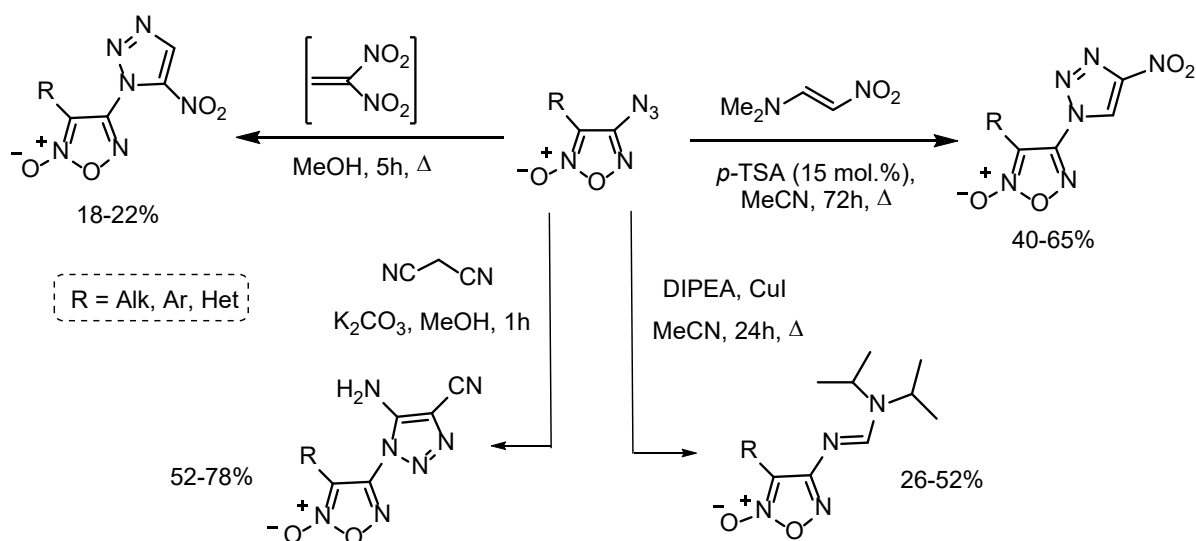


Рисунок 1. Возможные синтетические пути гетероциклизации 4-азидофуроксанов

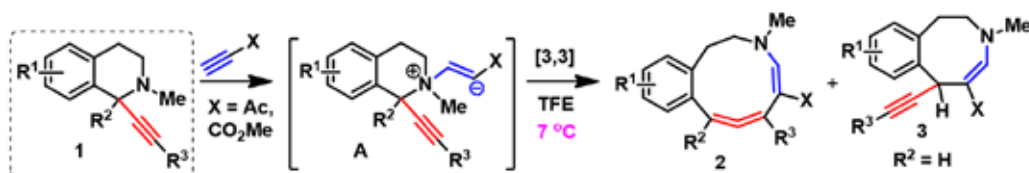


АЗАЦИКЛИЧЕСКИЕ АЛЛЕНЫ – СТАБИЛЬНЫЕ ПРОДУКТЫ И ИНТЕРМЕДИАТЫ В СИНТЕЗЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

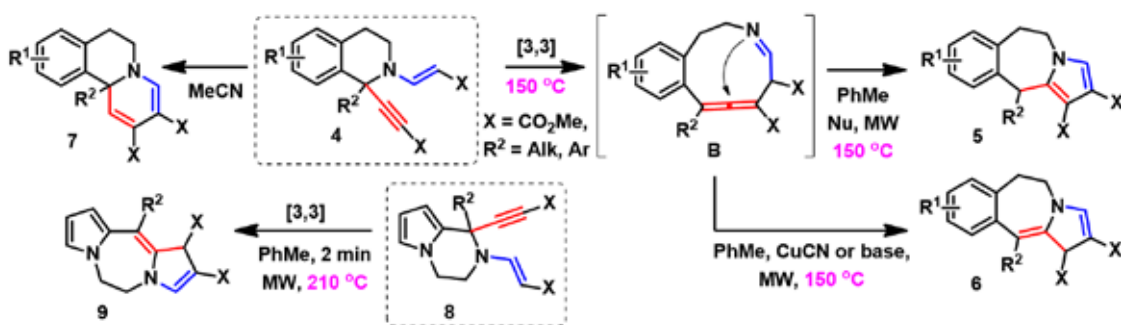
Титов А.А., Обыденник А.Ю., Карпенкова В.И., Воскресенский Л.Г., Варламов А.В.

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

Одним из удобных и эффективных методов построения сложных молекул являются [3,3]-сигматропные перегруппировки¹⁻², позволяющие получать различные гетероциклические системы в результате малостадийных превращений. Нами был разработан метод синтеза бензазепинов с алленовым фрагментом из изохинолинов **1** и алкинов. Установлено, что использование протонных растворителей благоприятствует этому процессу, протекающему через цвиттер-ион **A**³⁻⁶.



Перегруппировки 1-этинил-2-винилзамещённых изохинолина **4** и пирроло[1,2-*a*]пиазина **8**, осуществляемые через алленовые интермедиаты **B**, требуют более высоких энергетических затрат для образования аза-гетероциклических систем: пирролобензазепинов⁷ **5,6** и дипирролодизаzepина **9**. Образование продуктов зависит как от заместителей R^2 и аннелированного к азину цикла, так и от типа растворителей.



Литература

1. Kobzev M.S. et al. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2021, **70**, 1213.
2. Listratova A.V. et al. *Tetrahedron*, 2022, **121**, 132914.
3. Voskressensky L.G. et al. *New J. Chem.*, 2017, **41**, 1902.
4. Voskressensky L.G. et al. *Chem. Heterocycl. Compd.*, 2018, **54**, 576.
5. Titov A.A. et al. *Future Med. Chem.*, 2019, **11**, 2095.
6. Titov A.A. et al. *Molecules*, 2022, **27**, 6276.
7. Obydennik A.Y. et al. *Chem. Eur. J.*, 2024, **30**, e202302919.

ГЕМ-ДИФТОРОЛЕФИНИРОВАНИЕ АМИДОВ

Трифонов А.Л., Дильман А.Д.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва
e-mail: a.trifonov1997@gmail.com

Дифторалкены в современной химии выступают биоизостерами карбонильных соединений и “строительными блоками” фторированных структур (Рис. 1А). Несмотря на то, что дифторолефинирование по Виттигу впервые было описано в 1964 г., а процессы метилирования амидов также известны, процесс *гем*-дифторолефинирования по отношению к амидам ранее не был описан (рис. 1В).

В данной работе мы предлагаем подход к *гем*-дифторенаминам с использованием амидов в качестве исходных веществ¹. Ключевой стадией процесса является взаимодействие α -хлороиминиевого катиона **1** с фторированным фосфорным илидом **2**, образующимся в реакционной среде из трифенилфосфина и дифторкарбена (Рис. 1С).

Также нами было показано, что *гем*-дифторенамины **3** являются эффективными предшественниками для разнообразных аминов **4**, имеющих в своей структуре диформетиленовый фрагмент.

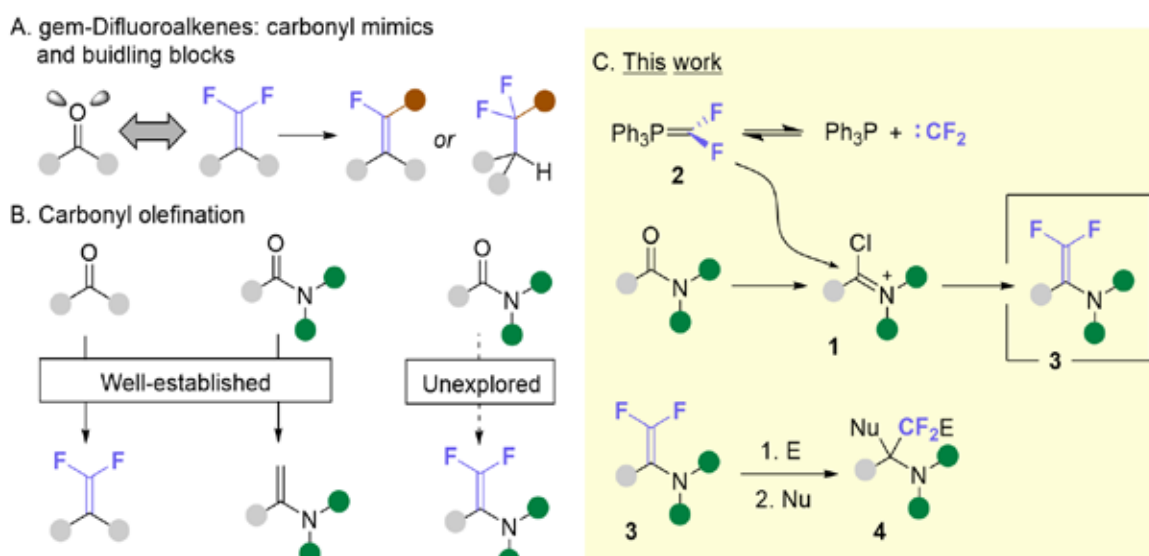


Рисунок 1. Синтез и свойства *гем*-дифторалкенов

Литература

1. Trifonov A.L., Dilman A.D. *Chem. Eur. J.*, 2023, **29**, e2023031

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 23-43-00026.



ФОТОИНДУЦИРУЕМАЯ С-Н ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ГЕТЕРОАРЕНОВ КАК МЕТОД СИНТЕЗА СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ТАРГЕТНОЙ ТЕРАПИИ НЕЙРОДЕГЕНЕРАТИВНЫХ ЗАБОЛЕВАНИЙ

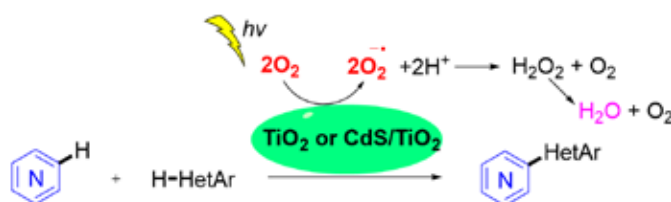
Утепова И.А.^{а,б}, Тресцова М.А.^а, Чупахин О.Н.^{а,б}, Чарушин В.Н.^{а,б}
Лазарев В.Л.^в, Гужова И.В.^в, Маргулис Б.А.^в

^аУральский федеральный университет,
620002, Екатеринбург, ул. Мира, д. 19,
e-mail: i.a.utepova@urfu.ru

^бИнститут органического синтеза УрО РАН,
620108, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/Академическая д. 20/22

^вИнститут цитологии РАН,
194064, Санкт-Петербург, Тихорецкий просп., д. 4

В последние десятилетия достигнуты значимые результаты в области прямой функционализации С-Н связи в гетероаренах. Интерес к этим превращениям вызван высокой атомной экономией процессов, а также практической значимостью би(гетеро)ариллов для различных областей химии. Нами была успешно применена гетерофазная фотокаталитическая система O₂ воздуха / катализатор TiO₂ / облучение светом в окислительной С-Н функционализации азинов (гетеро)ароматическими нуклеофилами. Метод был использован для получения би(гетеро)ариллов, перспективных для исследования физиологической активности.



Молекулярные шапероны, в частности белок теплового шока Hsp70, являются одним из элементов защиты клетки от стрессовых и патогенных факторов. С возрастом активность шаперонов снижается, что может являться одной из причин корреляции нейродегенеративных заболеваний со старением. Индукторы экспрессии шаперона могут стать потенциальными лекарственными препаратами для борьбы с этими тяжелыми заболеваниями. Было установлено, что полученные соединения проявляют Hsp70-индуцирующие свойства. Синтезированные производные были апробированы в моделях болезни Альцгеймера и вторичных повреждений после черепно-мозговой травмы. В обоих они продемонстрировали значимый терапевтический эффект, повышая выживаемость нейрональных клеток при крайне низком уровне токсичности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 22-13-00298.

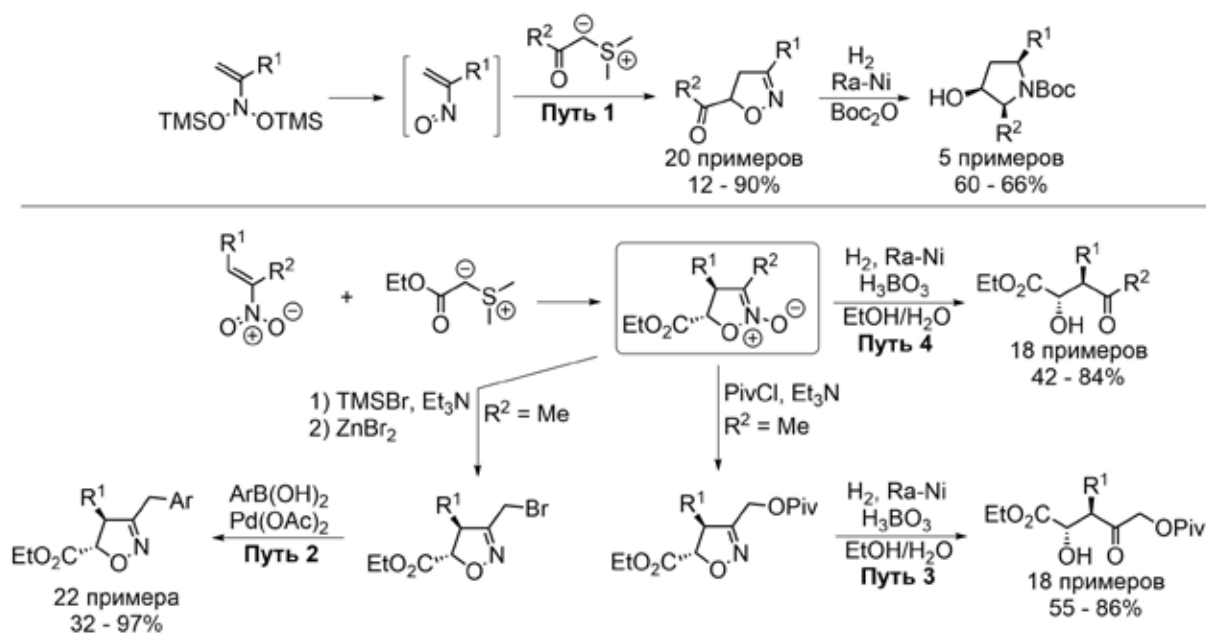
НОВЫЙ ПОДХОД К ИЗОКСАЗОЛИНАМ И ИХ ОКСИДАМ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИЙ [4+1]-АННЕЛИРОВАНИЯ: СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ

Ушаков П.Ю., Таболин А.А., Сухоруков А.Ю.

ИОХ РАН им. Н. Д. Зелинского,
119991, Москва, Ленинский проспект, 47
e-mail: paul08orgchem@gmail.com

Изоксазолины зарекомендовали себя как эффективные строительные блоки в синтезе природных соединений, а также веществ, обладающих биологической активностью. Наличие в структуре данной гетероциклической системы слабой связи N-O позволяет реализовывать различные восстановительные протоколы, приводящие к ценным полупродуктам.

В нашей работе мы представляем эффективный подход к данным структурам, использующий реакции [4+1]-аннелирования нитро и нитрозоалкенов и сульфониевых илидов. Полученные по разработанным методикам изоксазолины и их N-оксиды были успешно конвертированы в 3-гидроксипирролидины, а также гидроксикетоны различного строения.



Литература

- P. Yu. Ushakov, et. al. *Adv. Synth. Catal.* **2019**, 361, 5322
P. Yu. Ushakov, et. al. *Eur. J. Org. Chem.*, **2021**, 2021, 2680
P. Yu. Ushakov, et. al. *Org. Biomol. Chem.*, **2022**, 20, 5624

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

НОВЫЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ БИОЦИДНЫЕ АГЕНТЫ КЛАССА БИС-ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ: СИНТЕЗ И МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Фролов Н.А.,^а Акчурин Р.Н.,^{а,б} Сеферян М.А.,^а Детушева Е.В.,^{а,в} Верещагин А.Н.^а

^аИнститут органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
119991, Москва, Ленинский пр., 47,
e-mail: nfrolov@ioc.ac.ru

^бРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская площадь, 9

^вГосударственный научный центр прикладной микробиологии и биотехнологии,
142279, Московская обл., г.о. Серпухов, п. Оболенск, 24

Четвертичные аммониевые соединения (ЧАС) относятся к группе катионных биоцидов – химических агентов, предназначенных для нейтрализации, сдерживания или предотвращения действия вредоносных организмов. На протяжении многих лет они входят в состав большинства антисептиков и дезинфектантов на рынке, находя применение в различных сферах нашей жизнедеятельности¹.



Основная концепция предлагаемого в данной работе подхода заключается во встраивании ароматических и кислородсодержащих фрагментов в ранее разработанные бис-ЧАС с целью усовершенствования их биологических и физико-химических свойств, а также изучения влияния структуры линкера на противомикробную активность. Результаты исследования показали, что полученные гибридные ЧАС обладают превосходным биоцидным действием по отношению к биопленкам микроорганизмов группы ESKAPE.

Литература

1. Vereshchagin A. N., Frolov N. A., Egorova K. S., Seitkalieva M. M., Ananikov V. P. *International Journal of Molecular Sciences*, 2021, **22**, 6793.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 24-13-00307.

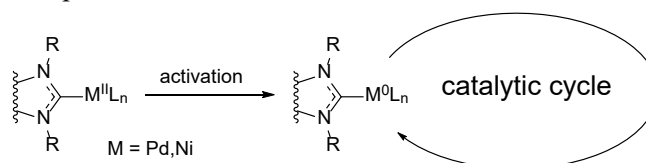
НОВЫЕ МЕТОДЫ ГЕНЕРАЦИИ АКТИВНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ИЗ КОМПЛЕКСОВ Pd(II)/NHC И Ni(II)/NHC В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

**Хазипов О.В.,^a Шевченко М.А.,^a Пасюков Д.В.,^a Астахов А.В.,^a
Шепеленко К.Е.,^a Чернышев В.М.,^a Анаников В.П.^{a,b}**

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

^bИнститут Органической Химии им.Н.Д.Зелинского РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, 47

Комплексы Pd и Ni с N-гетероциклическими карбенами (NHC) получили широкое распространение в катализе органических реакций. В большинстве случаев каталитическую активность проявляют комплексы M(0)/NHC (M = Pd, Ni), которые нестабильны на воздухе и неудобны в обращении. Поэтому для генерации каталитических систем более удобно использовать стабильные комплексы M(II)/NHC, однако для активации каталитической системы необходимо их восстановление *in situ* до активных форм M(0)/NHC, что часто требует применения неустойчивых на воздухе металлорганических восстановителей.



В докладе рассматриваются новые способы активации комплексов M(II)/NHC (M = Pd, Ni) в каталитических системах с применением более удобных восстановителей или специальных вспомогательных лигандов.^{1,2} Обсуждаются побочные реакции, претерпеваемые комплексами M(II)/NHC в процессе активации, например, реакции восстановительного элиминирования NHC-лигандов с образованием продуктов H-NHC, O-NHC и N-NHC сочетания.³⁻⁷ Также обсуждается влияние процессов распада комплексов на механизмы катализа в рамках концепции «NHC-связанного» и «NHC-несвязанного» катализа, активность и стабильность каталитических систем.¹⁻⁷

Литература

1. Khazipov O.V. *et al.*, *Catalysis Science & Technology* **2020**, 1228-1247
2. Khazipov O.V. *et al.*, *Chem. Front.*, **2021**, 8, 2515-2524
3. Khazipov O.V. *et al.*, *Organometallics*, **2018**, 37, 1483.
4. Chernyshev, V.M. *et al.*, *Chem. Sci.* **2018**, 9(25), 5564-5577.
5. Chernyshev, V.M. *et al.*, *Organometallics* **2022**, 41, 1519-1531.
6. Khazipov O.V. *et al.*, *ChemCatChem*, **2023**, e202300466.
7. Khazipov O.V., *et al.*, *ChemCatChem*, **2022**, e202201055.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 24-23-00424.



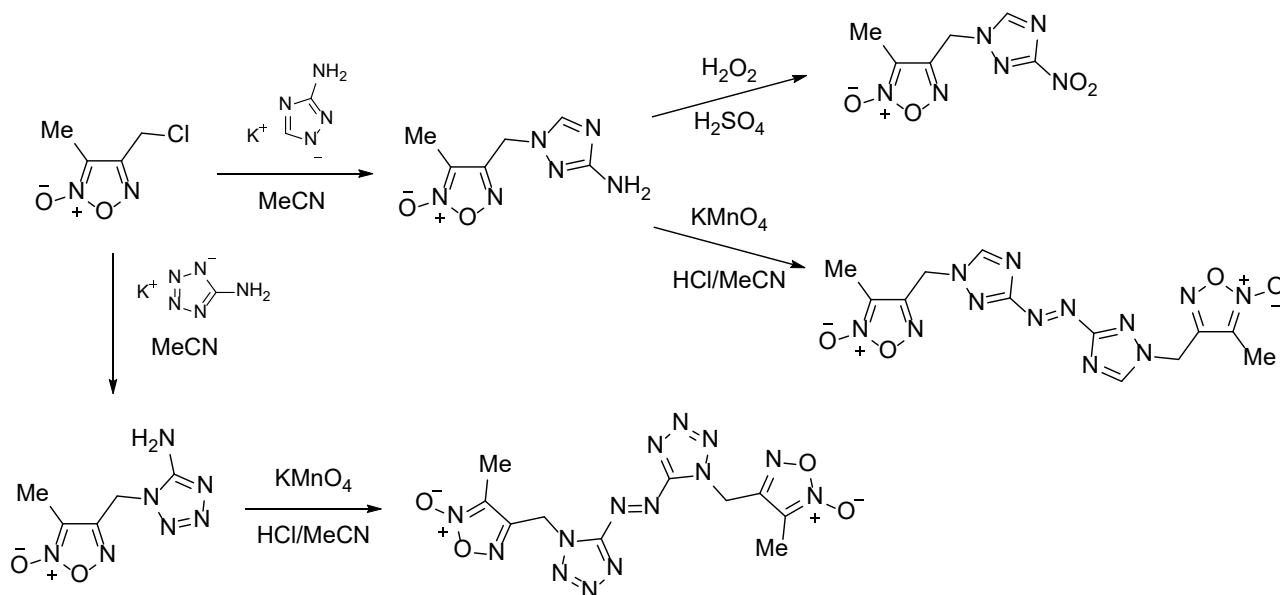
ВЫСОКОЭНТАЛЬПИЙНЫЕ ПОЛИАЗОТНЫЕ АНСАМБЛИ НА ОСНОВЕ МЕТИЛ-1,2,5-ОКСАДИАЗОЛА

Шаферов А.В.,^а Муравьев Н.В.,^{а,б} Ферштат Л.Л.^а

^аИнститут органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 47,

^бФедеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, 119991, Москва, ул. Косыгина, 4
e-mail: shaferov@ioc.ac.ru

Разработка и поиск новых высокоэнтальпийных материалов нового поколения является актуальной и перспективной темой исследований последних лет. Одной из стратегий достижения оптимального баланса между различными физико-химическими параметрами данных структур является комбинация в структуре соединения нескольких различных азотсодержащих гетероциклов с эксплозифорными заместителями, в частности, объединение фуоксанового цикла с иными азолами через азомостик¹. В представленной работе алкилированием 3-хлорметил-4-метилфуоксана была получена серия новых производных 3-метилфуоксана, сочленённых с триазольным или тетразольным циклом через метиленовый линкер², а также окислительным сочетанием были получены тетрациклические азосоединения. Для полученных соединений была проведена комплексная оценка физико-химических параметров.



Литература

1. Larin A.A., Shaferov A.V., Kulikov A.S., Pivkina A.N., Monogarov K.A., Dmitrienko A.O., Ananyev I.V., Khakimov D.V., Fershtat L.L., Makhova N.N., *Chem. Eur. J.* 2021, **27**, 14628.
2. Shaferov A.V., Arakelov S.T., Teslenko F.E., Pivkina A.N., Muravyev N.V., Fershtat L.L., *Chem. Eur. J.* 2023, **29**, e202300948.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 19-73-20217.

УНИВЕРСАЛЬНАЯ AD-НОС ФОТОИНИЦИИРУЕМАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИЙ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ

Шлапаков Н.С., Бурыкина Ю.В., Анаников В.П.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 47,
e-mail: nish@ioc.ac.ru, val@ioc.ac.ru

Разработана адаптивная динамическая гомогенная каталитическая (AD-НОС) система на основе никеля для проведения реакций кросс-сочетания в условиях облучения видимым светом. Адаптивный характер данной системы базируется на образовании динамического ансамбля различных комплексов никеля, среди которых неизбежно будут те, что отвечают необходимым электронным и координационным требованиям для осуществления каталитического цикла. На основе разработанной классификации нуклеофилов (Рис. 1) удалось создать универсальную систему подходящих условий реакции с учетом необходимых и достаточных параметров, среди которых важнейшую роль играет используемое основание. Практическая применимость данного подхода была продемонстрирована на примере реакций кросс-сочетания с образованием девяти различных типов связей: $C(sp^2)-S$, Se , N , P , B , O , C , Si , Cl [1].

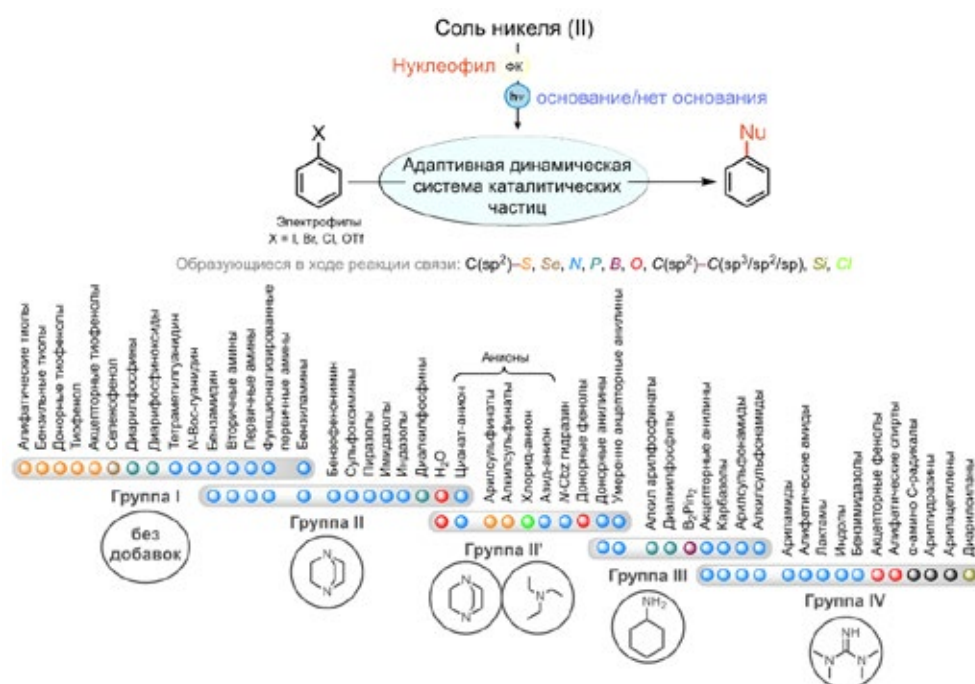


Рисунок 1. Классификация нуклеофилов в AD-НОС реакциях кросс-сочетания

Литература

1. I. Ghosh, N. Shlapakov, T. A. Karl, J. Düker, M. Nikitin, J. V. Burykina, V. P. Ananikov, B. König, *Nature*, 2023, **619**, 87-93.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 24-13-00099.

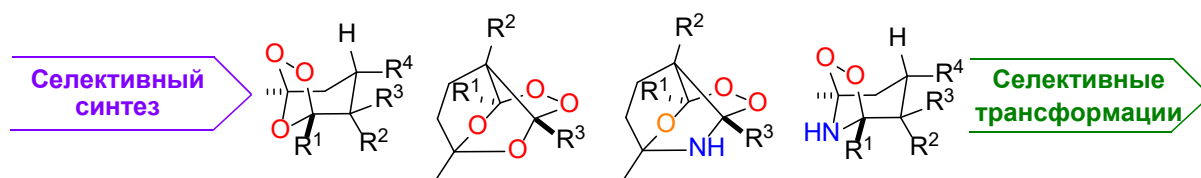
ОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕРОКСИДЫ: СИНТЕЗ И УДИВИТЕЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Ярёменко И.А., Демина А.А., Белякова Ю.Ю., Радулов П.С., Терентьев А.О.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 47,
e-mail: yaremenko@ioc.ac.ru

Органические пероксиды применяются в полимерной промышленности в роли инициаторов радикальной полимеризации и сшивающих агентов. В современной медицинской практике природный пероксид Артемизинин, его производные и синтетические аналоги являются важными противомалярийными препаратами. Активно ведутся исследования по созданию синтетических пероксидов с антипаразитарной, противораковой, фунгицидной и противовирусной активностью, в том числе против SARS-CoV-2.

Нами предложены подходы к синтезу стабильных пероксидов различных классов. Обнаружены нетривиальные трансформации пероксидов, приводящие к селективному образованию функционализированных соединений.



Литература

1. Yaremenko I.A., Belyakova Yu.Yu., Radulov P.S., Novikov R.A., Medvedev M.G., Krivoshchapov N.V., Korlyukov A.A., Alabugin I.V., Terent'ev A.O. *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, **144**, 7264.
2. Yaremenko I.A., Belyakova Yu.Yu., Radulov P.S., Novikov R.A., Medvedev M.G., Krivoshchapov N.V. Alabugin I.V., Terent'ev A.O. *Org. Lett.*, 2022, **24**, 6582.
3. Yaremenko I.A., Belyakova Yu.Yu., Radulov P.S., Medvedev M.G., Krivoshchapov N.V., Alabugin I.V., Terent'ev A.O. *J. Org. Chem.*, 2023, **88**, 13782
4. Yaremenko I.A., Belyakova Yu.Yu., Demina A.A., Radulov P.S., Alabugin I.V. *Adv. Synth. Catal.*, 2023, **365**, 4190

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 24-13-00310.



ПОСТЕРНЫЕ ДОКЛАДЫ

ИХ

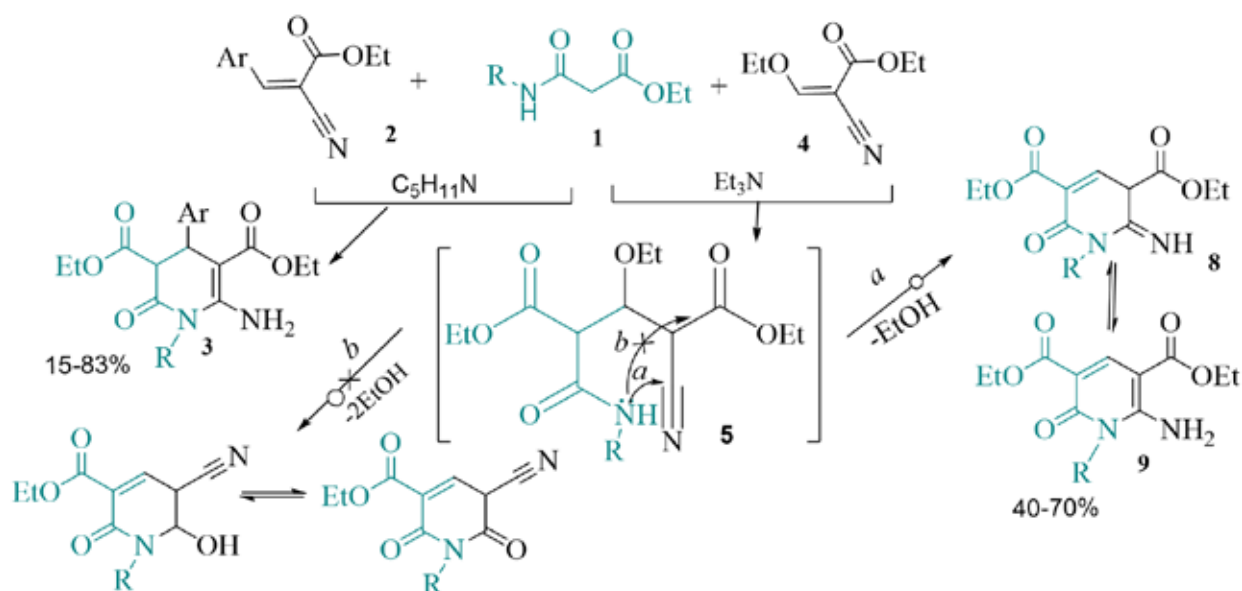


СИНТЕЗ ДИЭТИЛ 6-АМИНО-1-АРИЛ-2-ОКСО-1,2-ДИГИДРОПИРИДИН-3,5-КАРБОКСИЛАТОВ

Авагян К.А., Бадасян А.Э., Хачатрян А.Х.

Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии НАН Республики Армения,
0014, Ереван, просп. Азатутян, 26
e-mail: avagyan9248@gmail.com

Производные пиридина играют важную роль в качестве соединений с высокой биологической активностью [1,2]. Было показано, что при взаимодействии ариламинов малоновой кислоты **1** с арилметилендицианукусным эфиром **2** образуются диэтил 6-амино-1,4-диарил-2-оксо-1,2,3,4-тетрагидропиридин-3,5-дикарбоксилаты **3** [3].



Исследована реакция ариламинов малоновой кислоты **1** с этил 2-циано-3-этоксикакрилатом (**4**). В результате региоселективности гетероциклизации по нитрильной группе (путь а) аддукта Михаэля **5** получаются ранее неизвестные диэтил 6-амино-1-арил-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3,5-карбоксилаты **9**.

Литература

1. Mu B. Sh., Cui X. Y., Zeng X. P., Yu J. Sh., Zhou J. *Nat. Commun.*, 2021, **12**, 2219.
2. Pathak Sh., Jain S., Pratap A. *Lett. Drug Des. Discov.*, 2024, **21**, 15.
3. Avagyan K. A., Sargsyan M. S., Badasyan A. E., Sargsyan A. A., Manukyan A. G., Panosyan G. A., Ayvazyan A. G., Khachatryan A. X. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2023, **93**, 4, 516.

Работа выполнена при поддержке ГКН РА (исследовательский проект № 23AA-ID001)

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭПОКСИДОВ ЭТИЛ 5-АЦИЛ-4-ПИРОН-2-КАРБОКСИЛАТОВ С АМИНАМИ КАК МЕТОД СИНТЕЗА 3-АМИНО-2-ПИРОНОВ И 3-ГИДРОКСИ-4-ПИРИДОНОВ

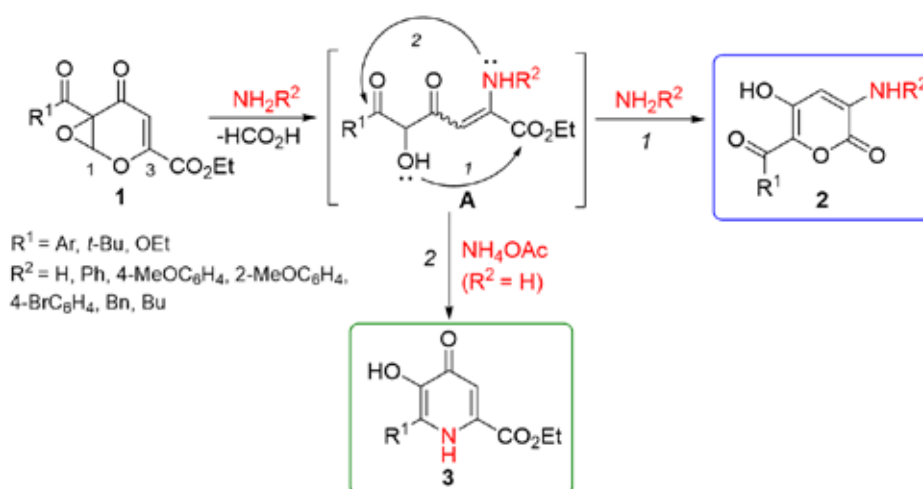
Аликин Н.А., Каурова А.В., Титова П.К., Обыденнов Д.Л., Сосновских В.Я.

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
620000, Россия, г. Екатеринбург, просп. Ленина, 51.

e-mail: nikita.alikin@urfu.ru

Эпоксиды 4-пиранов являются реакционноспособными полифункциональными соединениями, которые способны подвергаться раскрытию пиранового и оксиранового колец, что может привести к образованию сложных гетероциклических систем.¹

В настоящей работе нами была изучена реакция эпоксидов 5-ацил-4-пирон-2-карбоксилатов **1** с рядом ароматических и алифатических аминов, а также с ацетатом аммония. Взаимодействие субстратов **1** с N-нуклеофилами включает в себя присоединение по положению С-3 с последующим деформилированием и образованием открытоцепного интермедиата **A**, который претерпевает внутримолекулярную атаку по двум различным вариантам. Трансформация соединений **1** с ароматическими и алифатическими аминами при перемешивании в этаноле или метаноле сопровождается внутримолекулярной атакой по сложноэфирной группе и приводит к образованию 3-амино-5-гидрокси-2-пиранов **2** с выходами от умеренных до высоких (направление 1). Взаимодействие же с ацетатом аммония в ДМСО проходит с образованием замещённых 4-пиридонов **3** (направление 2).



Литература

1. Steparuk E.V., Meshcheryakova E.A., Viktorova V.V., Ulitko M.V., Obydenov D.L., Sosnovskikh V.Y. Journal of Organic Chemistry. 2023, **88**, 11590.



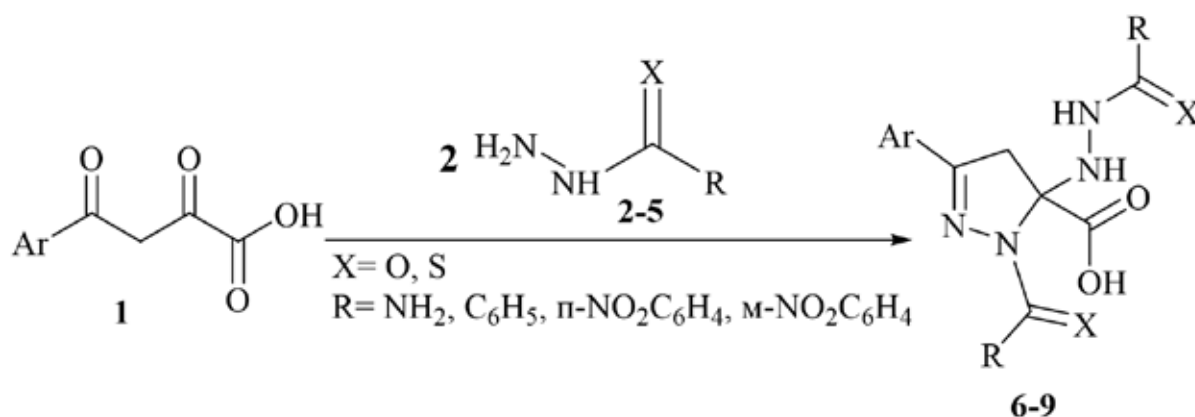
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АРОИЛПИРОВИНОГРАДНЫХ КИСЛОТ С ГИДРАЗИДАМИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Андреева А.А.,^{а,б} Шкляев Ю.В.,^а Масливец А.Н.^б

^аИнститут технической химии УрО РАН – филиал ФГБУН «Пермского ФИЦ УрО РАН»,
Россия, 614013 Пермь, ул. Академика Королева, 3

^бФГАОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»,
Россия, 614990 Пермь, ул. Букирева, 15
e-mail: aandreeva234@gmail.com

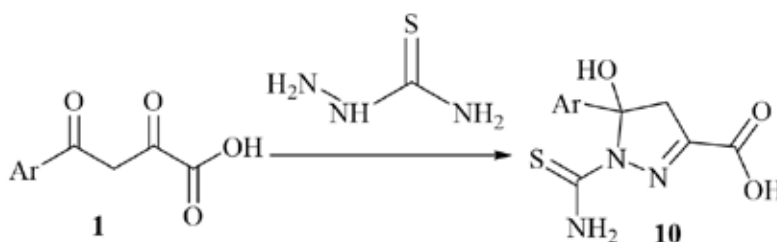
Взаимодействием ароилпировиноградных кислот **1** с гидразидами карбоновых кислот **2-5** в соотношении 1:2 получены соответствующие 1*H*-пиразол-5-карбоновые кислоты **6-9**.



Структура полученных соединений **6-9** подтверждена данными РСА.

Полученные соединения являются потенциальными биологически активными структурами, которые могут найти применение в качестве противомикобактериальных и противотуберкулезных средств.

Найдено, что при взаимодействии ароилпировиноградных кислот **1** с тиосемикарбазидом в соотношении 1:1 происходит образование 1*H*-пиразол-3-карбоновых кислот **10**.



Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект № FSNF-2023-0004).

ПРОЕКТИРОВАНИЕ БАЗЫ ДАННЫХ ЦИТОТОКСИЧНОСТИ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Аракелян Л.А., Егорова К.С., Анаников В.П.

ФГБУН Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского РАН,
119991 Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 47,
e-mail: liana9991@ioc.ac.ru

Ионные жидкости (ИЖ) представляют собой органические соли, которые благодаря своей уникальной структуре остаются в жидком состоянии при температурах ниже 100°C.¹

Первоначально интерес исследователей к ИЖ был вызван их выдающимися физико-химическими свойствами, такими как термическая стабильность, незначительное давление паров, негорючесть и нелетучесть, а также необычайная структурная гибкость.

Несмотря на репутацию «зеленых растворителей», ИЖ не всегда безопасны для окружающей среды и человека, поскольку некоторые из них могут проявлять высокую токсичность.²

Биологическая активность любого химического вещества (Ф) является функцией его химического состава (С) и выражается следующим уравнением (1):

$$\Phi=f(C) \quad (1)$$

Высокая биологическая активность ИЖ отчасти объясняется их способностью легко растворяться как в водных средах, так и в липидных бислоях, из которых построены клеточные мембраны. Для изучения связи между структурой и свойствами ИЖ применяются модели QSAR, представляющие собой математическое описание биологической активности веществ с использованием специально подобранных дескрипторов.³

Целью данной работы является создание базы данных цитотоксичности ИЖ и подбор дескрипторов, которые будут описывать вклад структурных особенностей этих соединений в биологическую активность.

Литература

1. Welton T. *Biophysical reviews*, 2018, **10**, 691-706.
2. Egorova K.S., Ananikov V.P. *ChemSusChem*, 2014, **7**, 336-360.
3. Abramenko N., Kustov L., Metelytsia L., Kovalishyn V., Tetko I., & Peijnenburg W. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **384**, 121429.



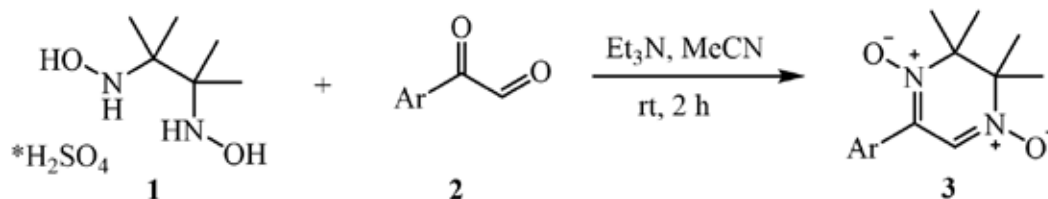
СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ 5-АРИЛ-2,3-ДИГИДРОПИРАЗИН 1,4-ДИОКСИДОВ НА ОСНОВЕ N,N'-(2,3-ДИМЕТИЛБУТАН-2,3-ДИИЛ)БИС(ГИДРОКСИЛАМИНА) И АРИЛГЛИОКСАЛЕЙ

Бакулева Н.А., Личицкий Б.В.

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 47,
e-mail: NADYA15122000@icloud.com*

В последнее время нитроны привлекают значительное внимание из-за их широкого применения в различных областях науки и техники^{1,2}. Среди многочисленных продуктов этого типа, описанных в литературе, замещенные 2,3-дигидропирозин-1,4-диоксиды изучены в незначительной степени.

В настоящем сообщении мы разработали эффективный метод получения 5-арил-2,3-дигидропирозин 1,4-диоксидов 3. Рассматриваемый подход основан на конденсации легкодоступного N,N'-(2,3-диметилбутан-2,3-диил)бис(гидроксиламина) 1 и различных арилглиоксалий 2. Было показано, что наилучшие результаты достигаются при использовании моносульфата гидроксиламина 1 и триэтиламина в качестве основания в ацетонитриле при комнатной температуре.



Разработанный подход носит общий характер и позволяет получать 5-арил-2,3-дигидропирозин-1,4-диоксиды как с донорными, так и с акцепторными заместителями в ароматическом кольце. Кроме того, предложенный метод синтеза может быть использован для получения целевых продуктов с тиюфеновым фрагментом.

Литература

1. Murahashi S.-I., Imada Y. *Chem. Rev.*, 2019, **119**, 7, 4684.
2. Thakur S., Das A., Das T. *New J. Chem.*, 2021, **45**, 11420.

СИНТЕЗ 1,2-БИС-[N-(ГИДРОКСИАЛКИЛ)АМИНО]ГЛИОКСИМОВ И ИХ Ni(II)-КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Бахметьев И.М.,^{а,б} Виноградов Д.Б.,^а Шереметев А.Б.^а

^аИнститут органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект, 47

^бНациональный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,
101000, Москва, Мясницкая ул., 20
e-mail: igor.bakhmetev.05@inbox.ru

N,N'-Дизамещённые диаминоглиоксими являются перспективными прекурсорами для синтеза гетероциклических соединений¹ и координационных соединений с переходными металлами².

Нами впервые разработан подход для синтеза аминоглиоксимов, включающих гидроксиалкильный заместитель у аминогруппы. Общая методология синтеза представлена на схеме 1. Изучение влияния условий на реакцию дихлорглиоксима (**1**) с аминспиртами позволило получить ряд 1,2-бис-[*N*-(гидроксиалкил)амино]глиоксимов (**2a-d**) с выходами до 90%. Исследована способность полученных глиоксимов **2a-d** образовывать комплексные соединения с ионами Ni^{II}. Получен ряд *N*-координационных соединений **3a-d** с выходами от 59% до 82%.

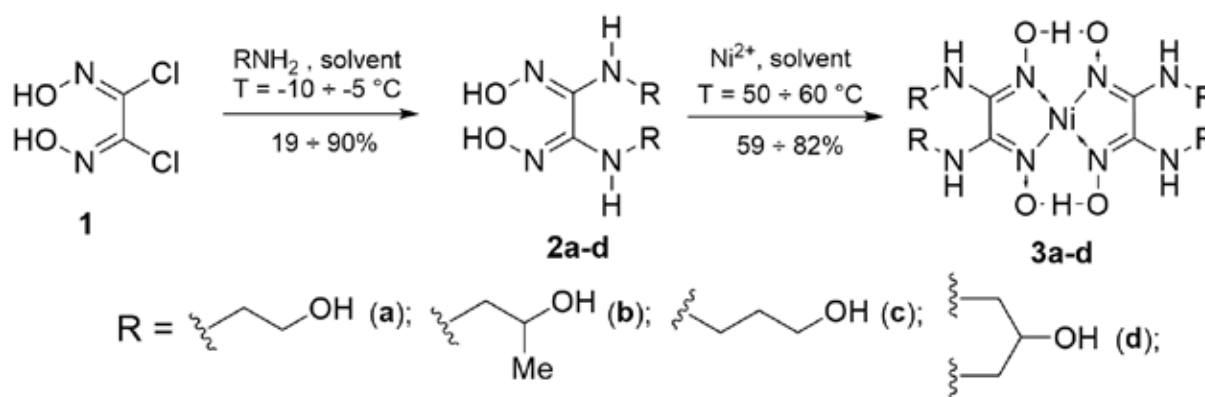


Схема 1. Синтез 1,2-бис-[*N*-(гидроксиалкил)амино]глиоксимов и их комплексов с Ni^{II}.

Состав и строение полученных соединений подтверждено элементным анализом (CHN), данными ¹H и ¹³C ЯМР и ИК-спектроскопии, а также методом РСА.

Литература

- Walstra, P., Trompen, W.P. and Hackmann, J.T. (1968), Amino-substituted glyoximes and furoxans. Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 87: 452-460.
- В.М. Пешкова, В.М. Савостина, Е.К. Иванова. Оксими. - М., Наука, 1977.



БАЙЕСОВСКАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ ДЛЯ КОНФОРМАЦИОННОГО ПОИСКА

Беспалов И.А.^{1,2,3}, Чалый В.А.^{1,3}, Медведев М.Г.^{1,3}

¹ФГБУН Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук,
Ленинский проспект 47, 119991, Москва

²Химический Факультет Московского Государственного Университета имени М.В. Ломоносова,
Ленинские Горы 1/3, 119991 Москва

³Московский Государственный Технический Университет имени Н.Э. Баумана,
2-я Бауманская ул., 5, стр. 1, 105005, Москва
email: ivan.a.bespalov@gmail.com

Байесовская оптимизация на Гауссовских процессах является мощным методом машинного обучения для эффективной локализации глобального минимума тяжело вычисляемых функций. В недавней работе Люциан Чен описал возможность использования этого метода для решения задачи конформационного поиска¹. Однако ни Байесовская оптимизация, ни Гауссовы Процессы ничего не знают о химии и зависимостях в предсказываемых ими величинах. Таким образом, мы решили создать алгоритм конформационного поиска на основе описанных выше подходов, к функции ядра которых мы добавили компоненту, которая “обладает знанием” о зависимости потенциалов вращения двугранных углов. Этот прием должен уберечь модель от траты времени на исследование зависимостей энергии от значения торсионных углов и позволить быстро обнаружить все низкоэнергетические конформеры.

Мы показали, что добавление компоненты, “обладающей информацией” о потенциале вращения двугранных углов, позволяет значительно уменьшить необходимое число квантово-химических вычислений для локализации глобального минимума.

Более того, мы создали свою стратегию исследования пространства. Байесовская оптимизация создана для поиска глобальных минимумов, но в нашей задаче мы хотим скорее обнаружить все низкоэнергетические конформеры. Наша функция решает эту проблему.

Литература

1.Chan, L., Hutchison, G. R., & Morris, G. M. (2019). Bayesian optimization for conformer generation. *Journal of cheminformatics*, 11(1), 1-11.

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

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА НА ОСНОВЕ ТИОПРОИЗВОДНЫХ ВИНИЛИДЕНОВЫХ ДИМЕРОВ АЛКЕНОВ

Бикмеева А.Х., Ковязин П.В., Палатов Э.Р., Парфенова Л.В.

*Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,
450075, Уфа, проспект Октября 141,
e-mail: almira.bikmeeva@gmail.com*

Наночастицы золота находят применение в фотонике, катализе, медицине, сенсорике, сельском хозяйстве и др. В связи с этим разработка новых материалов на основе AuNP является актуальной задачей современной химии.

С целью получения стабилизаторов AuNP нами синтезированы новые тиопроизводные димеров терминальных алкенов **2a-e**^{1,2}. Тиолирование винилиденных димеров **2a-e** осуществлено с помощью P_2S_5 в присутствии инициаторов – TEMPO (AIBN). В результате получены новые третичные алкантиолы **3a-e** с выходом до 81% (Рисунок 1)³. Алкантиолы **3a-e** были использованы в качестве стабилизаторов наночастиц Au. Синтез наночастиц Au осуществляли реакцией $HAuCl_4 \cdot nH_2O$ с $HAIBu^i_2$ в толуоле с последующим гидролизом смеси в присутствии алкантиолов **3a-e**. В результате разработан новый способ, позволяющий получать частицы AuNP с размерами до 9 нм (STEM). Методом кросс-корреляции фотонов обнаружено бимодальное распределение частиц с размерами 5-10 нм и 69-75 нм.

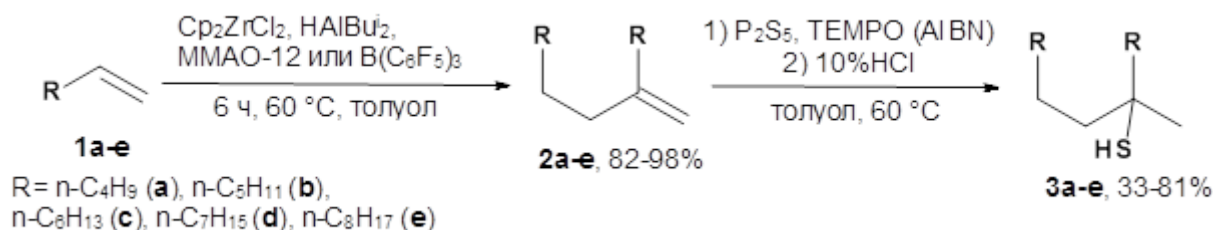


Рисунок 1. Синтез алкантиолов на основе димеров алкенов

Литература

1. Parfenova L.V., Kovyazin P.V., Bikmeeva A.Kh. *Molecules*, 2020, **25**, 2216.
2. Parfenova L.V., Kovyazin P.V., Bikmeeva A.Kh. *Catalysts*, 2021, **11**, 39.
3. Kovyazin P.V., Bikmeeva A.Kh., Palatov E.R., Parfenova L.V. *Molbank*, 2022, M1379.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-73-00024.

БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ 3,5-ДИЗАМЕЩЕННЫХ 1,2,4-ОКСАДИАЗОЛОВ

Бирюкова М.С.,^а Фирстова А.А.,^а Тарасенко М.В.^б

^аЯрославский государственный технический университет,
150023, Ярославль, Московский проспект 88,
e-mail: marina.biryukova.2002@mail.ru

^бЦентр трансфера фармацевтических технологий им. М.В. Дорогова,
150010, Ярославль, Технопарковая, 11/2

В настоящее время в фармацевтике активно изучаются свойства оксадиазолов. Среди них особое значение имеют 1,2,4-оксадиазолы. Они функционируют как гидролитически стабильные биоизостеры сложных эфиров или амидов, проявляющие противодиабетические, противовоспалительные, антимикробные и некоторые другие биологические свойства. 1,2,4-оксадиазолы также содержатся в нескольких лекарственных препаратах, включая агонисты мускариновых рецепторов, для лечения болезни Альцгеймера, мышечной дистрофии Дюшенна и, возможно, других генетических расстройств¹.

Нами были предложены структуры оксадиазолов, которые будут иметь следующие виды активности: стимулятор бутирилхолинэстеразы, анксиолитическое средство, лечение фобических расстройств, ингибитор электропереноса флавопротеиддегидрогеназы, антиадренергическое средство, антагонист адреналина, ингибитор аспульвинондиметилаллилтрансферазы, агонист целостности мембран, активатор кальциевых каналов (чувствительных к напряжению), ингибитор транскрипционного фактора STAT3, ингибитор глюконат-2-дегидрогеназы (акцептор), ингибитор L-глутаматоксидазы, блокатор хлоридных каналов.

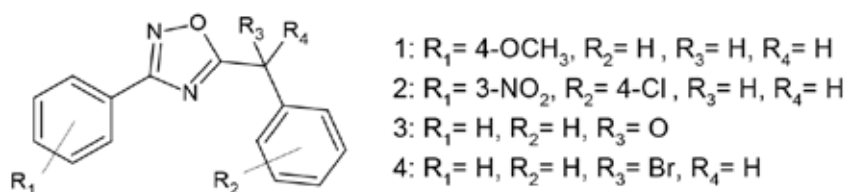


Рисунок 1. Схема продуктов

Исходными реагентами для синтеза представленного ряда веществ являются соответствующие амидоксимы. Чистота и строение полученных веществ подтверждена ИК и ЯМР-спектрами.

Литература

1. Iron (III) Chloride/L-Proline as an Efficient Catalyst for the Synthesis of 3-Substituted 1,2,4-Oxadiazoles from Amidoximes and Triethyl Orthoformate. Babak Kaboudin, Foad Kazemia, Maryam Pirouza, Aysan Baharian Khoshkhoua, Jun-ya Katob, Tsutomu Yokomatsu. Synthesis. – 2016. – Vol. 48. – P. 3597 – 3602.

Сu/I-ОПОСРЕДОВАННЫЙ ПОДХОД К 3-CF₃-1H-ПИРАЗОЛАМ ИЗ α,β -НЕНАСЫЩЕННЫХ ТРИФТОРМЕТИЛКЕТОНОВ И ГИДРАЗИНОВ

Бородин Н.И.

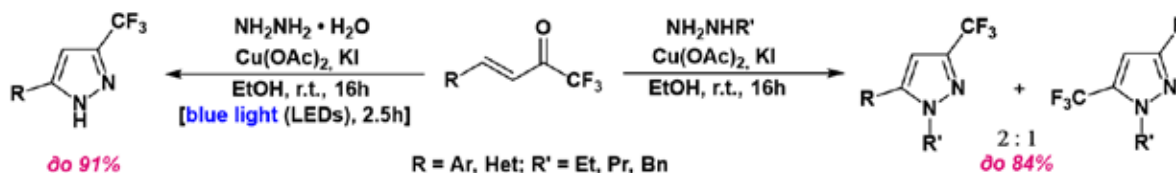
*Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН,
664033, Россия, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1
e-mail: n_borodin@irioch.irk.ru*

Пиразол является одним из базовых азотсодержащих гетероциклов, входящих в структуру целого ряда фармакологических препаратов и других практически значимых соединений. Например, в медицине нашли применение такие производные пиразола как, целекоксиб, римонабант, силденафил, тепоксалин, а также многие другие средства, обладающие самым разнообразным спектром фармакологической активности.

Дополнительно, введение атома фтора или фторалкильных групп в структуру органических молекул зачастую приводит к изменению их физико-химических свойств, основности, липофильности, и, как следствие, приводит к появлению или усилению биологической активности.

Таким образом, формирование новых подходов к фторсодержащим пиразолам является актуальной задачей фармацевтической химии¹. При этом, следует отметить, что перспективными строительными блоками для создания фторсодержащих гетероциклов являются α,β -ненасыщенные трифторметилкетоны².

Нами был предложен метод синтеза 3-CF₃-1H-пиразолов в мягких условиях в одну препаративную стадию. Взаимодействие α,β -ненасыщенных трифторметилкетонов с гидразингидратом осуществлялось в присутствии системы Cu(OAc)₂-KI.



Проведённая оптимизация условий реакции позволила синтезировать широкий ряд 3-CF₃-1H-пиразолов (21 пример) с выходом до 91%. Показано, что активация синим светом значительно снижает время реакции (с 16 до 2.5 ч.). Взаимодействие енонов с алкилгидразинами в оптимальных условиях реакции приводит к образованию смеси 3-CF₃- и 5-CF₃-1H-пиразолов. Возможный механизм реакции обсуждается в работе.

Литература

1. Mykhailiuk P.K. Chem. Rev. 2021. Vol. 121, № 3. P. 1670–1715.
2. Nenajdenko V.G., Balenkova E.S. Arkivoc. 2011, (i), 246-328.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ С ХЛОРИСТЫМ ТИОНИЛОМ

Бояндин А.Н., Тюлькина Е.Н., Суханова А.А.

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева,
660059, Красноярск, ул. Семафорная, 433/1,
e-mail: boyandin@biopolymer.pro

Известны частные случаи взаимодействия сложных эфиров с SOCl_2 , например, образование 4-хлорбутирилхлорида из γ -бутиролактона в присутствии хлорида цинка¹ и возможность экзотермической реакции смеси этилацетата и SOCl_2 в цинковой таре². В данной работе исследована способность сложных эфиров первичного и вторичного спиртов – бутилацетата (БА) и L-ментилацетата (2-изопропил-5-метилциклогексилацетата, МА), взаимодействовать с SOCl_2 в присутствии галогенидов (хлорида или бромиды) цинка. В качестве основного продукта реакции БА в присутствии ZnCl_2 (50°C при молярном соотношении БА: SOCl_2 : ZnCl_2 5:25:1) методом ГХ/МС идентифицирован 1-хлорбутан, с минорной примесью (не превышающей 3.6%) 2-хлорбутана. Для МА основным продуктом являлся 2-хлор-1-изопропил-4-метилциклогексан (рис. 1); минорные примеси в основном представляли собой 4-метил-1-изопропилциклогексен и другие непредельные углеводороды с шестичленным циклом. При использовании ZnBr_2 в продуктах реакции обнаружены примеси бромзамещенных углеводородов (до 6.3% 1-бромбутана и до 2.5% 2-бром-1-изопропил-4-метилциклогексана в случае БА и МА, соответственно), что позволяет предполагать ее протекание с участием промежуточного катиона ZnHal_3^- .

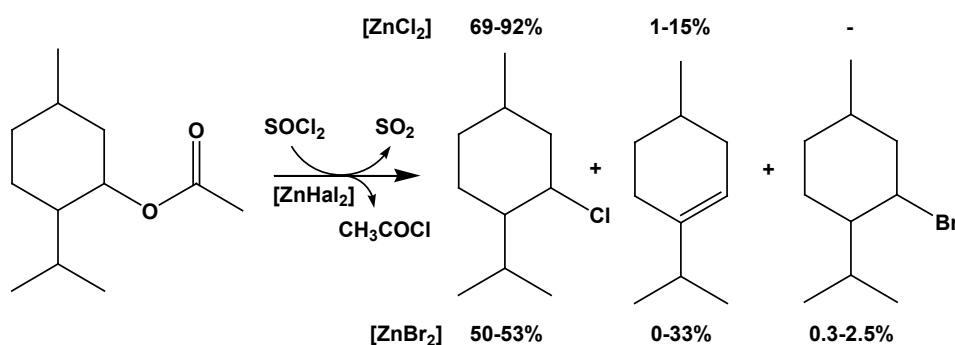


Рисунок 1. Реакция ментилацетата с SOCl_2 в присутствии галогенидов цинка.

Литература

1. Reppe W. Äthinylierung VI / W. Reppe // Justus Liebigs Annalen der Chemie. – 1955. – Vol. 596. – P. 158–224 (In Deutsch).
2. Wang S.S.Y., Kiang S., Merkl W. *Process Safety Progress*, 1994, **13**, 153.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № FEFE-2024-0027.

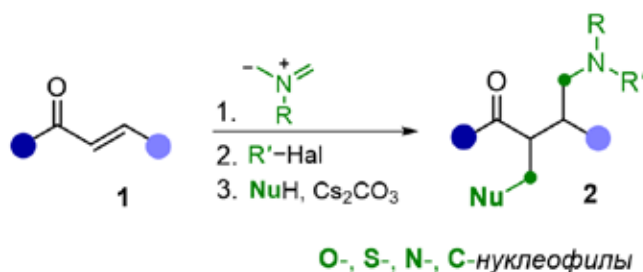
АЛКИЛАМИНОМЕТИЛЬНАЯ 1,2-ДИФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ЕНОНОВ

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

*Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет,
620000, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19,
e-mail: evgenybuiev@yandex.ru*

Аминометилирование алкенов представляет собой популярный способ синтеза алифатических аминов. Данное направление включает разнообразные методы и подходы, в основном, позволяющие функционализировать C=C связь молекулы аминометильным фрагментом при одном атоме и водородом или гетероатомом при другом.

В настоящей работе мы предлагаем новый трехстадийный подход к аминометилированию енонов, позволяющий осуществить 1,2-дифункционализацию и ввести в оба положения алкена аминометильный фрагмент.



Первоначальная реакция циклоприсоединения нестабилизированного азометин-илида к C=C связи енонов **1** приводит к образованию 3-ацилпирролидинов, которые мы обрабатывали алкилгалогенидами с образованием ключевого интермедиата – четвертичной аммониевой соли пирролидина. Нагревание данной соли в полярном растворителе в присутствии карбоната цезия и нуклеофила запускает тандемный процесс реакций элиминирования по Гоффману/присоединения по Михаэлю и завершается образованием аминокетонов **2** с общими выходами от хороших до высоких. Данный процесс позволяет варьировать нуклеофилы, вводя оксиметильный, тиометильный и ацетонитрильный фрагменты в α-положение конечного кетона.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 22-73-10008).



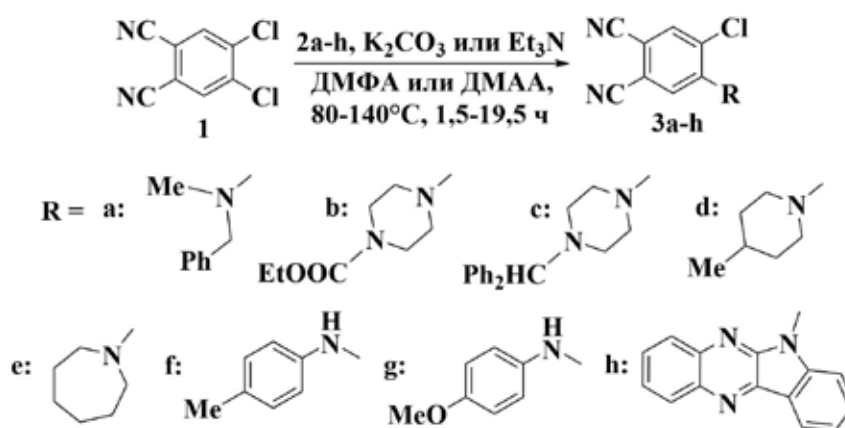
СИНТЕЗ 4-R-АМИНО-5-ХЛОРФТАЛОНИТРИЛОВ ПУТЕМ РЕАКЦИИ 4,5-ДИХЛОРФТАЛОНИТРИЛА С МОНОФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ N-НУКЛЕОФИЛАМИ

Бухалин В.В., Баклагин В.Л., Молчанова К.В.

Ярославский государственный технический университет,
150023, Ярославль, Московский проспект 88,
e-mail: bukhalinvv@gmail.com

В недавних исследованиях было показано, что бифункционально замещенные фталонитрилы являются ценными промежуточными продуктами в синтезе фталоцианинов – перспективных фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии, обладающих хорошими фотофизическими свойствами, повышенной растворимостью и не склонных к агрегации^{1,2}. В литературе практически отсутствуют данные о реакции 4,5-дихлорфталонитрила с N-нуклеофилами³.

Целевые 4-R-амино-5-хлорфталонитрилы **3a-h** были получены с помощью реакции активированного ароматического нуклеофильного замещения атома хлора в 4,5-дихлорфталонитриле **1** под действием N-нуклеофилов различной природы **2a-h** с выходами до 58%.



Литература

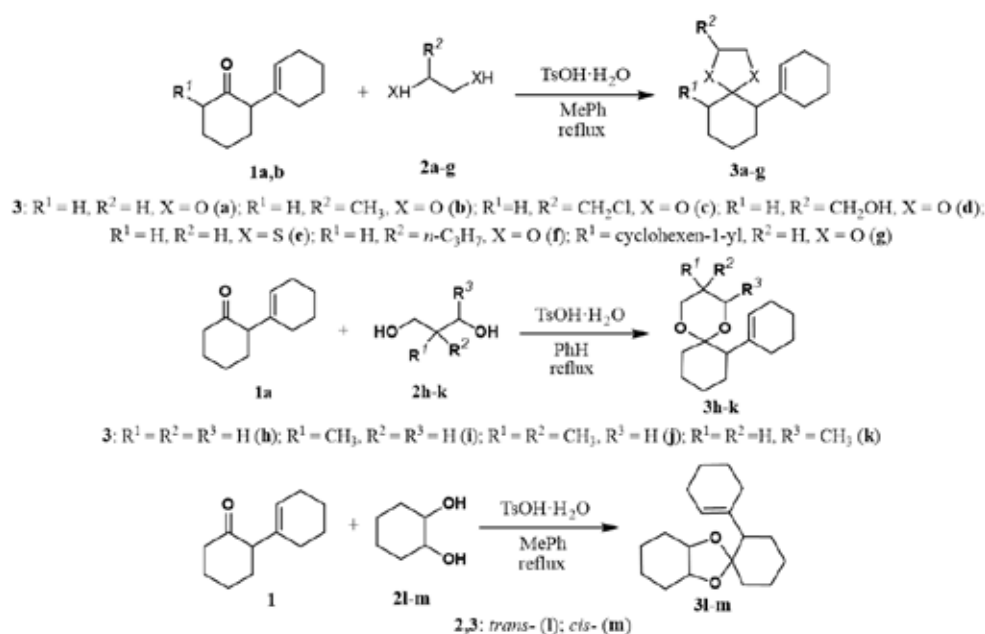
1. Atajanov R., Khezami K., Durmuş M., Odabaş Z. *Transition Metal Chemistry*, 2023, **48**, 79.
2. Gorduk S. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 2020, **24**, 548.
3. Burat A.K., Koca A., Lewtak J.P., Gryko D.T. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 2010, **14**, 605.

СИНТЕЗ ДИХЛОРЦИКЛОПРОПАНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ АЦЕТАЛЕЙ, НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ АВТОКОНДЕНСАЦИИ ЦИКЛОГЕКСАНОНА

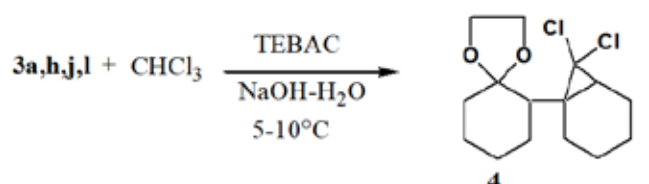
Важеннин Б.В., Голованов А.А., Раскильдина Г.З., Злотский С.С.

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
Россия, 450064, Республика Башкортостан, Уфа, Космонавтов, 1;
e-mail: pan.bogdan2017@yandex.ru

Замещенные 1,3-диоксациклоалканы и *гем*-дихлорциклопропаны являются промежуточными соединениями в синтезе многих продуктов, представляющих интерес в различных областях ТЭК и АПК¹. На первом этапе нами исследована ацетализация доступных карбонильных соединений **1** 1,2- и 1,3-диолами, а также 1,2-этандиолом.



Далее полученные ацетали **3a-f**, **3h-m** циклопропанировались по двойной связи в условиях реакции Макоши.



Структура полученных соединений подтверждена данными элементного анализа, масс-, ЯМР ¹H, ¹³C спектроскопии.

Литература

1. Султанова Р.М., Хуснутдинова Н.С., Борисова Ю.Г., Раскильдина Г.З., Мещерякова С.А., Самородов А.В., Злотский С.С. *Изв. АН Сер. хим.* 2023, **72**, 7, 1711.

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



ГИБРИДНЫЕ МОЛЕКУЛЫ НА ОСНОВЕ КАМПТОТЕЦИНА И ТРИТЕРПЕНОИДОВ: СИНТЕЗ И ПРОТИВООПУХОЛЕВАЯ АКТИВНОСТЬ

Чобанов Н.М.,^а [Вахнин К.О.](#),^б Джемилева Л.У.,^{а,б} Дьяконов В.А.^а

^аИнститут органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 47,
e-mail: DyakonovVA@ioc.ac.ru

^бФедеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физиологически активных веществ ФИЦ ПХФ и МХ Российской академии наук,
142432, Черноголовка, Северный проезд, 1

Перспективным направлением в области создания новых лекарственных препаратов является создание гибридных молекул, сочетающих структурные особенности двух или более биологически активных веществ в одном соединении, основанном на предположении, что новая молекула может «унаследовать» нужные фармакологические свойства активных фрагментов или привести к появлению новых свойств. Камптотецин, специфический необратимый ингибитор топоизомеразы I, плохо растворим в биологических жидкостях, что является основным ограничением применения его в клинической практике. Синтетические препараты на основе камптотецина проявляют выраженный противоопухолевый эффект, однако для многих препаратов достаточно быстро развивается лекарственная устойчивость.

Целью нашей работы было создание полусинтетических гибридных молекул на основе камптотецина, проявляющих высокую избирательность по отношению к биомембранам, обладающим приемлемой водорастворимостью и способностью прохождения через клеточные мембраны, например, получением ионных соединений на их основе.

Для синтеза гибридных соединений были использованы структурные фрагменты камптотецина и пентациклических стероидов, обладающих противоопухолевыми и противовоспалительными свойствами, впервые синтезированные авторами по оригинальным методикам.

В результате, создана линейка эффективных биологически ориентированных таргетных противоопухолевых соединений на основе камптотецина и пентациклических тритерпеноидов, обладающая уникальным механизмом действия на ДНК клетки, блокирующая рост и пролиферацию, имеющая выраженный генотоксический эффект.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 22-13-00160.



ПРИРОДНЫЙ МАГНЕТИТ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МОДИФИКАТОР ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Виндижева А.С., Хаширов А.А., Хаширова С.Ю., Хараева З.Ф.

*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик
e-mail: amina.vindizheva@mail.ru*

Среди многих полимерных материалов, используемых в биомедицине, композитные материалы с магнитными свойствами привлекли значительное внимание. Эти композиты могут использоваться в качестве противораковых материалов, магнитно-резонансной томографии, средств высвобождения лекарств и магнитореологических (МР) материалов [1]. Придание полимерным материалам магнитных свойств возможно благодаря наполнителям с магнитными свойствами. Значительный интерес представляет использование природных магнитов, которые в свою очередь являются малоизученными. Особо привлекательно их использование в медицине, т.к. известно, что природные минералы обладают меньшей токсичностью, чем синтетические [2].

В настоящей работе исследован природный магнетит, месторождения КБР как перспективный модификатор полимерных материалов. Проведены исследования магнитных свойств материала, анализ размера частиц магнетита, измельченного различными методами, изучено его строение с использованием рентгенофазового анализа. Получены композиционные материалы на основе полиэфирэфиркетона (ПЭЭК) с содержанием природного магнетита от 5 до 20 масс. %.

Результаты проведенных исследований показали, что природный магнетит обладает насыщенной намагниченностью в 83,97 emu/g и остаточной намагниченностью в 7,36 emu/g, что соответствует насыщению магнетита, под торговой маркой Alfa Aesar®. Введение магнетита в ПЭЭК способно повышать его физико-механические характеристики и снижать термическую усадку.

Таким образом, выявлено, что природный магнетит способен выступать эффективным модификатором полимеров, которые в свою очередь могут стать основой для разработки новых экологически безопасных технологий и продуктов для применения в медицинской сфере.

Литература

1. Wang, Y.; Ahmadi Moghaddam, H.; Palacios Moreno, J.; Mertini, P. Magnetically filled polymer composites - morphological characterization, experimental and stochastic analysis of mechanical properties by finite element method. *Polymers* 2023, 15, 2897.
2. Полимерные композиционные материалы, используемые в челюстно-лицевой имплантологии и протезировании. Виндижева А.С., Хаширов А.А., Хараева З.Ф., Долбин И.В., Хаширова С.Ю. Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. 2023. № 5 (407). С. 223-229.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ, мнемокод FZZR-2023-005.

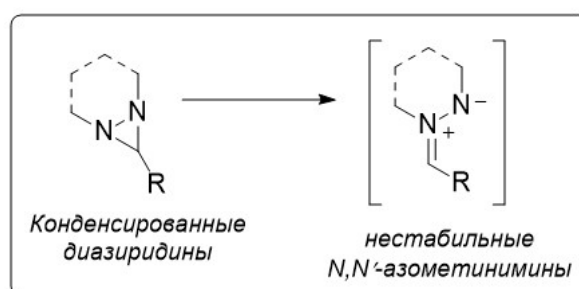
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ *N*-ХЛОРСУКЦИНИМИДА В СИНТЕЗЕ ДИАЗИРИДИНОВ

Виноградова Е.Е., Ферштат Л.Л.

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 47,
e-mail: vinogradova.ekaterina@ioc.ac.ru*

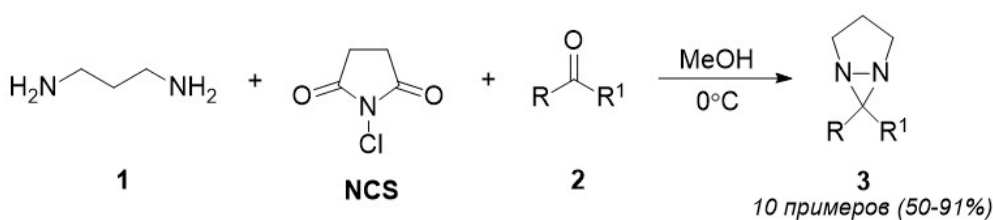
Конденсированные диазиридины привлекают внимание в качестве универсального реагента за счёт селективного расщепления связей C–N или N–N. Наиболее часто диазиридины такого рода используются в качестве предшественников азометиниминов (схема 1) как уникального типа 1,3-диполей в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения¹.

Схема 1



Механизм образования бициклических диазиридинов **3** включает стадию образования монохлорпроизводного 1,3-диаминопропана. Данная стадия, согласно литературным методикам, осуществляется с использованием неорганического гипохлорита NaOCl или органического гипохлорита *t*-BuOCl². Однако высокая чувствительность некоторых карбонильных соединений к гипохлоритам, а также их высокая токсичность ограничивает применимость данных реагентов. В настоящей работе в качестве галогенирующего агента использовался *N*-хлорсукцинимид (NCS), отличающийся коммерческой доступностью, относительной простотой в использовании и мягкими условиями, при которых происходит хлорирование (схема 2).

Схема 2



Таким образом, нами реализован оптимизированный вариант сборки бициклических диазиридинов **3** с высокими выходами, превышающие таковые для известных соединений.

Литература

1. Tachrim Z. P., Wang L., Murai Y., Hashimoto M. *Molecules*, 2021, **26**, 4496.
2. Kuznetsov V. V., Kutepov S. A., Makhova N. N., Lyssenko K. A., Dmitriev D. E. *Russ. Chem. Bull.*, 2003, **52**, 665.

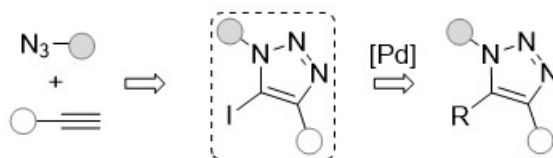
ПОДХОД К 5-ЦИАНОТРИАЗОЛАМ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ ПАЛЛАДИЙ-КАТАЛИЗИРУЕМОГО ЦИАНИРОВАНИЯ

Галашев Р.Н., Латышев Г.В., Котовщиков Ю.Н.

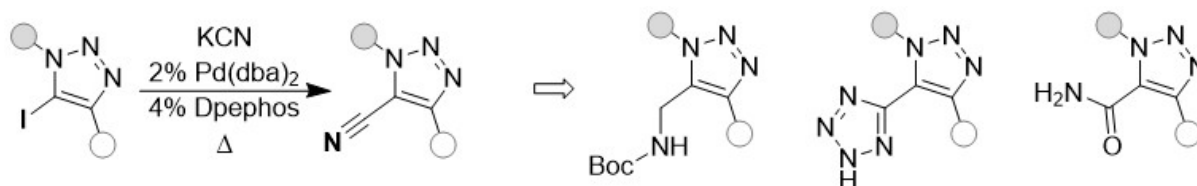
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, 119234, Москва, Ленинские Горы 1, стр. 3
e-mail: z1.0324@mail.ru

Соединения, содержащие фрагмент 1,2,3-триазола могут быть получены с помощью реакции катализируемого медью азид-алкинового циклоприсоединения (CuAAC). Однако возможности этого метода ограничены получением дизамещённого триазольного фрагмента. В то же время, недоступные с помощью реакции CuAAC триазолы, содержащие в 5-м положении различные заместители, проявляют интересные химические свойства и различные виды биологической активности.

Один из наиболее общих подходов к получению тризамещённых триазолов основан на модификации легкодоступных 5-иодтриазолов с помощью металл-катализируемых реакций кросс-сочетания.



Нами был разработан подход к труднодоступным 5-цианотриазолам, основанный на реакции палладий-катализируемого цианирования 5-иодтриазолов. Полученные соединения в дальнейшем могут быть использованы для синтеза азот-содержащих гетероциклов и производных аминов и карбоновых кислот.



Работа поддержана грантом РФФ № 23-73-10043



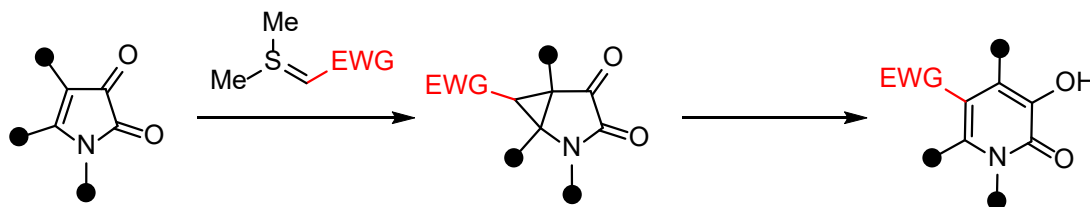
ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ СУЛЬФИНИЕВЫХ ИЛИДОВ С 1H-ПИРРОЛ-2,3-ДИОНАМИ

Галеев А.Р.,^a Муранова М.М.,^a Дмитриев М.В.^a

^aПермский государственный национальный исследовательский университет,
614068, Пермь, ул. Букирева, 15
e-mail: argaleev@psu.ru

Получение гетероциклических систем на основе скелетного редактирования карбо- и гетероциклов является активно развивающейся тематикой¹⁻⁵. Большинство способов одноатомного внедрения основаны на реакциях диазосоединений или карбенов/нитренов, генерируемых с использованием соединений переходных металлов. Реакции расширения цикла через внедрение илидов серы малочисленны^{5,6}.

Данный доклад посвящен исследованию взаимодействия 1H-пиррол-2,3-дионов со стабилизированными сульфониевыми илидами, приводящего к одноатомному внедрению по связи C⁴-C⁵ 1H-пиррол-2,3-диона.



Литература

1. Joynson B.W., Ball L.T. *Helvetica Chimica Acta*, 2023, **106**, e202200182.
2. Jurczyk J., Woo, J., Kim S.F., Dherange B.D., Sarpong R., Levin M.D. *Nature synthesis*, 2022, **1**, 352.
3. Dherange B.D., Kelly P.Q., Liles J.P., Sigman M.S., Levin M.D. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, **143**, 11337.
4. Hyland E.E., Kelly P.Q., McKillop A.M., Dherange B.D., Levin M.D. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, **144**, 19258.
5. Wang X., Yu J., Xu M., Mao H., Shan Y., Lv X., Zhou L. *Organic Letters*, 2022, **24**, 5896.
6. Tazaki M., Yamada M. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 1996, **116**, 253.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 24-23-00574.

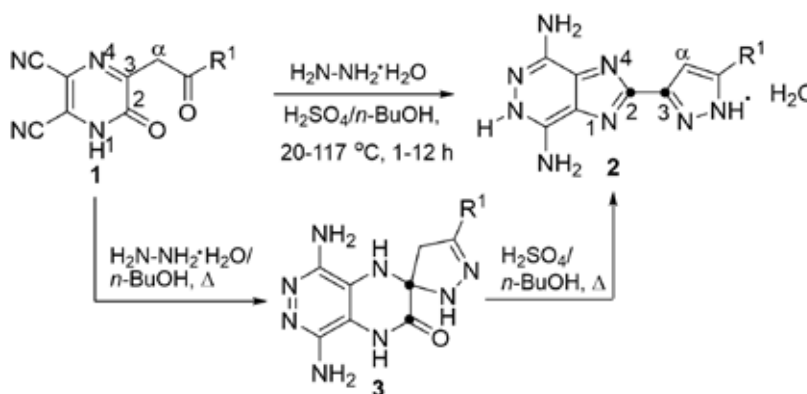
ПЕРЕГРУППИРОВКА 5,6-ДИЦИАНО-3-(2-ОКСО-2-ЭТИЛ)ПИРАЗИН-2(1H)-ОНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГИДРАЗИНГИДРАТА – ПРОСТОЙ СПОСОБ СИНТЕЗА 3-ПИРАЗОЛЗАМЕЩЕННЫХ ИМИДАЗОЛОВ И ИМИДАЗО[4,5-*d*]ПИРИДАЗИНОВ

Галимуллина В.Р., Сякаев В.В., Губайдуллин А.Т., Синяшин О.Г., Мамедов В.А.

*Институт органической и физической химии имени А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр
Российской академии наук, 420088 Казань, Акад. Арбузова 8,
e-mail: Ven_Gal@mail.ru*

Имидазольное кольцо представляет собой весьма привилегированный класс гетероциклов, встречающихся в природных соединениях, коммерческих лекарственных препаратах, таких как лозартан, эпросартан, этомидат, флумазенил, эконазол, клотримазол, и многих других синтетических веществах с разнообразной биологической активностью, используемых в медицинской химии и фармакологии, материаловедении, катализе, при приготовлении ионных жидкостей. Кроме того, производные имидазола широко используются в качестве предшественников лигандов, в синтезе органических полупроводников, красителей, дегидроаннуленов и электролюминесцентных материалов.

Продолжая исследования по синтезу гетарилбензимидазолов¹⁻³, в этой работе мы демонстрируем новый метод получения новой бигетероциклической системы, а именно 2-(пиразол-3-ил)-5*H*-имидазо[4,5-*d*]пиридазин-4,7-диаминов **2**, перегруппировкой 5-(2-оксо-2-арилэтил)-пиразин-6(1*H*)-оно-2,3-дикарбонитрилов **1** под действием гидразингидрата.



В зависимости от условий проведения реакции бигетероциклические системы **2** могут быть получены непосредственно из **1** в одну стадию или в две стадии через соответствующие спиропроизводные **3**, которые в кипящем бутаноле в присутствии каталитических количеств серной кислоты количественно перегруппировываются в имидазо[4,5-*d*]пиридазины **2**. В обоих случаях выходы продукта из **1** выше 80%.

Литература

1. Mamedov V. A. *Quinoxalines. Synthesis, Reactions, Mechanisms and Structure*. Springer Int. Pub.: Switzerland, 2016, 437 p.
2. Mamedov V. A. *RSC Adv.* 2016, **6**, 42132.
3. Mamedov V. A., Zhukova N. A. *Synthesis*, 2021, **53**, 1849.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 24-13-00098.

РЕГИОСЕЛЕКТИВНОЕ СН-АРИЛИРОВАНИЕ 2-ГЕТАРИЛФУРАНОВ В УСЛОВИЯХ РУТЕНИЕВОГО КАТАЛИЗА

Гнатюк И.Г., Шепеленко К.Е., Чернышев В.М.

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова,
Россия, 346428 Новочеркасск
e-mail: iragnatyuk26.05@gmail.com

Рутений-катализируемые реакции С-Н арилирования субстратов с направляющей группой являются удобным подходом к получению ценных соединений^[1]. В качестве таких направляющих групп зачастую выступают азотистые гетероциклы^[2]. Использование этого подхода в случае 2-гетарилфуранов позволяет проводить реакцию арилирования фуранового ядра селективно, с получением 3-арилпроизводных, труднодоступных с применением других каталитических систем^[3].

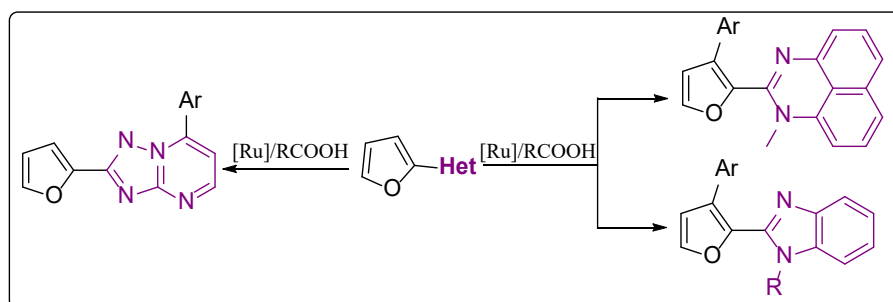


Рисунок 1- Влияние направляющей группы на арилирование

В данной работе нами показано, что арилирование 2-фурилперимидинов и 2-фурилбензимидазолов арилбромидом в условиях рутениевого катализа протекает селективно в положение 3 фуранового ядра^[2]. При переходе к 2-фурил[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидину арилирование протекает исключительно с образованием арилпроизводного по положению 7 триазолопиримидинового фрагмента^[4]

Литература

1. Zhang M.; Cheng R.; Lan J.; Zhang H.; Yan L.; Pu X.; Huang Z.; Wu D.; You J. *Org. Lett.* 2019, 21, p. 4058
2. Shepelenko K. E.; Nikolaeva K. A.; Gnatiuk I. G.; Garanzha O. G.; Alexandrov A. A.; Minyaev M. E.; Chernyshev V. M. *Mendeleev Commun.* 2022.
3. Nguyen T. V. Q.; Poli L.; Garrison A. T. *Chem. Commun.* 2022, 58, p. 827
4. Шепеленко К.Е., Гнатюк И.Г., Чернышев В.М. *ЖОрХ*, 2024, в печати.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 24-43-00081

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ФАКТОРОВ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ДИАКСИАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ 2,7,12,17-ТЕТРА-*ТЕРТ*-БУТИЛ-5,10,15,20-ТЕТРААЗАПОРФИРИНАТА ОЛОВА(IV) С КСАНТЕНОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

Гнедина Е.С.^{a,b}, Лихонина А.Е.^a, Мамардашвили Н.Ж.^a

^aИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,
ул. Академическая, 1, г. Иваново, 153040, Россия

^bИвановский государственный химико-технологический университет,
пр. Шереметевский, 7, г. Иваново, 153000, Россия
e-mail:ekaterina19gnedina@gmail.com

Синтезированы триады Sn(IV)-тетра-*терт*.-бутил-тетраазапорфирина с ксантоновыми красителями – эозином ($\text{Sn}(\text{Eosin})_2\text{TAP}$) и бенгальским розовым ($\text{Sn}(\text{BR})_2\text{TAP}$) и изучены их люминесцентные свойства. Цель исследования состояла в получении новых оптических молекулярных устройств, управляемых за счет внешнего воздействия.

Показано, что образование триад приводит к полному тушению порфириновой флуоресценции в гибридном флуорофоре. В случае $\text{Sn}(\text{Eosin})_2\text{TAP}$ также наблюдается снижение квантового выхода флуоресценции (ϕ_f) красителя. В свою очередь, для триады с бенгальским розовым $\text{Sn}(\text{BR})_2\text{TAP}$, напротив, зафиксировано возгорание флуоресценции красителя. Вероятно, в обоих случаях происходит фотоиндуцированный перенос энергии с порфиринового фрагмента на краситель, однако у $\text{Sn}(\text{Eosin})_2\text{TAP}$ флуоресценция тушится за счет процессов безызлучательной релаксации.

Исследованием флуоресценции полученных систем в средах с разным pH установлено, что триада с бенгальским розовым может быть использована в качестве эффективного pH-сенсора в щелочных средах. Вероятно, происходит фотоиндуцированный перенос электрона на молекулу BR, что сопровождается ростом ее флуоресценции. Кроме того, в составе триады BR проявляет роторные свойства в более широком, по сравнению с индивидуальным красителем, интервале вязкости, что позволяет использовать исследуемое соединение в качестве молекулярного сенсора на локальную вязкость среды.

Для триады $\text{Sn}(\text{Eosin})_2\text{TAP}$ установлен флуоресцентный отклик на изменение температуры, не характерный для эозина. Это свойство позволяет использовать ее в качестве молекулярного термометра в интервале температур 25-45°C.

Работа выполнена с привлечением оборудования Верхневолжского регионального центра физико-химических исследований.



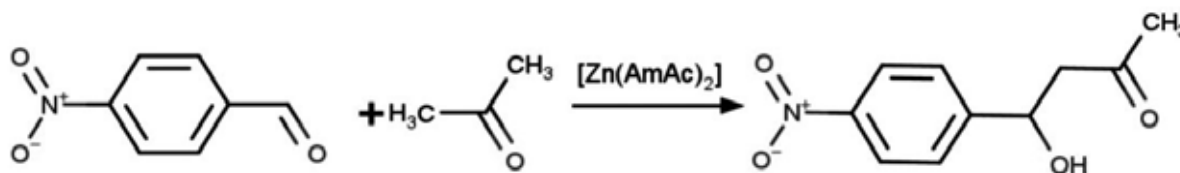
ПОДБОР КАТАЛИЗАТОРА И УСЛОВИЙ РЕАКЦИИ АЛЬДОЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ С ПОМОЩЬЮ РОБОТИЗИРОВАННОЙ УСТАНОВКИ

Голубь А.О., Серов Н.Ю., Фатыхова А.А., Адыгамов М.Ш.,
Столетов П.А., Штырлин В.Г., Гимадиев Т.Р.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А. М. Бутлерова,
420008, Казань, Кремлевская, 18,
e-mail: aogolub@stud.kpfu.ru

В настоящее время происходит постепенная роботизация производств и химических лабораторий¹ из-за ряда положительных факторов. Один из них – проведение «параллельного синтеза», что позволяет быстрее подобрать оптимальные условия проведения химической реакции. Также роботы могут работать без остановки, их можно использовать в опасных условиях, они имеют отличную воспроизводимость и повторяемость экспериментов.

Настоящая работа посвящена использованию роботизированных синтезов в химической лаборатории. Эксперименты осуществлялись на роботизированной установке, сделанной на базе автоматизированной системы для ПЦР тестов от компании SmartLifeCare. Анализ образцов после синтеза осуществлялся с помощью ВЭЖХ-системы Knauer Smartline. В качестве реакции для изучения выбрана реакция альдольной конденсации² с катализом комплексами цинка³.



В работе изучалось влияние температуры, воды, щелочи, катализаторов (в качестве которых выступали различные аминокислотные комплексы цинка) и их количества на проведение реакции альдольной конденсации между нитробензальдегидом и ацетоном.

Литература

- Robin A Felder, *Clinica Chimica Acta*, 1998, **278** (2): 257–267.
Реутов О.А. и др. Органическая химия – М.: Бином, 2010. – Т. 3. – 124 – 134с.
Dabre T., Machuqueiro M., *ChemInform* 2003, **34**, 1090.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного заказа в сфере научной деятельности FZSM-2024-0002.

ДИЗАЙН СЕЛЕКТИВНЫХ ИНГИБИТОРОВ КАРБОАНГИДРАЗ СА9 И СА12

Горелова Е.А., Тихонов С.И., Грин М.А.

*МИРЭА – Российский Технологический Университет,
Москва, 119454 Россия,
e-mail: gorelowaelizaveta@yandex.ru*

Карбоангидразы – класс ферментов, включающий в себя 14 изоформ, которые катализируют обратимое гидрирование CO_2 : $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$

Карбоангидразы 9 и 12 являются ключевыми цинкосодержащими ферментами, участвующими в процессе онкогенеза. Их избыточная экспрессия приводит к снижению эффекта от химиотерапии и прогрессированию раковых опухолей. Подавление активности данных ферментов поможет в терапии онкологических заболеваний.¹

Сложность в поиске лекарственных препаратов заключается в сходстве строения между парами карбоангидразам 9 и 1 и карбоангидраз 12 и 2.

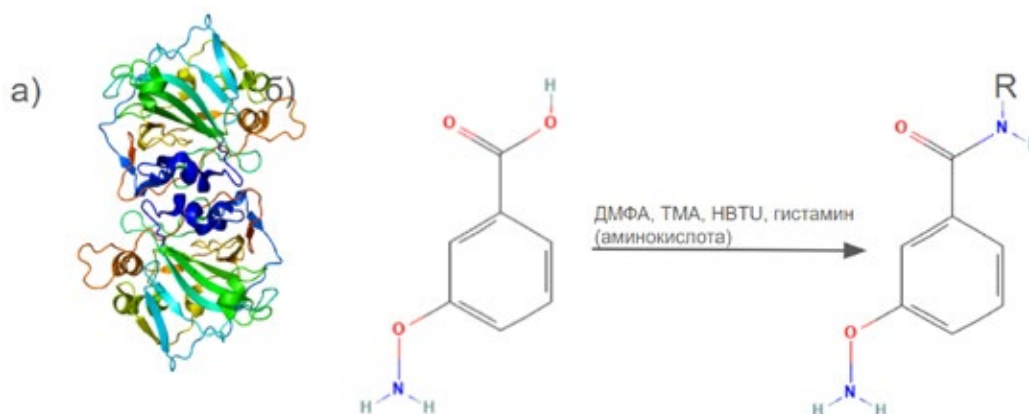


Рисунок. 1 а) Строение CA12 б) Схема синтеза соединений. R = гистамин, His, Tyr, Trp, Phr

В данной работе с помощью методов молекулярного моделирования была проанализирована активность производных аминоксанилина и ароматических аминокислот и гистамина по отношению к целевым белкам и произведен синтез лидерного соединения. Предсказано, что данное вещество ингибирует активность СА9 сильнее, чем СА1. В дальнейшем планируется разработка дизайна и синтез селективного ингибитора и СА9, и СА12. Этого можно добиться увеличением расстояния между ароматическими кольцами молекулы.

Литература

1. Srishti Singh, Carrie L. Lomelino, Mam Y. Mboge, Susan C. Frost ID and Robert McKenna Cancer Drug Development of Carbonic Anhydrase Inhibitors beyond the Active Site // *Molecules* 2018, 23, 1045; DOI:10.3390/molecules23051045

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего и образования (молодежная лаборатория антимикробной фотодинамической терапии)

РАЗРАБОТКА ФОСФИНОВЫХ ЛИГАНДОВ НА ОСНОВЕ ИМИДАЗОЛА ДЛЯ ПАЛЛАДИЙ-КАТАЛИЗИРУЕМОЙ РЕАКЦИИ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ БАХВАЛЬДА-ХАРТВИГА

Гребенников Н.О., Сильверстов А.С., Прима Д.О., Анаников В.П.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского,
Россия, Москва, 119991, Ленинский пр-кт, Д. 47,
e-mail: apkkra@yandex.ru

Ароматические соединения, содержащие вторичную и третичную аминогруппы, широко применяются в качестве компонентов многих современных фармацевтических препаратов. В последние годы большое внимание привлекает реакция Бахвальда-Хартвига. В нашей работе предложено использовать новые фосфиновые лиганды на основе имидазола в реакции кросс-сочетания Бахвальда-Хартвига (рисунок 1).

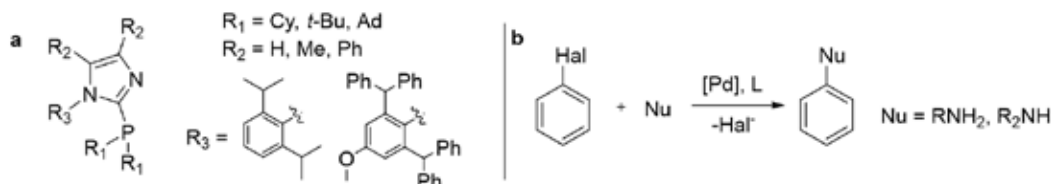


Рисунок 1. (а) Общая структура фосфиновых лигандов на основе имидазола;
(б) Pd катализируемая реакция Бахвальда-Хартвига

Показана высокая каталитическая активность лиганда **L1** в реакции Бахвальда-Хартвига (рисунок 2). Конверсия по ^1H ЯМР в модельной реакции *n*-аниидина и бромбензола при комнатной температуре составила 31% за 20 минут и более 95% за 2 часа. Реакция субстратов с дезактивирующими заместителями – пентафторанилина и *n*-метоксибромбензола протекает с конверсией 59% при 130 °С в течение 24 часов. Дальнейшее изучение лигандов такого типа позволит ответить на вопрос, какое влияние на катализ оказывают заместители при атоме фосфора и заместители в арильном кольце.

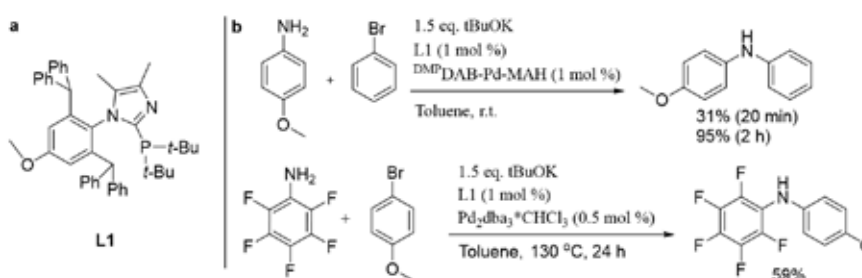


Рисунок 2. (а) Структура лиганда **L1**; (б) Каталитическая активность лиганда **L1** в реакции Бахвальда-Хартвига. Конверсия определена по ^1H ЯМР.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-73-01275.

БЕНЗИЛАЗИДЫ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ N-O СОЧЕТАНИИ С N-ГИДРОКСИИМИДАМИ

Дворецкий А., Павельев С.А., Терентьев А.О.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
119991, г. Москва, Ленинский проспект д. 47
e-mail: 19dv.and.99@gmail.com

Органические азиды – это доступные и реакционноспособные субстраты, которые могут выступать предшественниками многих классов органических соединений. Значительная часть известных радикальных реакций азидов протекает через образование иминоподобного радикала, который, в зависимости от условий, может приводить к большому числу различных продуктов, таких как азины, амины, гетероциклические и карбонильные соединения и т.д.¹.

В настоящее время препаративная органическая электрохимия является одной из наиболее быстроразвивающихся областей современной органической химии². Электрохимические процессы, как правило, позволяют отказаться от использования эквивалентных количеств окислителей или восстановителей. Среди всего разнообразия электрохимических процессов можно выделить малоизученную группу реакций, в которых участвуют стабилизированные N-окисльные радикалы³.

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

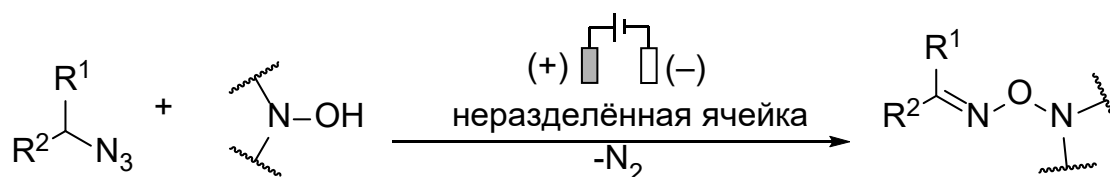


Схема 1. Реакция электрохимического N-O сочетания.

Литература

1. Minozzi M., Nanni D., Spagnolo P. // Chemistry – A European Journal. 2009. Т. 15, №32, С. 7830–7840.
2. Frontana-Urbe B. A., Little R. D., Ibanez J. G., Palma A., Vasquez-Medrano R. // Green Chemistry. 2010. №12. С. 2099-2119.
3. Nutting J. E., Rafiee M., Stahl S. S. // Chemical reviews. 2018. Т. 118, №9, С. 4834–4885.

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

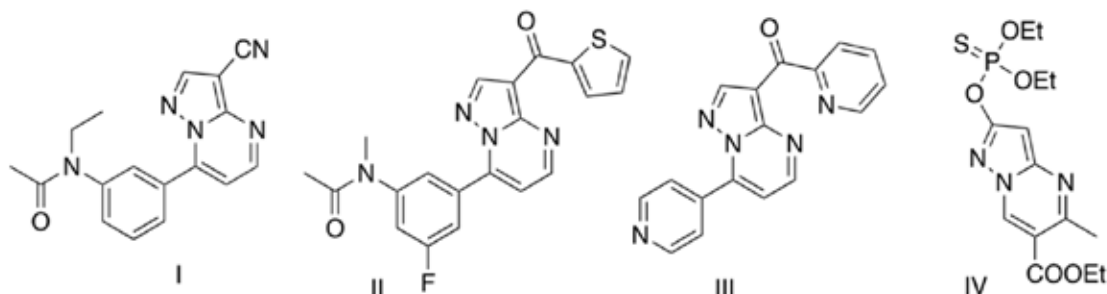
РЕГИОДИВЕРГЕНТНЫЙ СИНТЕЗ ПИРАЗОЛО[1,5-а] ПИРИМИДИНИЛФОСФОНАТОВ

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

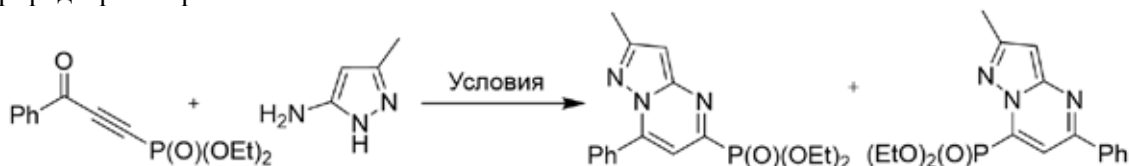
Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет,
e-mail: chemistforever@yandex.ru

С точки зрения принципа «атомной экономии» особый интерес представляют собой региодивергентные реакции присоединения нуклеофилов к кратным С-С связям.

Пиразоло[1,5-а]пиримидины являются важным классом конденсированных гетероциклических соединений, которые составляют основу различных коммерчески доступных фармацевтических препаратов и агрохимикатов, таких как залеплон (I, седативно-снотворное), лоредиплон (II, лечение бессонницы), одинаплон (III, анксиолитический препарат) и пиразофос (IV, фунгицид и инсектицид).



При использовании сопряженных инонов в качестве субстратов можно управлять селективностью реакций присоединения различных бинуклеофилов путем варьирования условий процесса¹⁻³. В рамках данной работы нами разработан подход к селективному синтезу региоизомерных пиразоло[1,5-а]пиримидинилфосфонатов по реакции фосфорил-замещенных инонов с 3-аминопиразолами. Показано, что региоселективность реакции зависит от природы растворителя.



Литература

1. Mitrofanov A.Yu., Bychkova V.A., Kalugin D.A. and Beletskaya I.P. *Synthesis*, 2022, **54** (6), 1652–1660.
2. Mitrofanov A.Yu. and Beletskaya I.P. *J. Org. Chem.*, 2023, **88** (4), 2367–2376.
3. Mitrofanov A.Yu., Gontcharenko V.E. and Beletskaya I.P. *Eur. J. Org. Chem.*, 2024, **27**(4), e202301126.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение № 075-15-2024-547 от 24.04.2024).

АДАМАНТИЛИРОВАНИЕ 1,2,4-ТРИАЗОЛО[1,5-*a*]ПРИМИДИН-7-ОНОВ – ПУТЬ К НОВЫМ МЕЗОМЕРНЫМ БЕТАИНАМ НА ОСНОВЕ 1,2,4-ТРИАЗОЛО[4,3-*a*]ПРИМИДИН-5-ОНОВ

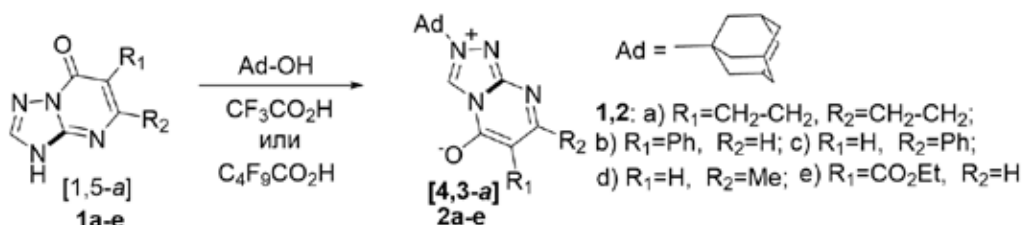
Шейна Е.С.,^а Шестакова Т.С.,^а Деев С.Л.,^а
Халымбаджа И.А.,^а Чарушин В.Н.,^{а,б} Чупахин О.Н.^{а,б}

^аУральский федеральный университет
620002, Екатеринбург, ул. Мира 19,
e-mail: deevsl@yandex.ru

^бИнститут органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН
620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской 20/22

Гетероциклические мезомерные бетаины (MBs) широкий класс соединений, которые не могут быть представлены ковалентными структурами без формального разделения зарядов¹. Интерес исследователей к MBs определен их способностью участвовать в различных видах химических превращений, среди которых реакции циклоприсоединения². Кроме того, данный класс соединений обладает склонностью к таутомерным переходам, приводящим к образованию гетероциклических карбенов (NHCs)³. Последнее свойство открывает новые синтетические возможности в химии стабильных гетероциклических карбенов.

В данной работе нами представлен синтез бициклических MBs **2** на основе 1,2,4-триазоло[4,3-*a*]пиримидин-5-онов, которые были выделены в процессе адамантилирования 1,2,4-триазоло[1,5-*a*]пиримидин-7-онов **1**. Важно отметить, что образование соединений **2** сопровождалось не только процессом N-алкилирования, но перегруппировкой Димрота.



Структура соединений **2** подтверждена анализом констант спин-спинового взаимодействия ¹³C-¹³C в 1D ¹³C ЯМР спектрах с привлечением ¹³C-изотопномеченных соединений.

Литература

1. Ramsden, C.A. *Adv. Heterocycl. Chem.*, 2022, **137**, 1.
2. Schmidt A., Habeck T. Lindner A.S., Snovydyovych B., Namyslo J.C., Adam A., Gjika M. *J. Org. Chem.*, 2007, **72**, 2236.
3. César V., Tourneux J.-C., Vujkovic N., Brousses R., Luganab N., Lavigne G., *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 2349.

Работа выполнена в рамках соглашения с Министерством науки и высшего образования № 075-03-2023-006 от 16.01.2023 (номер темы FEUZ-2023-0021).

ЭНЕРГОЕМКИЕ ПОЛИНИТРОФЕНИЛ-СОДЕРЖАЩИЕ 1,2,5-ОКСАДИАЗОЛЫ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

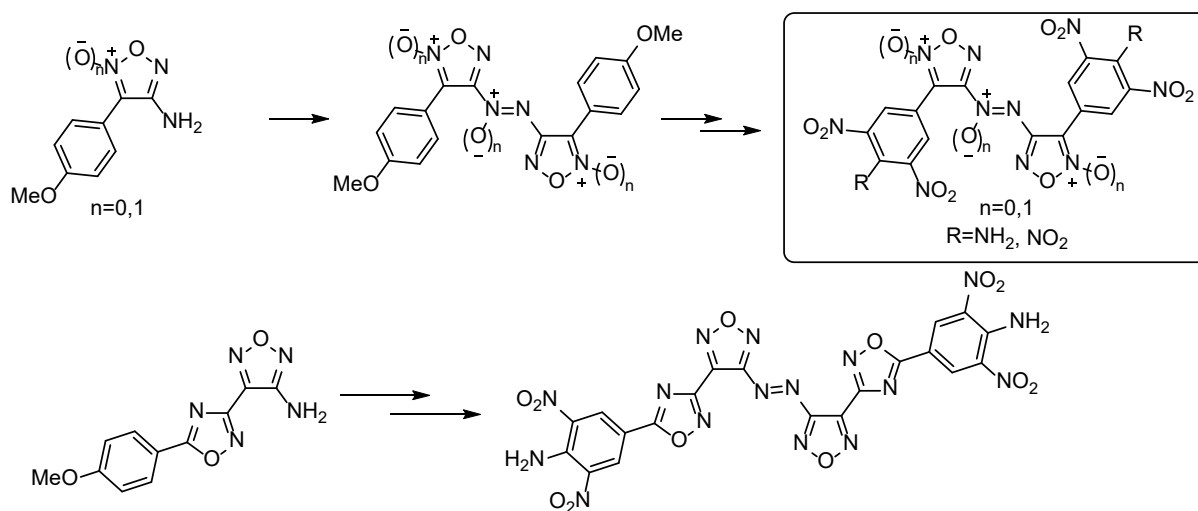
Дельцов И.Д., Ферштат Л.Л.

*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН),
119991 г. Москва, Ленинский проспект, 47
e-mail: deltsovilja@ioc.ac.ru*

В настоящее время требования к энергетическим свойствам и чувствительности к различным механическим воздействиям энергоемких материалов все время повышаются, и разработка новых безопасных высокоэнергоемких соединений, демонстрирующих высокие энергетические характеристики, является одним из наиболее перспективных направлений исследований. Одной из стратегий разработки новых таких материалов является получение производных 1,2,5-оксадиазолов, содержащих другие экзоплазменные фрагменты.¹ Так, введение азо-мостиковых групп позволяет получать энергоемкие соединения 1,2,5-оксадиазолов, обладающие высокой термостабильностью.²

Энергоемкие полигетероциклические системы, содержащие amino-динитро- и тринитрофенильные фрагменты, обладают низкой чувствительностью к трению и высокой плотностью, что в сочетании с приемлемыми энергетическими характеристиками, делает такие системы перспективным направлением в рамках разработки энергоемких материалов нового поколения.³

В рамках настоящей работы был осуществлен синтез ряда 1,2,5-оксадиазолов, содержащих аминодинитро- и тринитрофенильные заместители, 1,3,4-оксадиазольные гетероциклические фрагменты, а также азо-мостиковые группы. Представленные соединения термостабильны, нечувствительны к механическим воздействиям и обладают высокими энтальпиями образования.



Литература

1. Fershtat L., Makhova N. *ChemPlusChem*, 2020, **85** (1), 13.
2. Larin A., Shaferov A., Kulikov A., Pivkina A., Monogarov K., Dmitrienko A., Ananyev I., Khakimov D., Fershtat L., Makhova N. *Chem. - Eur. J.*, 2021, **27** (59), 14628.
3. Kommu N., Balaraju M., Dasharath G., Sahoo A. *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, 7366.

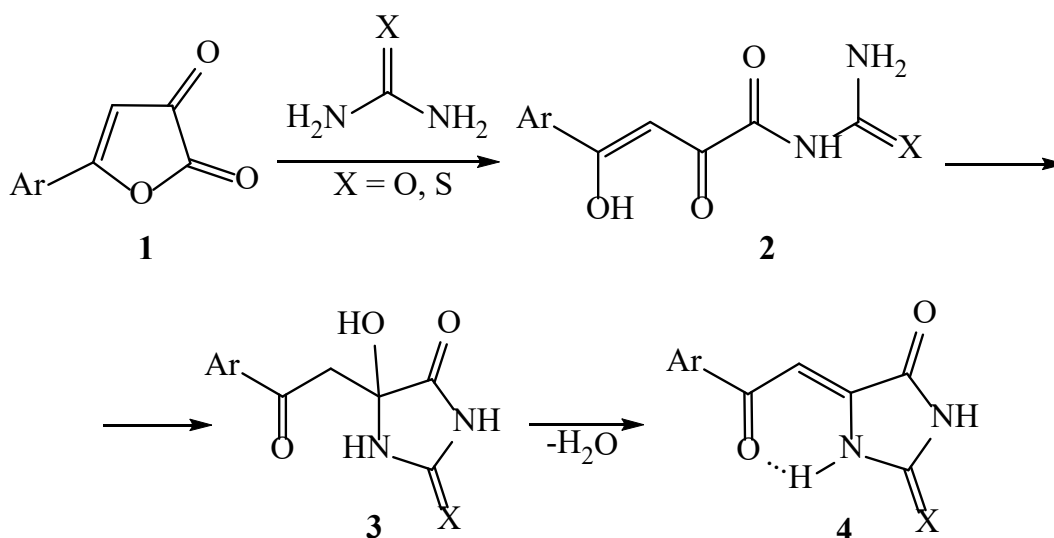
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 19-73-20074.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 5-АРИЛФУРАН-2,3-ДИОНОВ С МОЧЕВИНОЙ И ТИОМОЧЕВИНОЙ

Деревнина А.О., Андреева А.А., Масливец А.Н.

ФГАОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»,
Россия, 614990 Пермь, ул. Букирева, 15
derevnina02@mail.ru

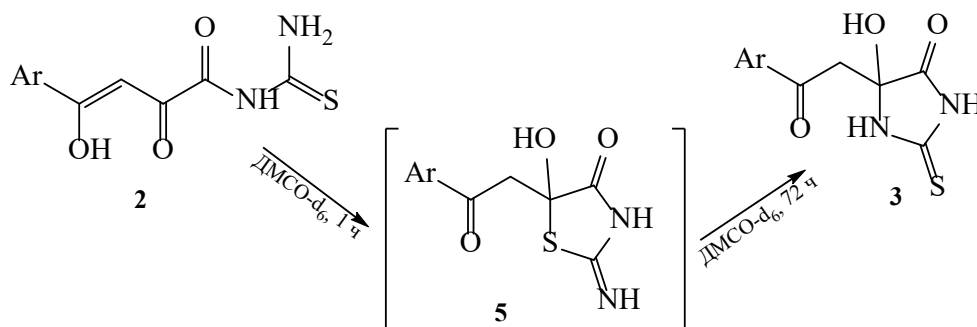
При взаимодействии 5-арилфуран-2,3-дионов **1** с мочевиной синтезированы уреиды и тиоуреиды ароилпировиноградных кислот **2**, переходящие в растворе в ДМСО- d_6 в соответствующие кольчатые формы **3**, которые при нагревании подвергаются дегидратации до имидазолидинонов **4**.



Структура соединений **2** и **4** подтверждена данными РСА.

Замечено, что скорость внутримолекулярной циклизации в растворе в ДМСО- d_6 растет с переходом от уреидов к тиоуреидам.

Образование тиокольчатых форм **3** происходит через интермедиат **5**.



Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект № FSNF-2023-0004).

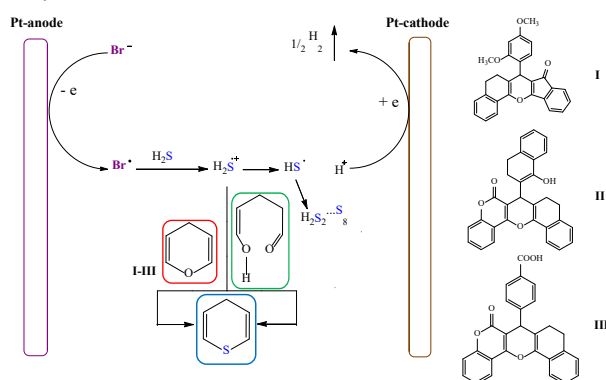


НЕПРЯМАЯ ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ АКТИВАЦИЯ СЕРОВОДОРОДА В ЭЛЕКТРОСИНТЕЗЕ 2H-ТИОХРОМЕН-2-ОНОВ

Джарлкасов Р.И., Шинкарь Е.В., Берберова Н.Т., Федотова О.В.

Астраханский государственный технический университет,
414056, Астрахань, ул. Татищева, 16,
e-mail: dzharlkasovrus@gmail.com

Непрямая активация соединений с использованием редокс-медиаторов способствует повышению селективности, скорости и эффективности редокс-процесса, обеспечивает проведение экологически безопасного и энергосберегающего синтеза в мягких условиях^{1,2}.



В работе изучены не прямые окислительные превращения H_2S с полифункциональными 2H-хромен-2-онами **I-III** в присутствии медиатора ($n\text{-Bu}$)₄NBr (0,8 В; 1,1 В) в смеси $CH_2Cl_2/CH_3CN=1:1$. Электросинтез проводили при потенциале первого анодного пика медиатора (60 мин). Основными продуктами реакций соединений **I-III** с H_2S в условиях не прямой активации реагента являются 2H-тиохромен-2-оны и соли тиюхромилия (табл.). В качестве побочного продукта реакции получена элементарная сера. Степень регенерации медиатора достигает 83,3-97,6%.

Таблица 1. Результаты проведения непрямого электросинтеза ($t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 1\text{ атм.}$)

Соединение	η_1/η_2 , % мас.	K, %
I	46,7/28,7	66,7
II	35,6/29,9	72,2
III	37,5/26,0	56,3

Примечание: η_1 – выход продуктов реакции S-рециклизации хроменонов **I-III**, η_2 – выход продуктов реакции гетероароматизации тиюхроменонов, K – конверсия соединений **I-III**

K достоинству данного процесса относится значительное снижение энергозатрат ($\Delta E=0,8\text{ В}$) по сравнению с прямой активацией H_2S на Pt-аноде. Предложенный способ электросинтеза отличается мягкими условиями, удобством реализации и доступностью реагента.

Литература

1. W. Shao [et al.] *ACES*. 2023, № **18** (2), 202201093.
2. Novaes L. F. T. *Chem. Soc. Rev.*, 2021, **50** (14), 7941.

Работа выполнена в рамках НИОКТР (№ госрегистрации 124041100136-5) ФАР.

СИНТЕЗ 1,2-ДИОКСОЛАНОВ ИЗ ДИКЕТОНОВ И ИХ ФУНГИЦИДНАЯ АКТИВНОСТЬ

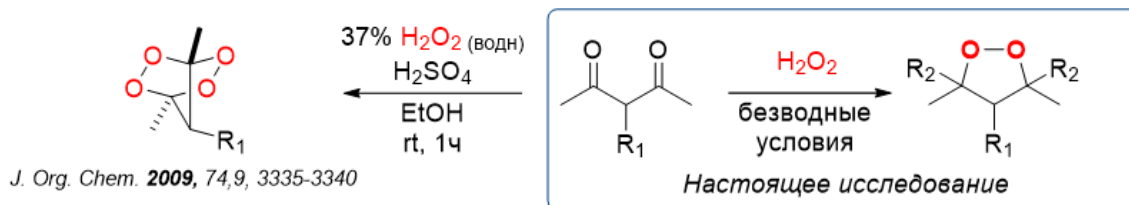
Дмитриева-В.Е.,^{а,б} Скокова К.В.,^б Радулов П.С.,^б Ярёмченко И.А.,^{а,б} Терентьев А.О.^{а,б}

^аРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Мусская площадь, 9
e-mail: dmitrieva.viktoriaa@yandex.ru

^бИнститут органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
11999, Москва, Ленинский проспект, 47

Циклические органические пероксиды с момента открытия Артемизинина зарекомендовали себя как уникальный класс соединений, который последние несколько десятилетий активно демонстрирует широкий спектр биологической активности – антималярийную, противораковую, фунгицидную, противовирусную, противогельминтную, противоопухолевую, антибактериальную активность^{1,2}, благодаря чему хорошо закрепился в области медицинской химии. В этой связи циклические органические пероксиды на сегодняшний день интересны как источник биологически активных веществ, поэтому задача разработки новых эффективных и безопасных методов их синтеза становится особенно актуальной.

Ранее в Лаборатории исследования гомолитических реакций был открыт метод получения мостиковых 1,2,4,5-тетраоксанов из 1,3-дикетонных и водного пероксида водорода в спирте³. Нашей исследовательской группе за счет обеспечения безводных условий удалось направить эту реакцию по другому пути и разработать общий подход к синтезу 3,5-диалкокси-1,2-диоксоланов – нового класса соединений, обладающих фунгицидной активностью против фитопатогенных грибов, поражающих яблоню, картофель, томаты, горох, кукурузу, рожь, овес и другие культуры, являющиеся важными для сельскохозяйственной отрасли.



Литература

1. Coghi P., Yaremenko I. A., Prommana P., Wu J. N., Zhang R. L., Ng J. P., Belyakova Y. Y., Law B. Y. K., Radulov P. S., Uthapibull C. J. C. Antimalarial and anticancer activity evaluation of bridged ozonides, aminoperoxides, and tetraoxanes // *ChemMedChem* – 2022. – Т. 17, № 20. – С. e202200328
2. Yaremenko I. A., Radulov P. S., Belyakova Y. Y., Fomenkov D. I., Vil' V. A., Kuznetsova M. A., Demidova V. N., Glinushkin A. P., Terent'ev A. O. J. A. Cyclic Organic Peroxides as New Fungicides against Phytopathogenic Fungi // *Agrochemicals* – 2023. – Т. 2, № 3. – С. 355-366.
3. Terent'ev A. O., Borisov D. A., Chernyshev V. V., Nikishin G. I. Facile and selective procedure for the synthesis of bridged 1, 2, 4, 5-tetraoxanes; strong acids as cosolvents and catalysts for addition of hydrogen peroxide to β -diketones // *J. Org. Chem.* – 2009, 74, 9, 3335–3340.

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



СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 1-[3-(ГИДРОКСИМЕТИЛ)-5-*R*-АДАМАНТАН-1-ИЛ]-3-(ГАЛОГЕНАРИЛ) МОЧЕВИН

Дьяченко В.С.^{а,б}, Данилов Д.В.^а, Бутов Г.М.^{а,б}

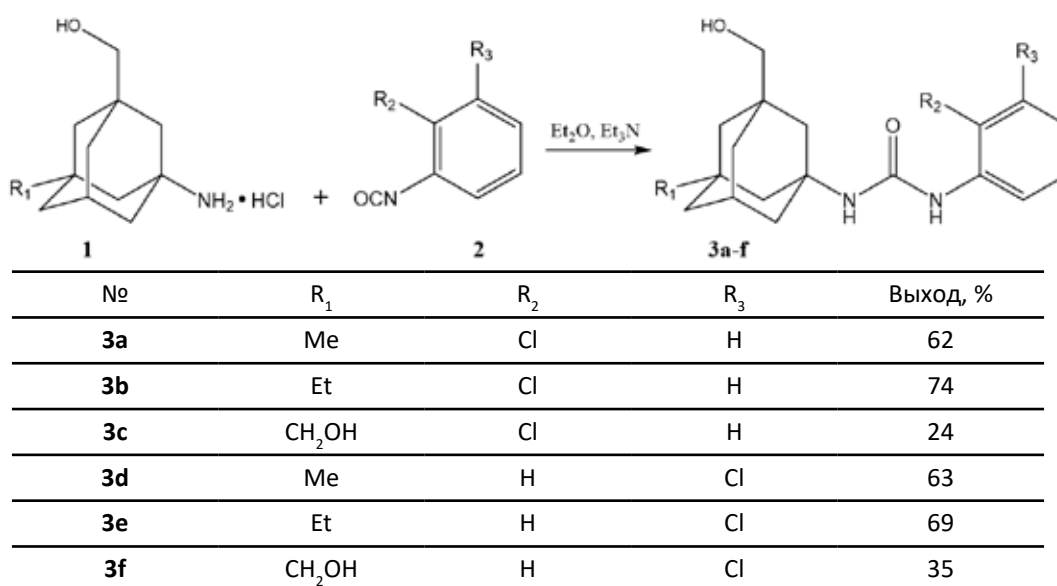
^аФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» ВолгГТУ,
Россия, 400005 Волгоград, просп. Ленина, 28

^бФГБОУ ВО «Волжский политехнический институт» (филиал) ВолгГТУ,
Россия, 404121 Волжский, ул. Энгельса, 42а
e-mail: v.s.dyachenko@mail.ru

В литературе описано большое количество адамантилсодержащих 1,3-дизамещенных мочевины, которые проявляет ингибирующую активность в отношении растворимой эпоксидгидролазы (sEH) – фермента, участвующего в метаболизме эпоксидов арахидоновой кислоты, до соответствующих диолов.

Ингибирование sEH высокоактивными ингибиторами уреидного типа ($IC_{50} \leq 1$ нМ), позволяет сохранять высокую концентрацию эпоксиджирных кислот – метаболитов арахидоновой кислоты, что оказывает положительное влияние при терапии заболеваний почек и гипертонической болезни, а также в терапии болевых состояний.

Нами впервые синтезированы 1,3-дизамещенные мочевины, содержащие в своём составе гидроксиметильные группы в узловых положениях адамантана. Введение гидроксиметильных групп приведет к повышению водорастворимости полученных на их основе 1,3-дизамещенных мочевины и, как следствие, повысит их биодоступность, а также даст представление об ингибирующей активности в отношении sEH, так как данные мочевины, могут быть вероятными метаболитами при гидроксилировании метильных групп в адамантальном заместителе ингибиторов.



Синтез 1,3-дизамещенных мочевины **3a-f** осуществляли в среде безводного диэтилового эфира в течение 12 ч, при комнатной температуре, в присутствии триэтиламина. Выходы составили 24-74%. Структуру полученных соединений подтверждали методом ЯМР ¹H спектроскопии. Полученные мочевины очищали перекристаллизацией из этанола.

Рассчитанный коэффициент липофильности LogP для синтезированных 1,3-дизамещенных мочевины **3a-f** находится в пределах 2.77-4.28, что не превышает допустимые границы по правилу Липински. Водорастворимость полученных мочевины **3a-f** находится в пределах 90-350 мМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-20123).



АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В СЕЛЬСКОМ ХОЗЯЙСТВЕ: АНАЛИЗ ПРИМЕНИМОСТИ МАТЕРИАЛОВ

Ерофеева А.В., Ерохин К.С., Анаников В.П.

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 47
e-mail: val@ioc.ac.ru*

Устойчивое и эффективное развитие современного сельского хозяйства требует внедрения инновационных решений, а зависимость производства от точного соблюдения сроков выполнения работ делает критической возможность скорейшего ремонта и замены инструментов и деталей машин. Аддитивные технологии и, в частности, 3D-печать, играют ключевую роль в быстром создании как прототипов, так и полнофункциональных инструментов и деталей, а также делает возможной реализацию принципов точного земледелия: разработку новых устройств, максимально адаптированных к особенностям климата, рельефа и почвенным условиям. Аддитивные технологии позволяют интегрировать цифровые технологии и искусственный интеллект в решение задач сельскохозяйственного производства, поскольку дают возможность создавать системы точного земледелия и животноводства с использованием массивов датчиков.¹

Наиболее распространенная в настоящее время технология аддитивного производства – метод наплавления термопласта (Fused Filament Fabrication) – подразумевает изготовление изделий послойно снизу вверх, что может сопровождаться формированием дефектов изделий, таких как отклонение от формы и размеров, образование пустот и трещин. Кроме того, особенности сельскохозяйственного производства могут накладывать дополнительные ограничения на ассортимент используемых для 3D-печати материалов, например, прочность, устойчивость к химическому воздействию наряду с биоразлагаемостью.^{2,3}

Литература

1. Bonnard R., Hascoët J.-Y., Mognol P., *International Journal of Computer Integrated Manufacturing*, 2019, **32**, 1170-1191
2. Erokhin K.S., Gordeev E.G., Ananikov V.P., *Scientific Reports*, 2019, **9**, 20177.
3. Erokhin K.S., Naumov S.A., Ananikov V.P. *Russian Chemical Reviews*, 2023, **92**, 5103.

НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ НОВЫХ ФЛУОРОФОРОВ С МЕХАНИЗМОМ СКРУЧЕННОГО ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА (ТИСТ) НА ОСНОВЕ МОНОЦИАНПРОИЗВОДНЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ 1,2,5-ТИАДИАЗОЛОВ

Жуков И.А.,^{1,2,3} Чмовж Т.Н.,¹ Ракитин О.А.¹

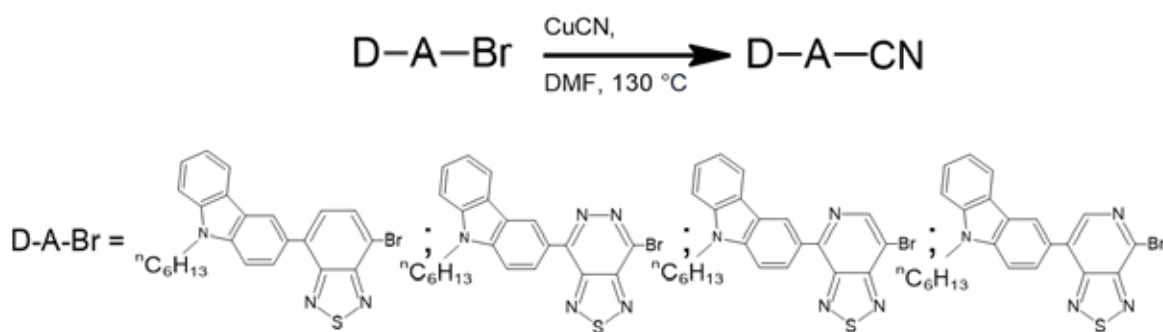
¹ Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, 119991 Москва, Ленинский просп. 47.
 e-mail: ivanz03@mail.ru

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

³ Сколковский институт науки и технологий, 121205, г. Москва,
 территория инновационного центра «Сколково», Большой бульвар, д. 30

В настоящее время существует потребность в эффективных флуорофорах. Одним из перспективных вариантов увеличения их эффективности является использование молекул, обладающих скрученным внутримолекулярным переносом заряда. Однако в настоящий момент отсутствует полное понимание влияния степени вращения молекулы в возбужденном состоянии на её фотофизические свойства. Для решения данной проблемы нами была синтезирована серия молекул типа D-A-CN с различными акцепторными конденсированными 1,2,5-тиадиазолами [1].

Для синтеза соединений типа D-A-CN были проведены реакции цианирования соответствующих бромпроизводных CuCN в DMF. Показано, что моноцианпроизводные образуются с высокими выходами 60-78%.



Было обнаружено, что образование водородной связи N-H между атомами водорода карбазола и атомом азота пиридина приводит к планаризации геометрии в S1 возбужденном состоянии, что вызывает синий сдвиг в спектре люминесценции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 24-73-00175

Литература

1. Wang Y.-K., Huang C.-C., Kumar S., et al *J. of Mater. Chem. C*, 2018, **6**, 10030.

ПАЛЛАДИЙ-КАТАЛИЗИРУЕМОЕ АМИНИРОВАНИЕ В СИНТЕЗЕ ЛИНЕЙНЫХ И МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ ДЕТЕКТОРОВ НА ОСНОВЕ 3,3'-ДИАМИНОЗАМЕЩЕННЫХ 1,1'-БИ(2-НАФТОЛОВ) (БИНОЛОВ)

Зазерин К.С., Якушев А.А., Малышева А.С., Аверин А.Д., Белецкая И.П.

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

Одной из актуальных задач современной органической химии является создание детекторов оптически активных органических соединений, таких как аминокислоты, сахара^{1,2}. Нам удалось при помощи реакции Pd(0)-катализируемого аминирования (*R*)-3,3'-дибром-*O,O'*-диметоксиметил БИНОЛа синтезировать ряд новых аминопроизводных линейного и макроциклического строения, в том числе несущих дополнительные хиральные центры.

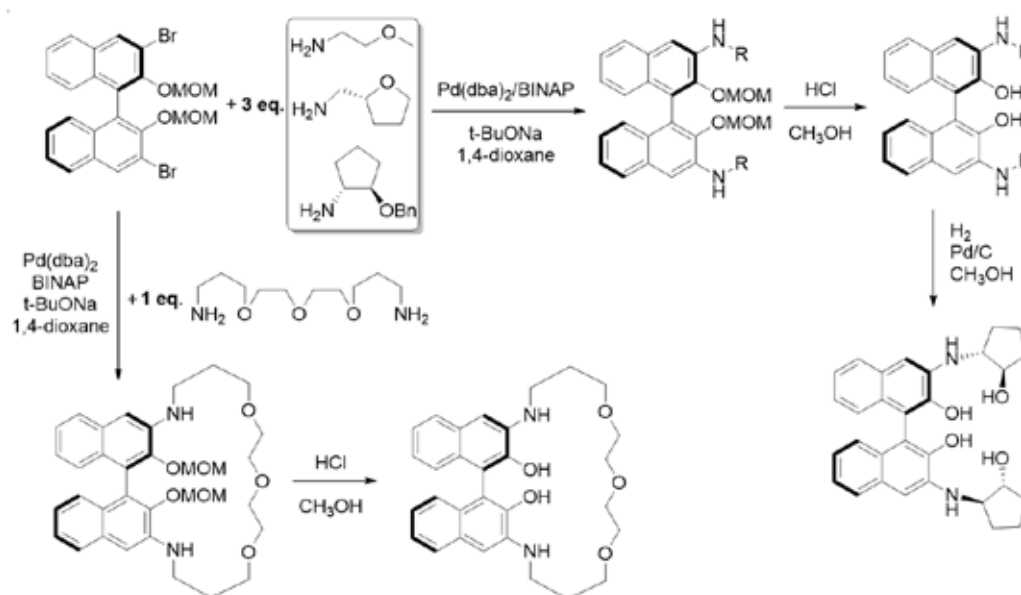


Схема 1. Синтез целевых соединений

Для всех типов соединений были зарегистрированы спектры УФ и флуоресценции в присутствии растворов индивидуальных энантиомеров аминокислот, производных природных аминокислот, а также катионов металлов в ацетонитриле.

Литература

1. S. Nian, L. Pu, *J. Org. Chem.*, 2019, **84**, 909.
2. Y. Wang, J. Tian, F. Zhao, Y. Chen, B. Huo, S. Yu, X. Yu, L. Pu, *Tetrahedron Lett.*, 2021, **66**, 152803.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект №23-73-01049



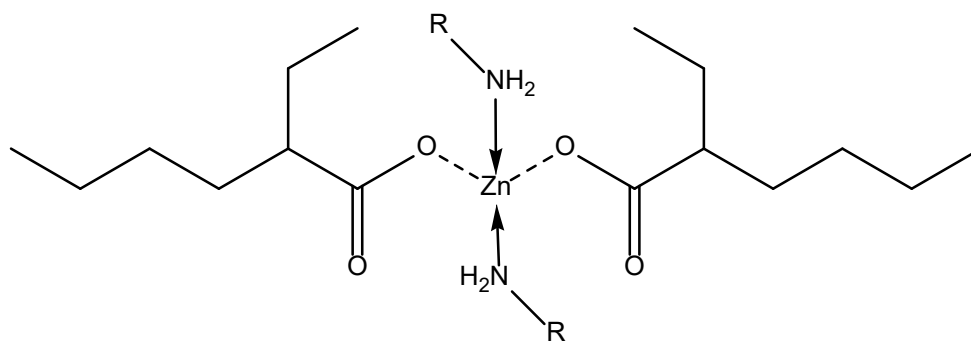
СИНТЕЗ МОНО- И ДИИМИНОВ НА ОСНОВЕ КАМФОРЫ В ПРИСУТСТВИИ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Заправдина Д.М., Бурмистров В.В.

*Волгоградский государственный технический университет,
400005, Волгоград, пр. им. В.И. Ленина 28,
e-mail: zapravdina@vstu.ru*

Имины и их производные являются полезными интермедиатами в органическом синтезе. Описанные в литературе методы синтеза иминов имеют такие недостатки, как многостадийность, большая продолжительность синтеза, высокие температуры реакции и чувствительные к влаге катализаторы. Более того, описанные методы часто ограничиваются реакциями сильных электрофилов (карбонильные соединения) и сильных нуклеофилов (аминов).

В данной работе нами предложено использовать Zn-содержащие ионные жидкости в качестве катализаторов данной реакции. Была исследована каталитическая активность неодаканоата цинка и 2-этилгексаноата цинка в количестве 5%_{экв} в реакции конденсации камфоры с диаминами. Используемые нами карбоксилаты цинка показали более высокую эффективность по сравнению со стандартным катализатором данного процесса – $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, а также позволяют проводить процесс в мягких условиях. Установлено, что в процессе синтеза в реакционной массе образуется комплекс диаминов с карбоксилатами цинка, что подтверждается данными УФ- и ИК-спектроскопии.



Также с использованием 2-этилгексаноата цинка был осуществлен синтез анилов камфоры. Было проведено исследование влияния количества ионной жидкости и природы растворителя на ход реакции. В качестве растворителей были использованы толуол, изопропиловый спирт и диметилсульфоксид. В ходе однофакторного эксперимента по подбору растворителя было установлено, что наибольшая скорость реакции наблюдается в неполярной среде.

Работа выполнена за счет средств программы развития ВолГТУ «Приоритет 2030», в рамках научного проекта № 13/651-24.

ГЛЮКОЦЕРЕБРОЗИДЫ МОРСКОЙ ЗВЕЗДЫ *LEPTASTERIAS POLARIS ACERVATA*: ВЫДЕЛЕНИЕ И УСТАНОВЛЕНИЕ СТРОЕНИЯ

Захаренко В.М.^{а,б}, Маляренко Т.В.^{а,б}, Иванчина Н.В.^а

^а Тихоокеанский институт биоорганической химии им. Г.Б. Елякова ДВО РАН,
Проспект 100 лет Владивостоку, д. 159, г. Владивосток, 690022, Россия

^б ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет», п. Аякс, 10, о.
Русский, г. Владивосток, 690922, Россия, Rarf247@gmail.com

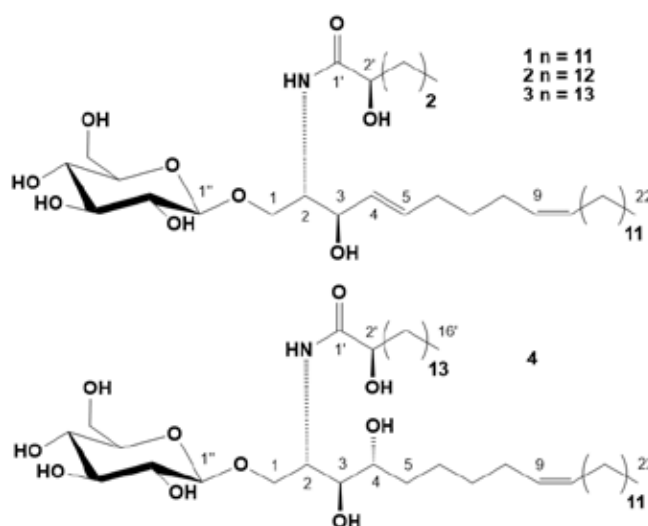
Сфинголипиды – класс органических соединений, являющихся производными алифатических аминспиртов и проявляющих широкий спектр биологической активности, включающей противоопухолевую, антифунгальную, антибактериальную и другие.

Глюкоцереброзиды представляют собой одну из групп сфинголипидов. Они состоят из остатков алифатического аминспирта, жирной кислоты и глюкозы. Обычно в состав этих соединений в качестве основания входит сфингозин, а в качестве жирнокислотного остатка – насыщенные и ненасыщенные кислоты.

Глюкоцереброзиды, выделенные из иглокожих, зачастую имеют структуры, существенно отличающиеся от аналогов, полученных из наземных организмов. В их состав могут входить разветвленные остатки жирных или 2-гидроксижирных кислот (*изо*- и *антеизо*-типов), полиненасыщенные, метилированные и гидроксильированные основания сфингозинового и фитосфингозинового типа.

Продолжая наши исследования липидов морского происхождения, мы изучили сфинголипидный состав морской звезды *Leptasterias polaris acervata*, собранной в 2016 году во время научно-исследовательской экспедиции НИС «Академик Опарин» в Чукотском море.

Были получены спиртовые экстракты морских звезд, после чего, с помощью комплекса хроматографических методов были выделены четыре индивидуальных сфинголипида **1–4**. Структуры полученных соединений были установлены при помощи одно- и двумерной ЯМР спектроскопии. Длина алифатических цепей устанавливалась на основании данных ИЭР масс-спектрометрии высокого разрешения и тандемной масс-спектрометрии.



Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-14-00040, <https://rscf.ru/project/23-14-00040/>

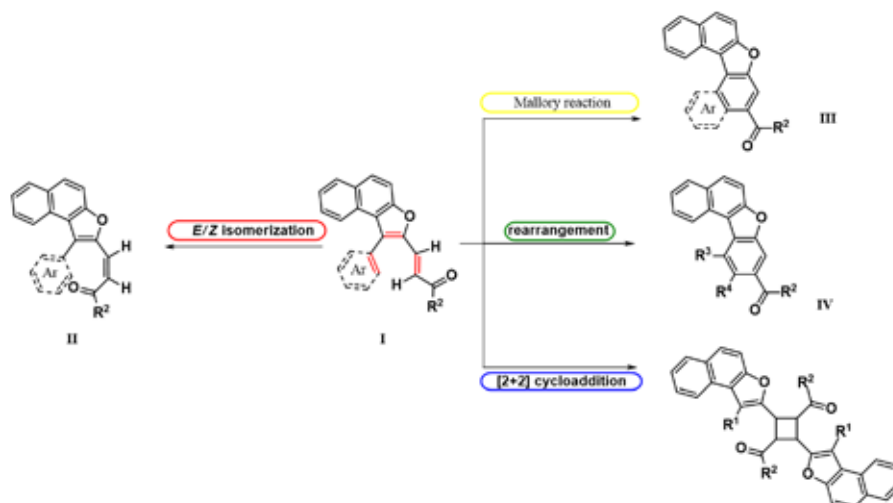
СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА БИС-ГЕТАРИЛВИНИЛОВ НА ОСНОВЕ НАФТОФУРАНА

Захаров А.В.,^a Крылова М.А.,^b Евсикова Е.Е.,^b Гребенникова П.Д.^b

^aИнститут органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН
119991 Москва, Ленинский просп. 47.
e-mail: ili.89@mail.ru

^bРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047, Москва, Миусская пл., 9

Фотохимические реакции являются предметом интенсивных исследований в различных областях науки, техники и медицины для создания инновационных технологий и материалов. Недавно в нашей научной группе была обнаружена новая перегруппировка в ряду диарилэтенон, содержащих в качестве арильных остатков производные бензола и оксазола. Было обнаружено, что движущей силой фотореакции является восстановление ароматичности бензольного кольца, а затем и нафталиновой системы за счёт раскрытия гетероциклического заместителя с образованием полиароматических соединений.^{1,2}



С целью расширения границ применимости открытой скелетной фотоперегруппировки и разработки удобного метода синтеза полигетероароматических соединений в данной работе исследована фотоиндуцируемая циклизация бис-гетарилвинильных субстратов. Главным отличием этих молекул является наличие винильной группы вместо бензольного остатка, что обуславливает протекание альтернативных процессов, включая реакцию Мэллори и [2+2]-циклоприсоединение.

Литература

- Yadykov A.V., Lvov A.G., et al *J. Org. Chem.*, 2021, **86**, 10023.
- Zakharov A.V., Timofeeva S.M., Shirinian V.Z., et al *Biomol. Chem.*, 2023, **21**, 2015.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-73-01123.

АССОЦИАТИВНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ КОМПОНЕНТОВ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ В ПРИСУТСТВИИ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Иваненко Т.Ю., Морозов Е.В., Петерсон И.В.

Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия

e-mail: timivonk@gmail.com

Постепенное истощение запасов жидкого углеводородного сырья с низким содержанием тяжелых компонентов приводит к необходимости смещения фокуса нефтяной промышленности на добычу и переработку тяжелых нефтей, содержащих большое количество смол и асфальтенов. Присутствие данных компонентов приводит к существенному удорожанию процессов извлечения сырья, а также его дальнейшей переработки вследствие трудностей, связанных с образованием нерастворимых смолянисто-асфальтеновых отложений на стенках скважин, трубопроводов и технологического оборудования. Для решения проблемы образования отложений требуется обеспечение фазовой стабильности и агрегативной устойчивости тяжелых нефтей на протяжении всего технологического процесса. Одним из путей обеспечения стабильности является введение химических реагентов, способных модулировать ассоциативные взаимодействия тяжелых компонентов.

Среди разнообразия химических реагентов, разрабатываемых для решения проблемы формирования смолянисто-асфальтеновых отложений, особое внимание привлекают перспективные органические материалы – ионные жидкости (ИЖ). ИЖ являются экологически чистыми, пригодными для вторичной переработки и неагрессивными веществами, которые могут удерживать молекулы асфальтенов в высокодисперсном состоянии и препятствовать формированию отложений, поэтому их можно использовать в качестве экологически чистой альтернативы обычным химическим дисперсантам (например, ароматическим растворителям, поверхностно-активным веществам и др.). Благодаря структурному разнообразию и уникальным физико-химическим свойствам применение ИЖ расширилось, среди прочего, на катализ, электрохимию и химическую технологию. Известно, что ассоциативные взаимодействия и образование кластеров является одной из основных особенностей ИЖ и играет ключевую роль в реакциях и процессах с их участием.

В докладе будут представлены результаты систематических исследований ассоциативных взаимодействий в растворах (CDCl_3 , ацетон- d_6) ИЖ на основе катиона имидазолия ($[\text{BMIM}]\text{BF}_4$, $[\text{BMIM}]\text{TFSI}$), а также модельных растворах асфальтенов в присутствии ИЖ методами ЯМР спектроскопии (Bruker AVANCE III 600) и диффузиометрии (Bruker AVANCE 200 DPX). Будут представлены концентрационные зависимости химических сдвигов и коэффициентов диффузии компонентов, локальная динамика и фазовое поведение нано-/макроагрегатов асфальтенов в присутствии небольших количеств ИЖ. Полученные результаты показали сложное фазовое поведение ИЖ вследствие ассоциативных взаимодействий в растворах, а также очевидное влияние ИЖ на ассоциативные взаимодействия асфальтеновых нано- и микроагрегатов в модельных системах, приводящее к заметному изменению подвижности агрегатов.

Исследование было выполнено в рамках государственного задания для Института химии и химической технологии СО РАН № FWES-2021-0012 и проведено с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

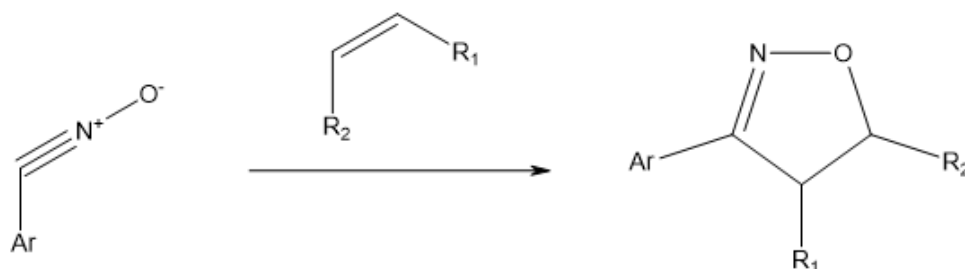


НИТРИЛОКСИДЫ В РЕАКЦИЯХ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ ЭФФЕКТИВНЫХ КЛИК-СИСТЕМ

Иванов С.Н., Краюшкин М.М., Цыганов Д.В.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, 119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 47
e-mail: ivasn@ioc.ac.ru

1,3-Диполярное циклоприсоединение в клик-химии представляется удобным методом создания полимерных материалов с заданной архитектурой и функциональностью¹. Показано, что нитрилоксиды являются перспективными и универсальными 1,3-диполями для химического преобразования многих сложных молекул и полимеров с образованием продуктов циклоприсоединения². Систематическое изучение реакционной способности нитрилоксидов, а также влияния электронных и стерических факторов диенофилов обеспечивает целенаправленное создание новых материалов с заданными свойствами³.



Для оценки влияния природы диенофила нами была изучена реакционная способность ряда ненасыщенных соединений в реакциях 1,3-циклоприсоединения 2,4,6-триметилбензонитрилоксида к циклогексену, 1-метилциклогексену, винилциклогексану и стиролу.

Согласно полученным нами сравнительным данным, можно сделать вывод, что, в случае слабоактивированных алкенов и стерически стабилизированных нитрилоксидов, природа диенофила не оказывает значительного влияния на реакцию 1,3-циклоприсоединения и результаты, полученные на примере одного диенофила, могут быть экстраполированы на другие аддукты схожей структуры.

Литература

1. Z. Geng, J. J. Shin, Y. Xi, C. J. Hawker, *Journal of Polymer Science*, 2021, 59, 963.
2. L.I. Belen'kii, in *Nitrile Oxides, Nitrones, and Nitronates in Organic Synthesis: Novel Strategies in Synthesis*, 2nd Ed., Ed. H. Feuer, Wiley-Interscience, New Jersey, 2008, 768 pp.
3. K. A. Chudov, N. D. Chuvylkin, D. V. Tsyganov, P. P. Purygin, N. Seeboth, A.-F. Salit, S. N. Ivanov, M. M. Krayushkin, *Russian Chemical Bulletin*, 2016, 65, 2978.

ПЕРЕРАБОТКА МЕТИЛЕНОВОГО ПРОИЗВОДНОГО ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА В ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ АНТИМИКРОБНЫЙ КРАСИТЕЛЬ 3-(2,2- ДИМЕТИЛГИДРАЗОНО)ПРОП-1-ЕН-1,1,2- ТРИКАРБОНИТРИЛ

Иванова Е.С., Кадыров Ы., Насакин О.Е.

ФГБОУ ВО «Чувашский государственный университет им. И. Н. Ульянова»,
428015, Чебоксары, Московский проспект 19,
e-mail: lizachimic@mail.ru

С целью создания принципиально нового антимикробного красителя с одновременной переработкой некондиционного ракетного топлива гептил на основе несимметричного диметилгидразина (UDMH)¹ мы вовлекли на порядок менее токсичный полупродукт его утилизации, метиленовое производное (MDH),² в органический синтез. Мы предположили, что реакционноспособный тетрацианоэтилен (TCNE) с ярко выраженными кислотными свойствами³ достаточно быстро прореагирует с MDH с образованием полисопряжённой структуры. Результатом линейного синтеза по схеме 1 является порошкообразный зелёный продукт 1, который поглощает ультрафиолетовое излучение при $\lambda_{\text{max}}=424$ нм.



Рисунок 1. Синтез производного N,N-диметилгидразина.

Литература

1. Lavrinenko I.A. 1,1-Dimethylhydrazine: mutagenic and general toxic properties – Bulletin of NSU. Series: Biology, Clinical Medicine – 2012, **10**,229-233.
2. Klages F., Nober G., Kircher F., Bock M. *Justus Liebig's Annalen DerChemie*, 1941, **547**, 1–38
3. Cairns T.L., Carboni R.A., Coffman D.D., Engelhardt V.A., Heckert R.E., Little E.L., Mc Geer Edith G., Kusick B.C., Middleton W.J., Scribner R.M., Theobald C.W., Winberg H.E. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, **80**, 2775–2778

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-23-00656.



ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦИТИЗИНА С ЭПИХЛОРГИДРИНОМ

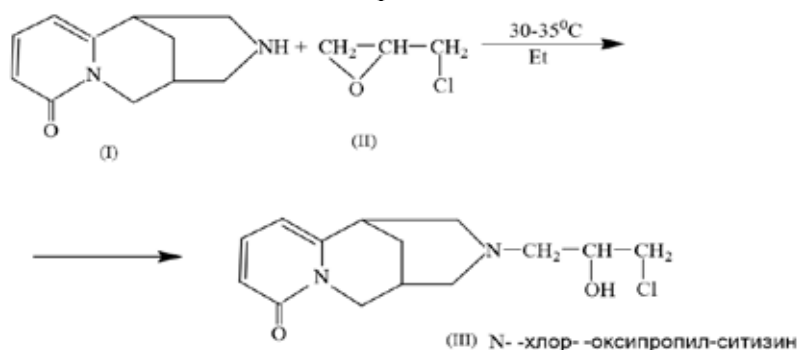
Икромов М.С., Мирзозода С.О., Исмоилзода С.С., Раджабзода С.И.

Научно-исследовательский институт Таджикского национального университета,
734025, Таджикистан, Рудаки проспект 17,
e-mail: ikromovich80@mail.ru

Среди разнообразных методов получения лекарственных препаратов все возрастающее значения приобретает синтез на основе природных соединений, в том числе и алкалоидов. Содержащаяся в молекуле алкалоида цитизина имино-группа с подвижным атомом водорода создает большие возможности по синтезу на его основе различных производных¹⁻².

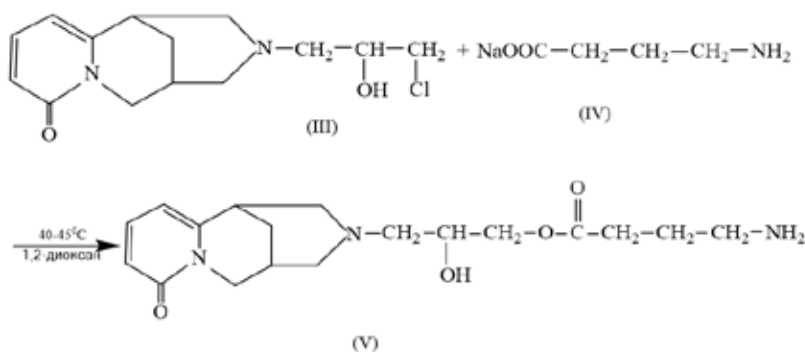
Нами осуществлена взаимодействия цитизина с эпихлоргидрином по окисному кольцу, которая протекает при температуре 25-30°C почти с количественных выходом (III).

Схема реакции 1.



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

Схема реакции 2.



Строение продуктов конденсации подтверждено методами элементарным анализом, ИК- и ПМР-спектроскопия.

Литература

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

Работа выполнена при финансовой поддержке ТФИ, проект №0124ТЛ1600 от 02.04.2024

СТРУКТУРНЫЙ ФАКТОР В БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ЕНИНОВЫХ ГЛИЦЕРИНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

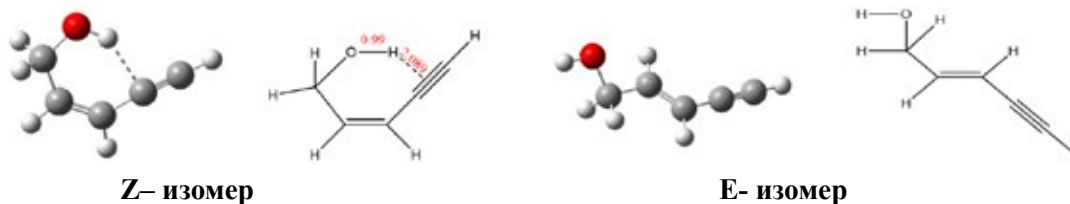
Исобаев М.Д.^а, Файзилов И.У.,^б Абдуллаев Т.Х.^а, Шарипова Р.Ё,^б Усмонова У.Х.^б

^аИнститут химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана,
734063, Душанбе, Айни 299/2,
e-mail: coordin@yandex.ru

^бТаджикский гоусмедуниверситет им. Абуали ибн Сино,
734026, Душанбе, Сино 29

Проведен синтез и исследование конформационной особенности Z/E изомеров ениновых триолов. По данным фармакологического скрининга испытуемые соединения в дозах 5-10 мг на кг веса испытываемых животных увеличивают отток желчи из общего желчного протока на 200 - 250 % выше по сравнению с этим показателем для «Дегидрохолевой кислоты».

По желчегонной активности и широте фармакологического действия активность E- изомера превышает такую для Z- изомера в среднем на 10-15%.

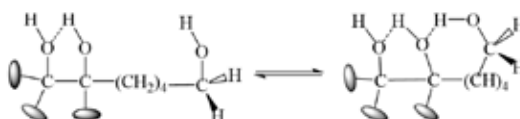


Квантовохимический расчет показывает, что расстояние между протоном OH группы и ацетиленовой связи (2.089Å) достаточно для образования внутримолекулярной водородной связи (ВВС). В энергетическом плане Z-изомер, имеющий минимум энергии $-702.8359 \cdot 10^3$ кДж/моль, является более стабильным по сравнению с E-изомером, имеющим минимум энергии $-702.8311 \cdot 10^3$ кДж/моль.

В спектрах ПМР Z/E - изомеров исходного ацетиленового спирта 2-пентен-4-ин-1-ола содержащего свободный терминальный атом водорода, сигналы ацетиленовых протонов различаются на 0.33м.д. По разности химических сдвигов терминального атома водорода рассчитано, что не менее 14% электронной плотности ацетиленовой связи направлено на OH группу при образовании (ВВС).

Учитывая тот факт, что желчегонная активность Z и E изомеров различается в пределах 10-15%, можно с определенной долей вероятности утверждать, о взаимосвязи биологической активности Z и E изомеров ениновых триолов с их конформацией и электронной конфигурацией тройной связи.

При переходе от непредельных соединений к насыщенным аналогам наблюдается полное отсутствие желчегонной активности. Причина в исчезновении активности предельного глицерина состоит, по-видимому, в изменении функций гидроксильных групп при ВВС при переходе от жёстких в конформационном плане ениновых структур к более лабильным насыщенным аналогам.



Литература:

1. Файзилов И.У., Исобаев М.Д., Абдуллаев Т.Х., Абдирзаков А.А. Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук, 2021, №12, 243.
2. Исобаев М.Д. Файзилов И.У., Химия и медицина: от теории к практике. Республиканская конференция с международным участием, Узбекистан, Бухара, 2022, 125.

СИНТЕЗ ПРЕКУРСОРОВ КЛИК-ХИМИИ И ПОЛУЧЕНИЕ ТРИАЗОЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Исхакова З.Э.¹, Макаров Е.Г.¹, Бурилов В.А.¹, Соловьева С.Е.^{1,2}, Антипин И.С.^{1,2}

¹Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия 420008.

²Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Казань Россия 420088.

e-mail: ZEIskhakova@stud.kpfu.ru

Каликсарены являются отличной платформой для создания новых функциональных супрамолекулярных систем. Наличие в их структуре двух активных реакционных центров (арильного каркаса и фенольных гидроксильных групп), открывает возможность легкой их модификации. Введение азидных и алкинильных групп как в каликс[4]арены, так и в тиакаликс[4]арены позволяет применять данные макроциклы в медь (I) катализируемой реакции азид-алкинового циклоприсоединения с получением соединений более сложной архитектуры, а сохранение свободных гидроксильных групп на нижнем ободе позволяет получать различные функциональные материалы на их основе.

В данной работе продемонстрирована новая подробная методика получения тетраалкинил замещенного тиакаликс[4]арена со свободными гидроксильными группами, а на основе ранее полученного моноазид производного каликс[4]арена были синтезированы бискаликсарены, содержащие в качестве линкеров пирокатехиновые, гидрохиноновые, ди- и тетраэтиленгликолевые фрагменты (рис. 1). Последние макроциклы были изучены на способность связывания ряда аммонийных солей с использованием метода вытеснения красителя.

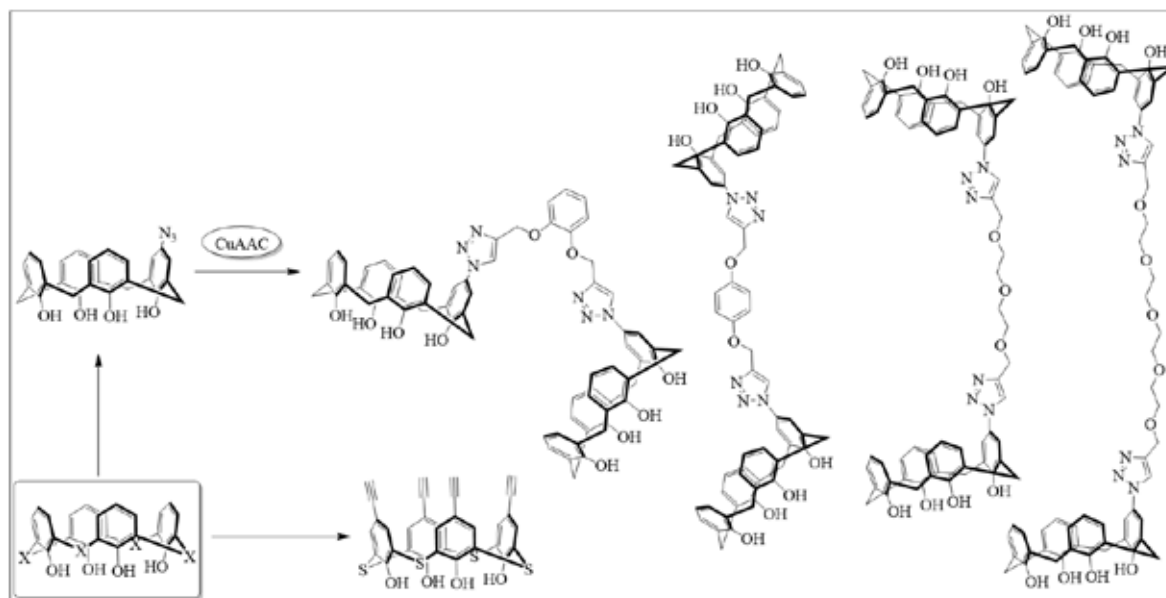


Рис. 1. Синтез алкинилсодержащего тиакаликс[4]арена и получение бискаликсаренов.

Работа выполнена при поддержке РФФ № 23-23-00291

КОНДЕНСАЦИЯ МОНОХЛОРГИДРИНА ГЛИЦЕРОЛА С N-ПРОИЗВОДНЫМИ АМИНОКИСЛОТ АРОМАТИЧЕСКОГО РЯДА

Кабиризода З.О., Хикматзода И.И., Мирзозода С.О., Хамрокулова Г.Ш.

Научно-исследовательский институт Таджикского национального университета,
734025, Таджикистан, Рудаки проспект 17,
e-mail: ikromovich80@mail.ru

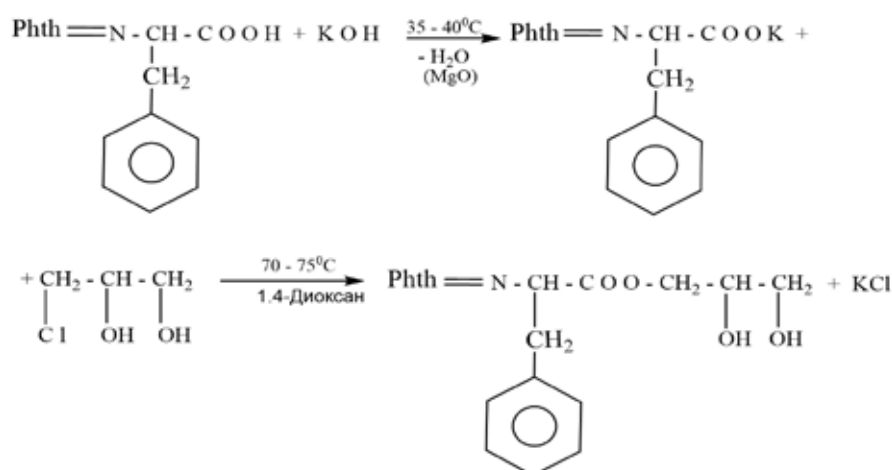
В современном мире развития многих отраслей, таких как косметическая, парфюмерная, пищевая, медицина и др., невозможно представить без участие производных глицерина.

Достаточно упомянуть, что только сам глицерин используется более чем в 2000 различных отраслях химии и технологий¹⁻².

Анализ научной литературы показывает, что изучение взаимодействия производных глицерина с N-производными защищенных аминокислот ароматического ряда имеет большое практическое и теоретическое значение.

С целью получения таких новых биологически активных соединений мы изучили взаимодействие некоторых ароматических аминокислот с монохлоргидринглицеролом. В то же время было обнаружено, что процесс и получение соответствующих соединений в первую очередь зависят от структуры аминокислот³.

На основании проведенных исследований установлено⁴, что реакция конденсации монохлоргидринглицерола с N-производными аминокислот ароматического рядов осуществляется по следующей схеме:



Для подтверждения строения синтезированных производных пропандиолов были сняты ИК-, Масс-, ЯМР спектры и получены данные элементного анализа.

Литература

1. Рахманкулов Д. Л., Кимсанов Б. Х., Чанышев Р. Р. Физические и химические свойства глицерина. – М.: Химия, 2003. – 200 С.
2. Кимсанов Б. Х., Рахманкулов Д.Л., Расулов С.А., Нимаджанова К. Н. Синтез и росторегулирующие действия производных пропанола-2. Башкирский химический журнал. – 2002. – Т. 9, № 4. – С. 52–54.
3. Раъабов, С.И. Боъамтаъсиркунии эфирҳои триптофан бо эпихлоргидрин/ С.И. Раъабов, С.Х. Одинаев, Т.Ю. Юсупов // Маводи конференсияи ӯмӯуриявӣ дар мавзӯи «Химия, технология ва экологияи об», бахшида ба соли «Ҷамкорӣ дар соҳаи об» ва 55-солагии кафедраи «Химияи умумӣ ва ғайриорганикӣ»-и ДДОТ. Душанбе, 2014. –С. 125-127.
4. Одинаев, С.Х. Физиологическая активность производных эпихлоргидрина на основе эфиров аминокислот /С.Х. Одинаев, А.А. Гулов, С.И. Раджабов, М.Б. Каримов// Сборник материалов международной научно-практической конференции, посвященной 1150-летию персидско-таджикского учёного-энциклопедиста, врача, алхимика и философа Абубakra Мухаммада ибн Закария Рази. – Душанбе, 2015. – С. 49-51.

Работа выполнена при финансовой поддержке ТФИ, проект №0124ТJI600 от 02.04.2024



ОБРАЗОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР В ТОНКИХ СЛОЯХ ОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Капустин Р.В., Гринвальд И.И.

*Нижегородский государственный технический университет им.
Р.Е. Алексеева, 603155, Нижний Новгород, улица Минина 24,
e-mail: kapustin-nttu@mail.ru*

Разработка методов и изучение особенностей активации молекул в органических системах является важным направлением фундаментальных и прикладных исследований. Одним из возможных механизмов в этих процессах является образование в тонких слоях вблизи твёрдой поверхности кластеров, которые можно рассматривать как переходное фазовое состояние молекулярной системы. Подобные кластерные формы были выявлены при изучении процессов гетерогенного металлокомплексного катализа¹. В то же время межмолекулярные взаимодействия могут при определённых условиях формировать кластерные переходные формы за счёт структурных изменений в пространственном распределении молекул органических жидкостей².

В нашей работе представлены результаты исследования механизма образования переходного фазового состояния с газо-жидкостными свойствами в тонких слоях вблизи твёрдой поверхности для систем различных классов органических жидкостей, в том числе галогенметанов, этанов и ароматических соединений, методами ИК-спектроскопии и квантовой химии. Образование переходного фазового состояния проявляется в ИК-спектрах как система полос характерных как для газовой фазы (P, Q, R – ветви, тонкая структура), так и для жидкостей. Поскольку полосы поглощения газов не могут наблюдаться в тонком слое из-за их слабой интенсивности, такая картина ИК-поглощения может быть отнесена к нанокластерной структуре тонкого слоя с газо-жидкостными спектральными характеристиками. Показано, что в тонких слоях на твёрдой поверхности происходит существенное изменение физико-химических свойств органических систем, в частности, их летучести и механизма межмолекулярного связывания. В рамках расчётов методом функционала плотности предложена модель переходного фазового состояния в тонком слое, как единой системы связанных кластеров и несвязанных молекул.

Литература

1. Eremin D.B., Ananikov V.P., *Coord. Chem. Rev.*, 2017, **346**, 2
2. Grinvald I. I., Kalagaev I. Y., Kapustin R. V., in *Density Funct. Theory - Recent Adv. New Perspect. Appl.* 2022, London, IntechOpen.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Нижегородской области (грант для молодых учёных в форме субсидии).

β-(АМИНОАЛКИЛ)ФОСФИНСУЛЬФИДЫ: СИНТЕЗ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИТОТОКСИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ Pd(II)

Катранова А.Ю.,^{а,б} Алексанян Д.В.,^а Козлов В.А.^а

^аИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук,
119334, Москва, ул. Вавилова 28, стр. 1

^бРоссийский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская пл. 9
e-mail: akatranova02@mail.ru

Фосфорорганические соединения широко применяются в разработке новых лекарственных средств. Особое внимание уделяется аминфосфонатам и их ближайшим аналогам – аминзамещенным фосфиноксидам, на основе которых созданы препараты для борьбы со злокачественными опухолями костной ткани, гиперкальциемией, остеопорозом, а также антибактериальные и противовирусные средства. В то же время аминзамещенные фосфинсульфиды практически не изучены, что обусловлено, прежде всего, отсутствием удобных методов получения подобных соединений. Нами были разработаны эффективные и легко масштабируемые методы синтеза β-(аминоалкил)замещенных фосфинсульфидов как с незамещенным мостиковым фрагментом, так и содержащих дополнительные заместители в α- или β-положении этиленового звена, соединяющего аминогруппу и Ph₂P(S)-фрагмент, в том числе позволяющие получать хиральные производные в энантиомерно чистой форме при использовании коммерчески доступных предшественников. β-(Аминоалкил)замещенные фосфинсульфиды были использованы в качестве удобных базовых блоков для получения серии новых функционализированных карбоксамидов, циклопалладированные комплексы которых проявили высокую цитотоксическую активность на клетках нескольких опухолевых линий человека. В докладе будут подробно обсуждены особенности их биологического действия.

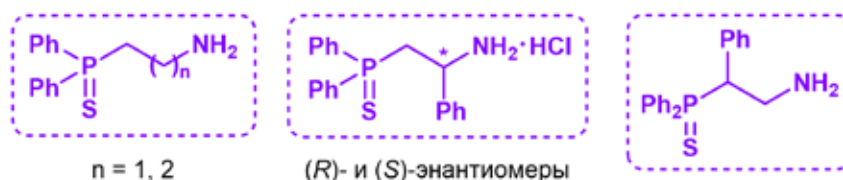


Рисунок 1. β-(Аминоалкил)замещенные фосфинсульфиды.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 22-73-10044.



СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ВИОЛОГЕНОВОГО КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНА И АНИОННЫХ БИОПОЛИМЕРОВ

**Кашапов Р.Р.^а, Разуваева Ю.С.^а, Зиганшина А.Ю.^а, Сальников В.В.^б, Сапунова А.С.^а,
Кашапова Н.Е.^а, Волошина А.Д.^а, Захарова Л.Я.^а**

^а*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр
РАН, 420088, Казань, ул. Академика Арбузова 8,
e-mail: rusl701@yandex.ru*

^б*Казанский институт биохимии и биофизики ФИЦ Казанский научный центр РАН,
420111, Казань, ул. Лобачевского 2*

В последнее время супрамолекулярная самосборка привлекает внимание исследователей во всем мире, поскольку она обеспечивает создание наноструктур с уникальными свойствами без дополнительных экспериментальных усилий и затрат¹. Спонтанная организация молекул позволяет спроектировать и разработать новые наноструктуры, которые могут взаимодействовать с лекарствами, живыми клетками и генерировать отклик. Поэтому супрамолекулярные структуры имеют огромный потенциал и могут быть востребованы в самых разных отраслях человеческой деятельности. Одним из широко используемых строительных блоков для создания таких супрамолекулярных ансамблей являются полимеры. В данной работе исследовано совместное агрегационное поведение виологенового каликс[4]резорцина с натриевыми солями РНК и казеина. Нековалентные взаимодействия макроцикла с этими полимерами приводят к образованию супрамолекулярных амфифилов, способных в свою очередь агрегировать в сферические наночастицы. Полученные таким образом агрегаты способны инкапсулировать различные гидрофильные (доксорубицин) и гидрофобные (кверцетин, олеиновая кислота) субстраты, что позволяет повысить цитотоксичность против опухолевых клеток.

Литература

1. Allam T., Balderston D.E., Chahal M.K., Hilton K.L.F., Hind C.K., Keers O.B., Lilley R.J., Manwani C., Overton A., Popoola P.I.A., et al. *Chem. Soc. Rev.*, 2023, **52**, 6892–6917.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 22-73-10050.

БРОМИРОВАНИЕ 5-АЛКИЛГИДАНТОИНОВ

Климчук И.А., Финько А.В., Федоров Т.А., Белоглазкина Е.А.

МГУ, химический факультет,
119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1,
e-mail: patriot112008@gmail.com

В научной литературе очень мало известно о бромировании 5-алкилгидантоинов с получением 5-бromoалкиден- или 5-бromoарилиденгидантонов^{1,2,3}. Кроме этого последние, а также 5-арилиденгидантоины оказались инертны к большинству нуклеофильных агентов.

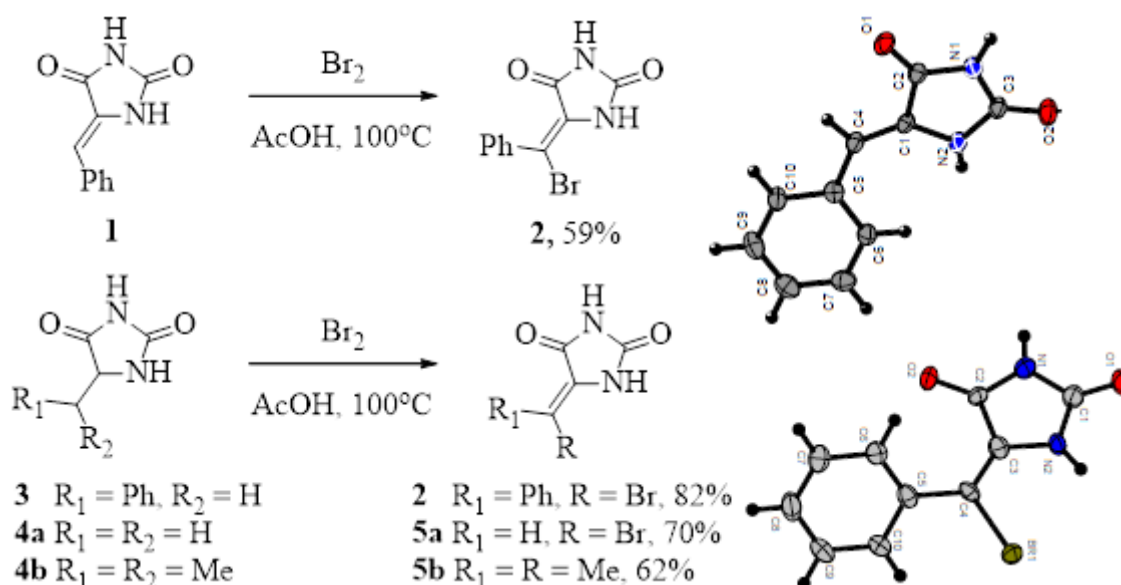


Рисунок 1. Бромирование различных 5-замещённых гидантоинов.

В результате бромирования 5-(Z)-бензилиденгидантоина **1** по известной методике² неожиданно образовался 5-(Z)-бромобензилиденгидантоин **2** (рис. 1). Бромирование 5-бензилгидантоина **3** двумя эквивалентами Br_2 привело к тому же конечному продукту **2**. Так же были пробромированы 5-метил- (**4a**) и 5-изопропилгидантоин (**4b**) с получением 5-бромометилгидантоина (**5a**) и 5-изопропилиденгидантоина (**5b**), которые известны^{4,5}, однако ранее никогда не синтезировались таким образом.

Литература

1. McMullen, E.J. et al. (1954). *J. Am. Chem. Soc.*, 76(22), 5636–5640.
2. Wheeler, H.L. et al. (1911). *J. Biol. Chem.*, 10(2), 147–157.
3. Hahn, D.A. et al. (1938). *J. Am. Chem. Soc.*, 60(8), 1927–1929.
4. Mathur, N.C. et al. (2003). *Tetrahedron Lett.*, 44(27), 5141–5144.
5. Fraile, J.M. et al. (2011). *Tetrahedron*, 67(45), 8639–8647.

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-23-00207).

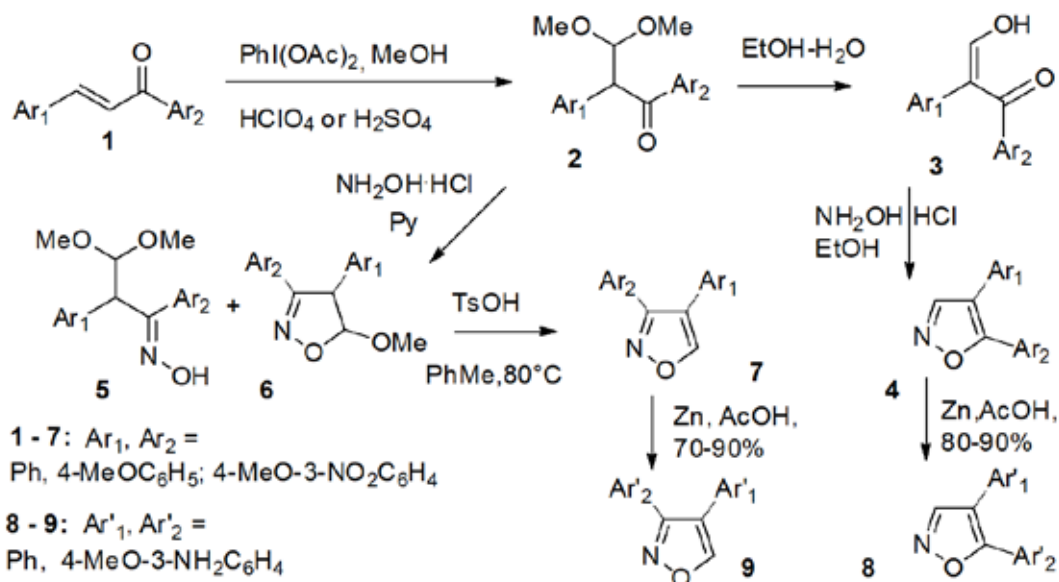


РЕГИОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ АНТИТУБУЛИНОВЫХ 3,4- И 4,5-ДИАРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ИЗОКСАЗОЛОВ И ИХ АКТИВНОСТЬ В ОТНОШЕНИИ SARS-CoV-2

Коблов И.А., Семенов К.А., Даева Е.Д., Кислый В.П., Семенов В.В.

*Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект 47,
e-mail: koblov.nacl@yandex.ru*

Вицинальные диарил-замещенные гетероциклы обладают широким спектром биологической активности, в частности, противораковой, противовоспалительной (анти-ЦОГ-2), гиполипидемической, антигиперхолестеринемической, антивирусной¹. В настоящей работе, 4,5-диарилизоксазолы **4** получали из халконов **1** с суммарными выходами 50-75% на три стадии. При действии на ацетали **2** гидроксилamina в пиридине, образуются смеси оксимов **5** и 5-метоксиизоксазолинов **6**. Кипячение в толуоле с TsOH приводит к 3,4-диарилизоксазолам **7** с небольшими количествами 4,5-диарилизоксазолов **4**. При получении из нитростильбенов, изоксазолы **7** образуются региоселективно, однако с меньшими выходами².



При предварительном тестировании в отношении SARS-CoV-2 наибольшую активность проявил 3-фенил-4-(4-метоксифенил)изоксазол, для которого ранее была установлена весьма высокая антигиперхолестеринемическая активность (EC=5nM)².

Литература

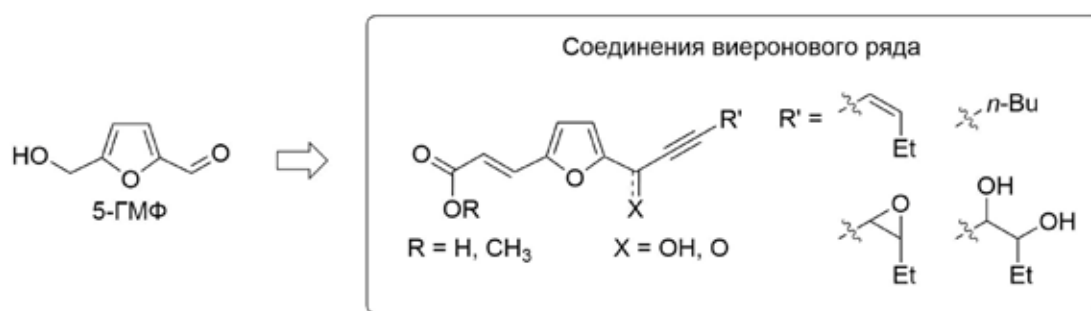
1. Yadav M.R., Murumkar P.R., Ghuge R.B. Vicinal diaryl substituted heterocycles. – Elsevier. 2018. – 420 p.
2. Stroylov V. S., Svitanko I. V., Maksimenko A. S., Kislyi V. P., Semenova M. N., Semenov V. V. Bioorg. Med. Chem. Lett., 2020, **30**, Iss.23, 127608

СИНТЕЗ АЦЕТИЛЕНСОДЕРЖАЩИХ ФУНГИЦИДОВ НА ОСНОВНЕ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ

Козлов К.С., Бубнов М.А., Ромашов Л.В., Анаников В.П.

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект, 47
e-mail: kozlovks@ioc.ac.ru*

Растительная биомасса – ценный ресурс для зеленой химии. Путем конверсии углеводов получают 5-(гидроксиметил)фурфурол (5-ГМФ). В рамках работы из 5-ГМФ были синтезированы природные фунгициды виеронового ряда, являющиеся фураноацетиленовыми фитоалексинами – соединениями, быстро вырабатываемыми растениями в ответ на контакт с фитопатогеном.¹ Будучи частью иммунной системы растений, фитоалексины действуют как природные фунгициды, инсектициды и гербициды.



За счет модификации (гидрирования, окисления) двойной связи в ненасыщенном углеводородном остатке меняется противогрибковая активность данных соединений. При этом в природной смеси фитоалексинов бо- бовых ацетиленовый фрагмент виеронов сохраняется, хотя в результате таких превращений должно происхо- дить изменение биологической активности. Варианты модификаций интернальных алкинов немногочисленны, и одной из таких реакций является гидротиирование. Мы планируем изучить, как влияет изменение данного фрагмента на токсичность.

Нами проводятся синтезы новых соединений на основе 5-ГМФ, а также трансформации фураноацетиленов с помощью тиол-ин реакций, с целью получения агрохимикатов различного действия. Синтез таких соединений открывает перспективы для создания новых и более доступных способов защиты сельскохозяйственных куль- тур от вредителей и болезней.

Литература

1. J.A. Hargreaves, J.W. Mansfield, D.T. Coxon, *Phytochemistry*, 1976, **15**, 5, 651-653.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-43-00086.



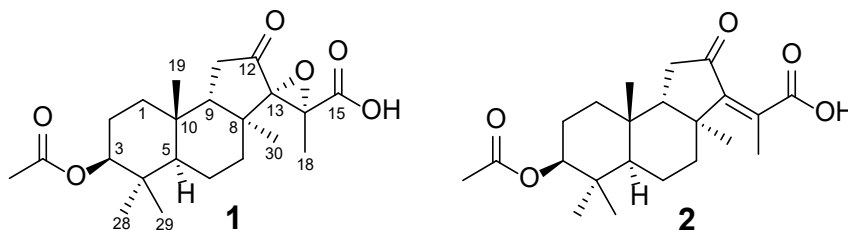
СТЕЛЛЕТТИНЫ W И X – НОВЫЕ *НОР*-ИЗОМАЛАБАРИКАНЫ ИЗ ВЬЕТНАМСКОЙ МОРСКОЙ ГУБКИ *RHABDASTRELLA GLOBOSTELLATA*

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

Тихоокеанский институт биоорганической химии им. Г.Б. Елякова ДВО РАН,
690022, Владивосток, проспект 100 лет Владивостоку, д. 159,
e-mail: kozhushnaia.ab@mail.ru

К изомалабарикановым тритерпеноидам морских тропических губок относят C_{30} -терпеноиды с *транс-син-транс*-6,6,5-трициклической системой, сопряженной полиеновой системой в боковой цепи при C-13 и кето-группой при C-12.¹ По современным данным большинство изомалабарикан-содержащих губок принадлежат к виду *Rhabdastrella globostellata*.² Вьетнамские образцы *R. globostellata* известны как источники серии биологически активных изомалабарикановых метаболитов.¹

В изученном нами образце *R. globostellata*, собранном у побережья Вьетнама, ранее были найдены новые тритерпеноиды, *нор*-производные и первые 3-*O*-гликозиды изомалабариканового ряда.³ Продолжение исследования полярных метаболитов этой морской губки привело к выделению двух новых *нор*-изомалабарикановых кислот, названных стеллеттинами W (1) и X (2).



Строение соединений 1 и 2 установлено анализом данных ЯМР экспериментов и масс-спектров высокого разрешения, а также сравнением со структурами известных метаболитов. Стеллеттин W является первым изомалабарикановым производным с 13,14-эпоксидной группой.

Литература

1. Stonik, V.A., Kolesnikova, S.A. *Mar. Drugs*, 2021, **19**, 327.
2. Cárdenas P., Gamage J., Hettiarachchi C.M., Gunasekera S. *Mar. Drugs*, 2022, **20**, 190.
3. Kozhushnaya, A.B., Kolesnikova, S.A., Yurchenko, E.A., Lyakhova, E.G., Menshov, A.S., Kalinovsky, A.I., Popov, R.S., Dmitrenok, P.S., Ivanchina, N.V. *Mar. Drugs* 2023, **21**, 554.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-14-00040 с использованием оборудования Дальневосточного центра структурных молекулярных исследований (ЯМР- и масс-спектрометрии) (ЦСМИ ТИБОХ ДВО РАН).

ТОКСИКОЛОГИЧЕСКИЙ ЛАНДШАФТ РЕАКЦИИ БАХВАЛЬДА-ХАРТВИГА

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

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, 47,
e-mail: a.kolesnikov@ioc.ac.ru

Недавно мы разработали быстрый метод оценки безопасности химических процессов для окружающей среды и человека с использованием биофильей химических реакций.¹ Биофильей позволяют оценить общую цитотоксичность реакции при помощи значений полумаксимальных цитотоксических концентраций (CC_{50}) её компонентов. Метод был успешно применен для реакций Сузуки, Фриделя-Крафтса, Мизороки-Хека и Соногаширы.²⁻³

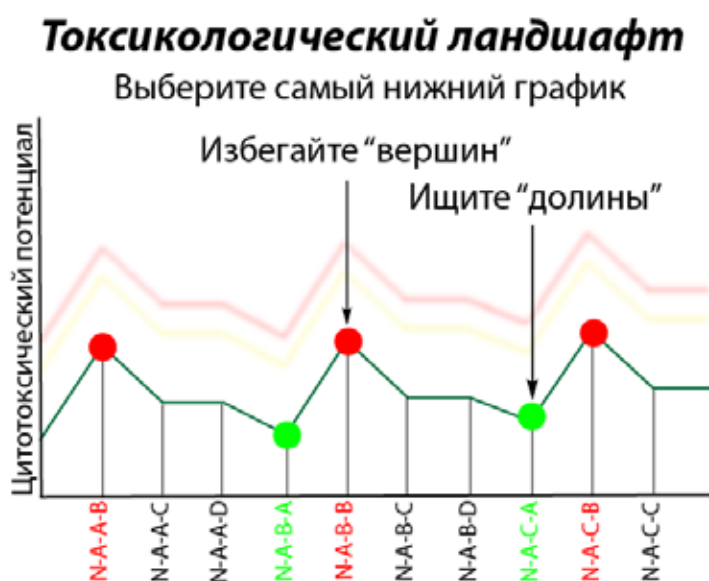


Рисунок 1. Интерпретация токсикологического ландшафта реакции.

В данной работе мы рассматриваем 864 способа получения 4-(п-толил)-морфолина и дифениламина с помощью реакции каталитического кросс-сочетания Бахвальда-Хартвига. Ввиду большого числа возможных путей синтеза анализ этих реакций с помощью биофильей затруднен. Для решения этой проблемы мы предлагаем использовать токсикологический ландшафт химической реакции (см. **Рис. 1**).

Литература

1. Egorova K., Galushko A., Ananikov V., *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2020, **59**, 22296.
2. Egorova K., Galushko A., Dzhemileva L., D'yakonov V., Ananikov V. *Green Chem.*, 2021, **23**, 6373.
3. Egorova K., Kolesnikov A., Posvyatenko A., Galushko A., Shaydullin R., Ananikov V. *Green Chem.*, 2024, **26**, 2825.



РЕАКЦИИ 3-АЛКИЛ(АРИЛ)ЗАМЕЩЕННЫХ АЛЮМИНАЦИКЛОПЕНТАНОВ С ЛАКТОНАМИ

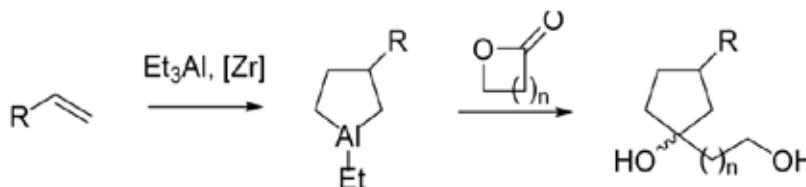
Конкин П.А., Джемилев У.М., Дьяконов В.А.

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 47,
e-mail: DyakonovVA@ioc.ac.ru*

Циклопентанолы и их производные являются промежуточными продуктами в синтезе душистых веществ для парфюмерной промышленности, а также широкого спектра биологически активных и природных соединений.

Ранее нами было показано, что алюминачиклопентаны, получаемые *in situ* реакцией Zr-катализируемого циклоалюминирования непредельных соединений, вступают в реакцию со сложными эфирами карбоновых кислот с образованием циклопентанолов с высокими выходами.¹ Данная реакция была использована как в синтезе 3-алкил(арил)замещенных циклопентанолов и циклопентанолов спирановой структуры, так и для направленной функционализации стероидов.^{2,3}

В развитие указанных выше исследований нами обнаружено, что 3-алкил(арил)замещенные алюминачиклопентаны вступают в реакцию с лактонами с образованием 3-алкил(арил)замещенных ω -гидроксиалкилциклопентан-1-олов с высокими выходами.



Показано, что синтезированные ω -гидроксиалкилциклопентан-1-олы могут быть трансформированы в кислород-содержащие спираны и спиролактоны, а также выступать в качестве ключевых синтонов при получении природных соединений.

Литература

1. Джемилев У.М., Ибрагимов А.Г., Хафизова Л.О., Гилязов Р.Р., Дьяконов В.А. *Изв. АН. Сер. Хим.*, 2004, **53**, 130.
2. D'yakonov V.A., Finkelshtein E.Sh., Ibragimov A.G. *Tetrahedron Lett.*, 2007, **48**, 8583.
3. D'yakonov V.A., Tuktarova R.A., Islamov I.I., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M. *Steroids*, 2016, **108**, 77.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 22-13-00160.

АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ БЕЗОПАСНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГАЗООБРАЗНЫХ РЕАГЕНТОВ

**Корабельникова В.А.^а, Гырдымова Ю.В.^б, Гордеев Е.Г.^а,
Потороченко А.Н.^б, Родыгин К.С.^б, Анаников В.П.^а**

^аИнститут органической химии им. Н. Д. Зелинского
Российской академии наук, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47
e-mail: korabelnikova@ioc.ac.ru

^бСанкт-Петербургский государственный университет,
199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9

Работа с газообразными реагентами под давлением требует использования специального оборудования и соблюдения особых мер безопасности в лаборатории, так как стандартное стеклянное оборудование не может обеспечить достаточной взрывобезопасности в таких процессах. Для уменьшения рисков при работе с газами в данной работе была изучена возможность применения аддитивного метода наплавления термопластичных материалов (FFF – Fused Filament Fabrication) для изготовления более безопасных химических реакторов различной конструкции, оснащённых интегрированными разрывными мембранами и внешними защитными модулями. Предложенные конструктивные решения могут быть легко адаптированы к различным условиям органического синтеза.

Эффективность и безопасность компактных реакторов, изготовленных методом FFF, продемонстрирована в органическом синтезе с использованием различных газов, включая ацетилен, углекислый газ и водород, например, в реакциях винилирования (Схема 1а, б) и азид-алкинового циклоприсоединения (Схема 1с).¹

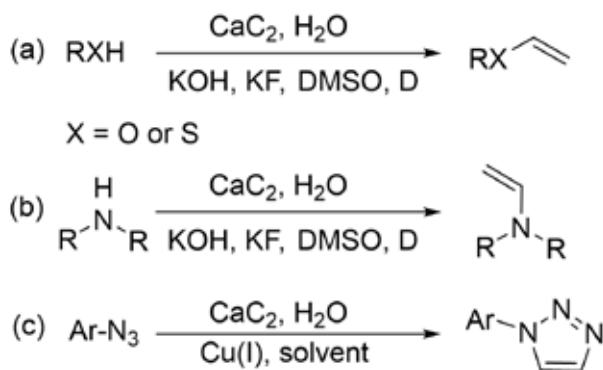


Схема 1. (а, б) Винилирование S-, O- и N-нуклеофилов; (с) синтез арил-1,2,3-триазолов.

Литература

1. Korabelnikova V.A., Gyrdaymova Y.V., Gordeev E.G., Potorochenko A.N., Rodygin K.S., Ananikov V.P., *React. Chem. Eng.*, 2024, Advance Article.



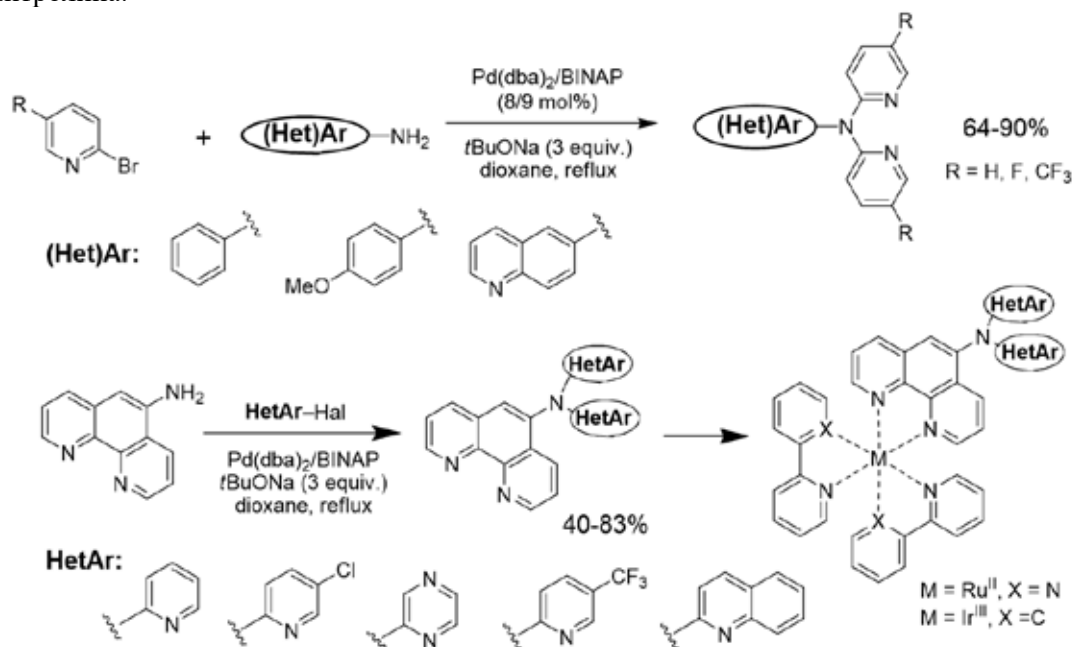
ЛИГАНДЫ НА ОСНОВЕ 2,2'-ДИПИРИДИЛАМИНА ДЛЯ МЕТАЛЛОФОТОРЕДОКС КАТАЛИЗА

Коринский Н.А., Абель А.С., Ионова В.А., Аверин А.Д., Белецкая И.П.

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет,
119991, Россия, Москва, Ленинские горы 1с3;
e-mail: nikolai.korinskii@chemistry.msu.ru.

2,2'-Дипиридиламин (дра) и его производные представляют интерес в качестве перспективных лигандов для применения в металлокомплексном катализе. Предполагается, что введение функциональных групп с различными электронными эффектами в различные положения обеспечить возможность настройки свойств лигандов и каталитической активности их комплексов.

В данной работе путём *N,N*-диарилирования ароматических аминов 2-галогенпиридинами (реакция Бухвальда-Хартвига) осуществлен синтез серии лигандов дра с различными заместителями. Данный подход использован для получения дитопных *N,N*-гетероарил-5-амино-1,10-фенантролинов с помощью диарилирования 5-амино-1,10-фенантролина.



На основе полученных лигандов синтезирована серия фотоактивных комплексов рутения(II) и иридия(III), содержащих дополнительный хелатирующий блок. Полученные лиганды и комплексы будут исследованы в качестве компонентов фотокаталитических систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 24-73-00111).

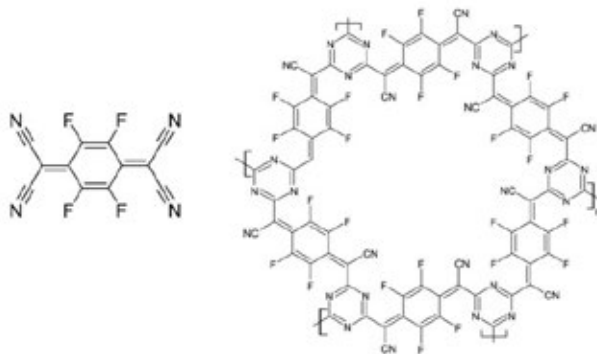
ПРЕДСКАЗАНИЕ НАНОПОРИСТЫХ ДВУМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МОЛЕКУЛЫ F4-TCNQ

Коровина А.В., Квашнин Д.Г.

*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук,
г. Москва, Россия,
e-mail: KorovinaNastya99@gmail.com*

В последние десятилетия активно развивается область микропористых материалов, служащих для разделения и хранения газов, гетерогенного катализа и др. Так, в 2008 году появилось первое сообщение об успешном синтезе органического каркаса на основе триамина¹, что дало больше возможностей для изучения этого класса материалов. Каркасы на основе триамина (CFT), благодаря возможности настройки размера пор и однородности их распределения в материале, стали ключевыми элементами для создания микропористых органических материалов наряду с металлоорганическими каркасами и полимерными материалами.

В данной работе с помощью теории функционала электронной плотности (DFT) исследованы возможные пути получения мономолекулярного (двумерного) слоя, состоящего из молекул F4-TCNQ. С помощью DFT и метода молекулярной динамики была оценена температурная стабильность полученных слоев, рассчитаны электронные и механические свойства. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования молекул F4-TCNQ для получения новых стабильных двумерных материалов.



Литература

1. Kuhn, P., Antonietti, M., & Thomas, A. (2008). *Angewandte Chemie International Edition*, 47(18), 3450-3453.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ЦИМАНТРЕНКАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ РЗМ С ФЕРРОЦЕНФОСФИНОКСИДНЫМ ЛИГАНДОМ В ПРОЦЕССАХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

Коротеев П.С.,^а Илюхин А.Б.,^а Ефимов Н.Н.,^а Павловская М.В.,^б Гришин Д.Ф.^б

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
119991, г. Москва, Ленинский проспект, 31,
e-mail: pskoroteev@list.ru

^бНижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского,
603950, г. Нижний Новгород, проспект Гагарина, 23/5

Производные цимантрена ($\text{CymH} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$) могут служить катализаторами полимеризации [1]. В то же время, карбоксилатные комплексы лантаноидов способны влиять на стереорегулярность этого процесса. Нами было показано, что комплекс $[\text{Nd}_2(\text{CymCO}_2)_6(\text{DMSO})_4]$ является катализатором стереорегулярной полимеризации 2,3-диметил-1,3-бутадиена [2]. Получена серия новых $3d\text{-}3d'\text{-}4f$ -комплексов, $[\text{Ln}(\text{CymCO}_2)_2(\text{DppfO}_2)_2]\text{X} \cdot \text{Solv}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Ho}$ и Er ; $\text{X} = \text{Cl}^-$ или NO_3^- ; DppfO_2 – лиганд $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2$; Solv – сольватные молекулы; рис. 1, слева). Изучена активность комплексов с $\text{Ln} = \text{Nd}$ (1) и Ho (2) в процессах полимеризации метилметакрилата и стирола в присутствии $(\text{PhCOO})_2$, а также при УФ-световой либо термической активации в присутствии CCl_4 .

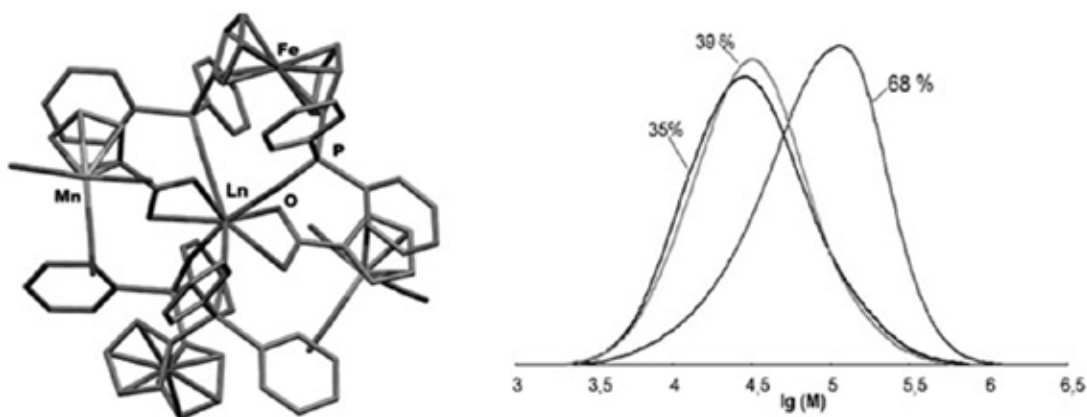


Рисунок 1. Структура катионов в соединениях $[\text{Ln}(\text{CymCO}_2)_2(\text{DppfO}_2)_2]\text{X}$ (слева) и кривые ММР образцов полистирола, полученных в присутствии 1 (0.05 мол.%) и CCl_4 (0.25 мол.%) при 110°C ; дана степень конверсии (% , справа).

Литература

1. Pavlovskaya M.V., Kolyakina E.V., Kotlova E. S. et al. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2011, **84**, 1813.
2. Koroteev P.S., Dobrokhotova Zh.V., Ilyukhin A.B. et al. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2012, **61**, 1069.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 22-73-10189.

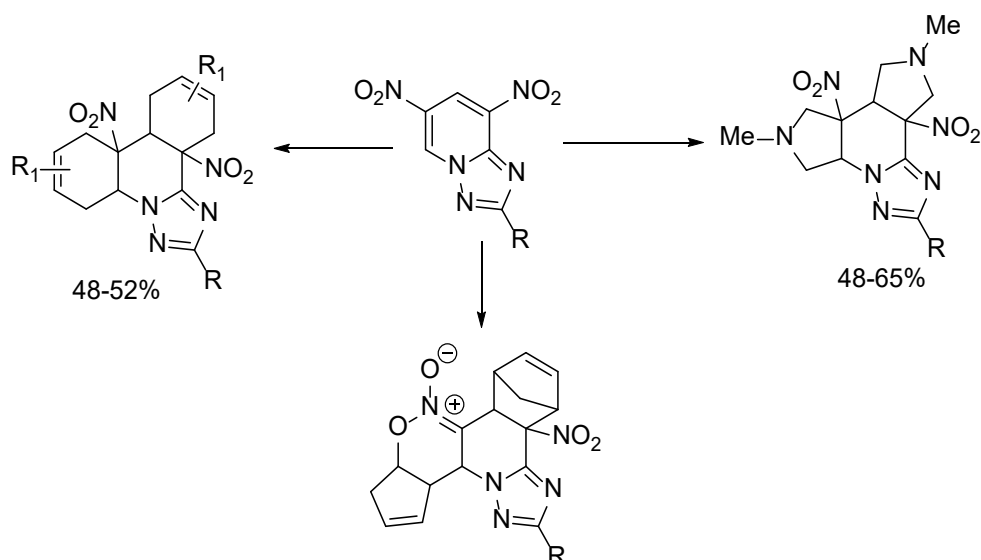
РЕАКЦИИ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ К 2-R-6,8-ДИНИТРО-[1,2,4]ТРИАЗОЛО[1,5-a]ПИРИДИНАМ

Кручинин А.А., Бастраков М.А., Старосотников А.М.

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук,
Российская Федерация, 119991, Москва, Ленинский просп., 47.
e-mail: kru4ini4ka@gmail.com*

Реакции циклоприсоединения являются одним из самых эффективных и современных инструментов в органической химии. С помощью этих реакций в одну стадию могут происходить образование от 1 до нескольких связей C-C/C-гетероатом. Это широко применяется в синтезе природных соединений, их производных и аналогов, а также фармакологических препаратов.¹⁻³

В настоящей работе изучены реакции [4+2]- и [3+2]циклоприсоединения в ряду 2R-6,8-динитро-[1,2,4]триазоло[1,5-a]пиридинов. Было обнаружено, что в реакциях с 1,3-диполями образуются аддукты двойного присоединения. В реакциях Дильса-Альдера в зависимости от природы диена могут образовываться аддукты как с прямыми, так и с обращёнными электронными требованиями. Все описанные реакции сопровождаются полной деароматизацией пиридинового цикла.



В результате работы синтезированы новые три- и тетрациклические производные 2R-6,8-динитро-[1,2,4]триазоло[1,5-a]пиридинов.

Литература

1. W. Carruthers, *Cycloaddition Reactions in Organic Synthesis*, Pergamon, Oxford, 1990
2. A. Padwa (Ed.), *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Wiley, New York, 1984.
3. A. Padwa, W. H. Pearson, *Synthetic Applications of 1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry Toward Heterocycles and Natural Products*, Wiley, New York, 2002.

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ПОЛИАЗОТНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ТЕТРАЗИНА

Кряж В.В.^{а,б} Ферштат Л.Л.^а

^аИнститут органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 47

^бНациональный Исследовательский университет «Высшая школа экономики», Россия
101000, Россия, г. Москва, улица Мясницкая, д. 20
e-mail: vvkryazh@ioc.ac.ru

Химия производных *s*-тетразина по-прежнему остается сравнительно мало изученной областью органической химии несмотря на то, что данный гетероциклический фрагмент является весьма важным для получения практически значимых веществ. Среди актуальных направлений использования производных *s*-тетразина можно выделить фотоактивные элементы, биологические маркеры, фармацевтические препараты и энергоемкие материалы. Разработка новых молекулярных систем, содержащих центральное ядро *s*-тетразина, является одной из релевантных задач синтетической органической химии.

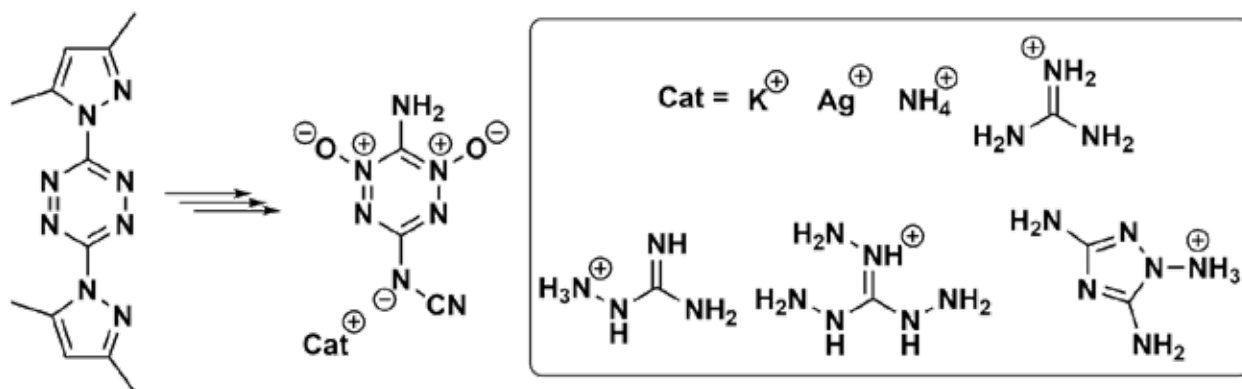


Схема 1. Общая схема получения ионных солей 3-цианамид-6-амино-1,2,4,5-тетразин-1,5-диоксида

В рамках данной работы нами был разработан подход к получению новых высокоэнергетических солевых структур на основе *s*-тетразина с различными катионами. На основе последовательных трансформаций доступного 3,6-бис(1,5-диметил-1Н-пиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразина нами были получены энергоемкие структуры, содержащие фрагмент 3-цианамид-6-амино-1,2,4,5-тетразин-1,5-диоксида в качестве анионной составляющей. Предлагаемый метод, в отличие от существующих, имеет небольшое количество стадий и отличается высокими конверсиями и выходами.

ПОЛУЧЕНИЕ МИЦЕЛЛЯРНЫХ ФОРМ ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ, НАГРУЖЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫМИ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА

Кубасов А.С.^а, Ермоленко Ю.В.^б, Голубев А.В.^а, Малкова К.В.^б,
Жижин К.Ю.^а, Кузнецов Н.Т.^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук,
119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31

e-mail: fobosax@mail.ru

^бРоссийский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
125047, г. Москва, Миусская пл., д.9

По данным Всемирной организации здравоохранения, распространенность онкологических заболеваний и, как следствие, смертность от них неуклонно растут. По ВОЗ, в 2019 году рак являлся первой или второй по значимости причиной смерти для пациентов в возрасте до 70 лет в 112 странах мира [1]. Разработка лекарств и методов лечения злокачественных опухолей – важная и до сих пор не решенная научная задача. Одной из перспективных методик лечения злокачественных опухолей является борнейтронозахватная терапия (БНЗТ) [2] – избирательное уничтожение клеток опухоли путем накопления в них стабильного изотопа бор-10 и последующего облучения эпитепловыми нейтронами.

В настоящей работе представлен метод получения мицеллярных форм гидрофобизированной гиалуроновой кислоты (ГК-С18), нагруженных имидазольными солями сульфониевых производных клозо-декаборатного аниона с алкильными экзо-полиэдрическими заместителями ВММ[B₁₀H₉SR₂] (ВММ – 1-бутил-3-метил имидазоль, R = C₄H₉, C₈H₁₇, C₁₂H₂₅, C₁₈H₃₇). Мицеллярные структуры ГК-С18/КДБ получали методом ультразвуковой гомогенизации с последующим упариванием растворителя до образования тонкой пленки (метод тонкой пленки).

Наибольшая загрузка производных клозо-декаборатного аниона была достигнута для мицелл ВММ[B₁₀H₉S(C₈H₁₇)₂]/ГК-С18 (87,4%) и ВММ[B₁₀H₉S(C₄H₉)₂]/ГК-С18 (77,1%). Данные мицеллярные структуры по результатам динамического светорассеяния имеют размер от 180 до 250 нм, мономодальное распределение по объёму и узкий диапазон полидисперсности (<0,2).

Литература

1. Sung H. et al., *CA Cancer J. Clin.*, 2021, **71**, 209.
2. Sauerwein W., Wittig A., Moss R., Nakagawa Y. (editors). *Neutron Capture Therapy: Principles and Applications*. – Springer, 2012. 553 p.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-73-00082



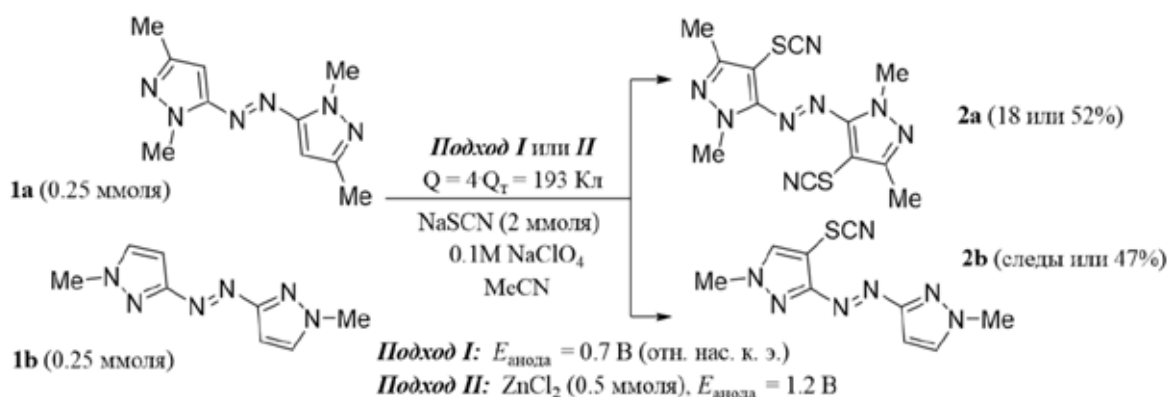
ЭЛЕКТРООКИСЛИТЕЛЬНОЕ ТИОЦИАНИРОВАНИЕ АЗОПИРАЗОЛОВ

Кудинова А.С.,^а Силинг Е.Д.,^а Сигачева В.Л.,^а Лялин Б.В.,^а Кокорекин В.А.^{а,б}

^а Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук,
Москва, 119991, Москва, Ленинский проспект 47,
e-mail: ana_kudinova@mail.ru

^б Сеченовский Университет, 119991, Москва, Трубецкая ул., 8, стр. 2

В развитие направлений по окислительному N-N-сочетанию азо(гет)аренов¹ и электросинтезу тиоцианато-производных пиразола² было впервые реализовано тиоцианирование азопиразолов с участием электрогенерированного дитиокарбоната, (SCN)₂, в отсутствие и в присутствии хлорида цинка как электрофильного катализатора (Подходы I и II).



Полученные соединения показали достаточно выраженную (сопоставимую с флуконазолом) активность в отношении грибов (*C. albicans*, *A. niger*) и менее выраженную в отношении бактерий (*S. aureus*, *E. coli*).

Соединение	Минимальная подавляющая концентрация (МПК, мкг/мл ⁻¹)			
	Грибы		Бактерии	
	<i>C. albicans</i>	<i>A. niger</i>	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>
2a	8.0	32.0	125	125
2b	8.0	8.0	64	250
хлорамфеникол	>500	>500	4.0	1.0
флуконазол	8.0	125.0	>500	>500

Литература

1. B.V. Lyalin, V.L. Sigacheva, V.A. Kokorekin, V.A. Petrosyan, *Tetrahedron Lett.*, 2018, **59**, 2741.
2. B.V. Lyalin, V.L. Sigacheva, A.S. Kudinova, S.V. Neverov, V.A. Kokorekin, V.A. Petrosyan, *Molecules*, 2021, **26**, 4749.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №19-29-08027.

СВОЙСТВА ЭНЕРГОЕМКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ 1,6-ДИАЗАБИЦИКЛО[4.1.0]ГЕПТАНОВ

Кузнецов В.В., Хакимов Д.В., Самигуллина А.И., Дмитренко А.С.

*Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, Российская Федерация,
119991, Москва, Ленинский проспект, 47
e-mail: 7933765@mail.ru*

Недавно нами был синтезирован и охарактеризован ряд производных соединений на основе 1,5-диазабициклогексанов¹ и 1,6-диазабициклогептанов². Данные соединения являются важными с практической точки зрения блоками для построения энергоемких материалов, так как обладают уникальными характеристиками (высокими энтальпиями образования и температурами плавления).

Показано, что 1,6-диазабициклогептаны обладают низшей теплотой сгорания на уровне 40 МДж/кг, а гипотетические, построенные на основе данных каркасов нафтеновые структуры, имеют данную величину до 43 МДж/кг.

Проведен комплекс расчетов по выявлению альтернативных полиморфных модификаций кристаллических структур диазабициклогексанов и диазабициклогептанов с определением плотностных и энергетических характеристик.

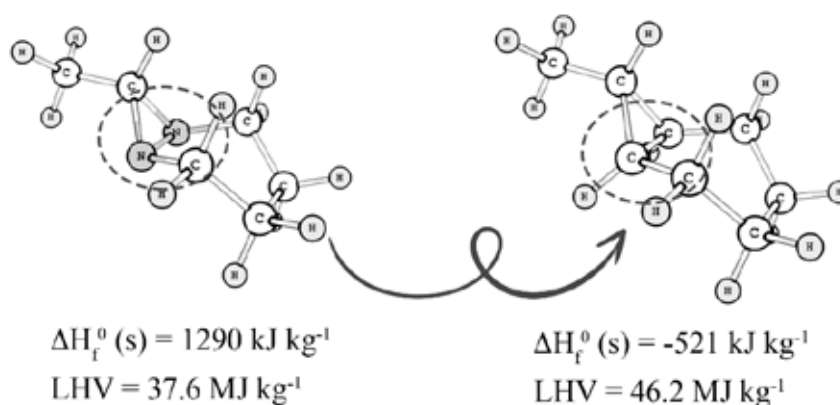


Рисунок 1. Термохимические параметры при переходе к углеводородной структуре.

Литература

1. Kuznetsov V.V., Khakimov D.V., Dmitrenok A.S., Goloveshkin A.S., *Journal of Molecular Structure*, 2022, **1269**, 133856.
2. Kuznetsov V.V., Khakimov D.V., Samigullina A.I., Dmitrenok A.S., *Chemical Physics*, 2024, **579**, 112187.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 1-[(АДАМАНТАН-1-ИЛ)КАРБОНИЛ]-3-(ГАЛОГЕНАРИЛ)-СЕЛЕНОМОЧЕВИН

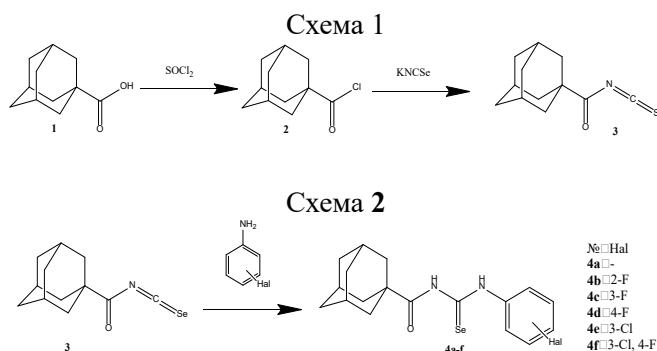
Кузнецов Я.П., Питушкин Д.А., Бутов Г.М.

ФГБОУ ВО «Волжский политехнический институт» (филиал) ВолгГТУ,
Россия, 404121 Волжский, ул. Энгельса, 42а
e-mail: yroner@mail.ru

В литературе отмечается, что карбонилсодержащие селеномочевинны *in vitro* проявили антимикробную активность [1]. Кроме того, молекулярный докинг в отношении UDP-N-ацетиленол-пирувоилглюкозаминредуктазы (MurB (PDB ID: 1MBV) – флавопротеин), показал, что карбонилсодержащие селеномочевинны проявляют наибольшую расчетную ингибирующую активность в отношении 1MBV. Селеномочевинны проявляют также антиоксидантную и антирадикальную активность при окислительном стрессе. Таким образом, синтез 1,3-дизамещённых карбонилсодержащих селеномочевин представляет несомненный научный и практический интерес.

В этой связи, используя уникальность адамантанового заместителя, как высоколипофильной группы, были осуществлены структурные изменения в молекулах ингибиторов: введение оксо-группы; введение галогенсодержащих фенильных групп.

Синтез 1-[(адамантан-1-ил)карбонил]-3-(галогенарил)-селеномочевин **4a-f** осуществлялся путём взаимодействия галогенанилинов с адамантилкарбонилизоселеноцианатом **3**, который в свою очередь получен реакцией хлорангидрида адамантилкарбоновой кислоты **1a** с селеноцианатом калия (схема 1).



Синтез (адамантан-1-ил)карбонилселеномочевин **4a-f** группами осуществляли по реакции адамантан-1-илкарбонилизоселеноцианата **3** с галогенанилинами в диэтиловом эфире при комнатной температуре в течение 12-16 ч (схема 2). Выходы карбонилтиомочевин **4a-f** составили 37-59%. Структуры соединений **4a-g** были подтверждены с помощью ^1H -, ^{13}C ЯМР- спектроскопией и хромато-масс-спектрометрией.

Расчётный коэффициент липофильности серии селеномочевин **4a-f** в среднем на 0,75 единиц меньше, чем у серии аналогичных тиомочевин, что связано с вкладом селено-уреидной группы в общую липофильность мочевины.

Литература

1. Moideen M., Ramaiah K., Rakesh G., Anandaram S. Phosp. Sulf. Silic. Relat. Elem. 2019, 195, 1-7 doi 10.1080/10426507.2019.1699924

Работа выполнена при финансовой поддержке конкурса на лучшие проекты фундаментальных и прикладных научных исследований, выполняемых молодыми учеными ВолгГТУ, от прикладных научных исследований в области образования на 2022 г. в рамках научного проекта № 06/108-22 (рег. № НИОКТР 122090500033-3).

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕЗАМЕЩЕННОГО ДИГИДРО[1,2,3]ТРИАЗОЛО[4,5-*d*][1,2,3]ТРИАЗОЛА

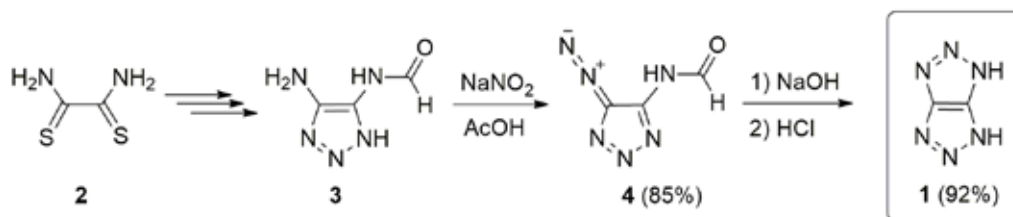
Кузнецова А.Н.,^{а,б} Аникин О.В.,^а Кленов М.С.,^а Леонов Н.Е.,^а
Чураков А.М.,^а Тартаковский В.А.^а

^а Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 47

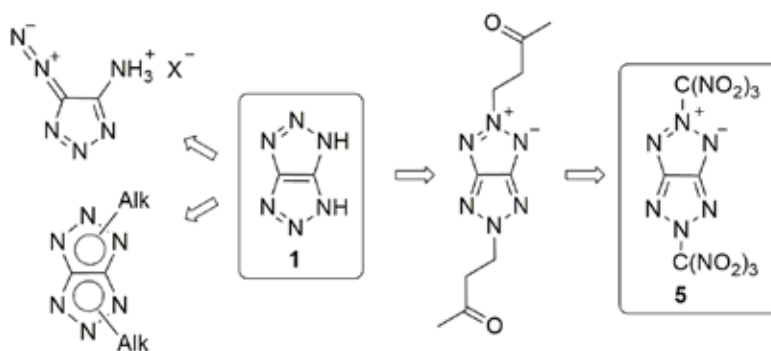
^б Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3
e-mail: abletodoagatha@gmail.com

Создание новых энергоёмких соединений на основе малоизученных полиазотных гетероциклических систем является одним из перспективных направлений в химии высокоэнергетических веществ. Примером такой системы является дигидро[1,2,3]триазоло[4,5-*d*][1,2,3]триазол (**1**). Ранее был получен ряд производных триазолотриазола **1** с алкильными и арильными заместителями, однако эти соединения практически не исследованы.

В настоящей работе создан эффективный и легко масштабируемый метод синтеза неизвестного ранее незамещенного триазолотриазола (**1**) из аминотриазола **3**. Последний доступен из дитиооксамида **2** в 3 стадии по известному методу. Нитрозирование аминотриазола **3** приводит к диазосоединению **4**, последующая циклизация которого даёт вещество **1**.



Нами изучены реакции триазолотриазола **1** с кислотами, алкилирующими реагентами и акцепторами Михаэля. Это позволило разработать методы синтеза ряда новых энергоёмких веществ, в частности, 2,5-бис(тринитрометил)-[1,2,3]триазоло[4,5-*d*][1,2,3]триазола (**5**).



Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 22-13-00089.

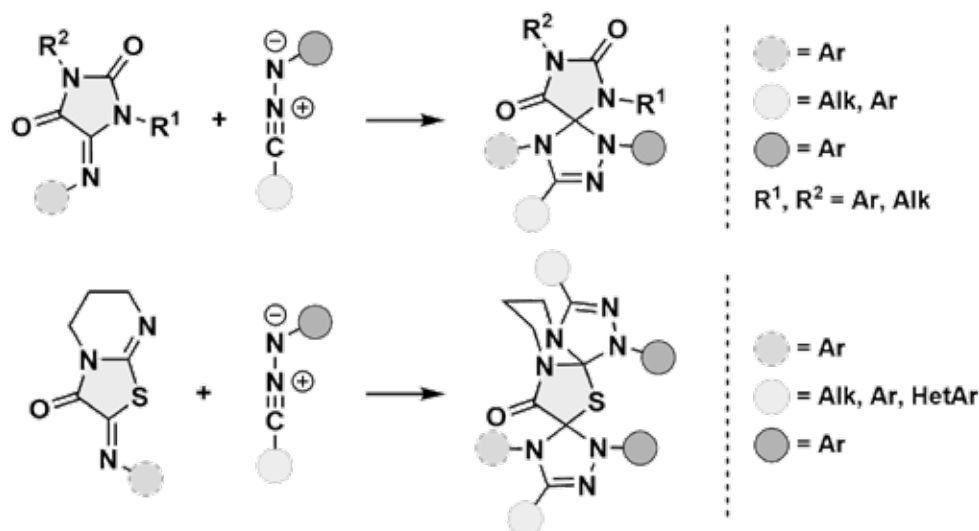


1,3-ДИПОЛЯРНОЕ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ НИТРИЛИМИНОВ К СВЯЗЯМ C=N ПРОИЗВОДНЫХ ИМИДАЗОЛОНА И ТИАЗОЛОНА

Кузнецова Ю.В., Кукушкин М.Е.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы, д. 1,
e-mail: kuznetsovajuliana@gmail.com

Широкий спектр биологических свойств производных 1,3-имидазолидина, 1,3-тиазолидина и других пятичленных гетероциклов привлекает внимание исследователей на протяжении последних десятилетий.¹ Ранее в лаборатории БАОС Химического факультета МГУ было показано, что введение спиросочленённых 5-членных гетероциклов в структуру гидантоинов, приводит к значительному увеличению биологической активности синтезируемых молекул.² Объектом исследования представляемой работы являются реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения нитрилиминов к производными имидазолон и тиазолон, содержащими экзоциклические двойные связи углерод-азот.³



Обнаружено, что во всех случаях реакции протекают региоселективно и приводят к образованию спиросочленённых соединений. В случае, когда диполярнофил содержит два фрагмента C=N, продукт циклоприсоединения представляет собой смесь диастереомеров.

Литература

1. В.Н.Чарушин и др., Успехи химии 2024, **93** (7).
2. D.E. Shybanov, M.E. Kukushkin, Y.S. Hrytseniuk, Y.K. Grishin, V.A. Roznyatovsky, V.A. Tafeenko, D.A. Skvortsov, N. V. Zyk, E.K. Beloglazkina *Int. J. Mol. Sci.* 2023, **24**, 5037.
3. J.V. Kuznetsova, V.T. Tkachenko, L.M. Petrovskaya, M.E. Filkina, D.E. Shybanov, Yu.K. Grishin, V.A. Roznyatovsky, V.A. Tafeenko, A.S. Pestretsova, V.A. Yakovleva, V.S. Pokrovsky, M.E. Kukushkin, E.K. Beloglazkina, *Int. J. Mol. Sci.* 2024, **25**, 18.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 24-23-00173.

КРЕМНИЙ-, АЗОТ-ДОПИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ В КАТАЛИЗЕ РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Кузьмин А.В., Шайнян Б.А.

Иркутский институт химии им А.Е. Фаворского Сибирского Отделения Российской Академии Наук, 664033, Иркутск, улица Фаворского, 1
e-mail: kuzmin@lin.irk.ru

Углеродные наноматериалы допированные гетероатомами (N, S, B, F и др.) являются перспективными катализаторами различных электрокаталитических процессов ввиду уникальных физических и химических свойств. В последнее время возрос интерес к кремнию в качестве допанта углеродных наноматериалов для ускорения реакции электровосстановления кислорода (РВК)¹, поскольку он является вторым по распространенности элементом в земной коре. В результате пиролиза углеродных нанотрубок (УН) в присутствии дихлорфталоцианина кремния получен композит с высокой каталитической активностью в РВК, E_{onset} и $E_{1/2}$ равны 0.98 и 0.86 В¹, соответственно. Механизм и термодинамика РВК на активных центрах (Si и $C^x=C^{x+1}$, где $x = 1, 3, 4$ и 5) изучены теоретически на примере модельных три- и тетракоординированных кремний-, азот-допированных (6,6)-кресельных одностенных УН методом UrevPBE0(C-PCM, Water)/Def2-TZVP, рис. 1а. Наиболее активным в РВК оказался винильный $C^1=C^2$ фрагмент $Si(O)-N_4/УН$ в результате отравления Si центра исходного $Si-N_4/УН$ (рис. 1б, в). Стадия образования O_2^* интермедиата Гриффита (O^*O^*) на нем является лимитирующей, а перенапряжение $\eta_{\text{теор.}}$ равно 0.31 В ($O^*HO^* + [H^+ + e^-] \rightarrow 2HO^*$) и согласуется с экспериментом.

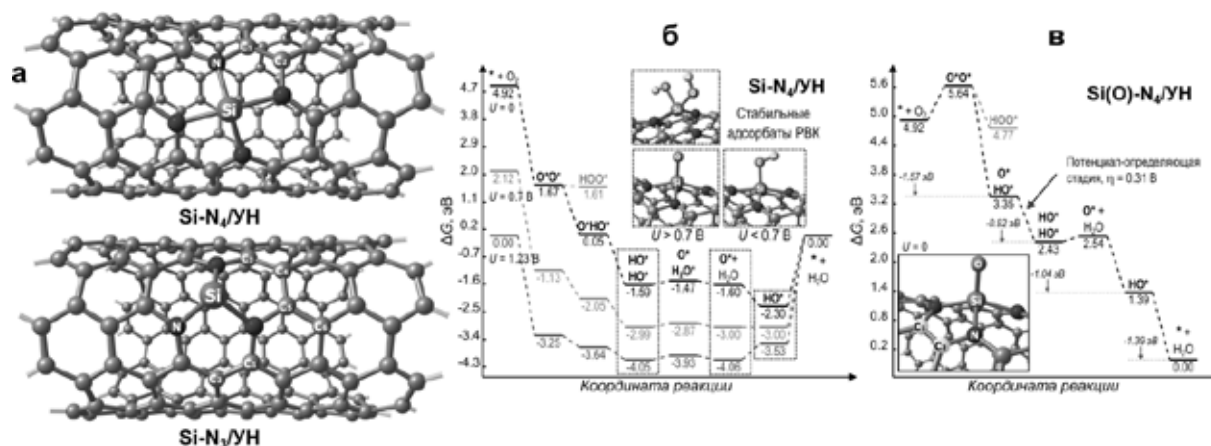


Рисунок 1. Модельные структуры кремний-, азот-допированных УН (а) и профили свободной энергии адсорбатов РВК на $Si-N_4/УН$ (б) и $Si(O)-N_4/УН$ (в)

Литература

1. Kaare K., Jantson M., Palgrave R., Tsujimoto M., Kuzmin A., Shainyan B., Kruusenberg I. *J. Electroanal. Chem.*, 2023, **950**, 117859.



ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ ЦИКЛОПРОПАНЫ С ДИАЛКОКСИФОСФОРНОЙ ГРУППОЙ В КАЧЕСТВЕ АКЦЕПТОРА: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Кулешов А.В.¹, Андреев И.А.², Ратманова Н.К.², Трушков И.В.^{1,2}

¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия

²Национальный медицинский исследовательский центр детской гематологии, онкологии и иммунологии имени Дмитрия Рогачева, Москва, Россия
e-mail: andrei.kuleshov.98@gmail.com

Донорно-акцепторные циклопропаны (ДАЦ) в последнее время привлекают к себе большое внимание, однако их практическое применение зависит от эффективности направленной постмодификации после стадии раскрытия трёхчленного цикла. Использование в качестве акцептора фосфонатной группы открывает принципиально новые возможности для постмодификации, основанной на реакции Хорнера-Уодсворта-Эммонса. Для получения таких ДАЦ мы разработали эффективную модификацию реакции Кнёвенагеля между альдегидами и триалкилфосфоноацетатам и провели циклопропанирование продуктов **2** по методу Кори-Чайковского. Синтезированные циклопропаны **3** превращали в 3-(диалкоксифосфорил)пирролидин-2-оны **5**, используя последовательность превращений, описанную ранее для соответствующих циклопропан-1,1-диэфиров.¹ Пирролидоны **5** вводили в реакцию Хорнера-Уодсворта-Эммонса с образованием 3-арилиденпирролидин-2-онов **6** (рис. 1), которые демонстрируют широкий спектр биологической активности и могут выступать в роли ноотропов, антидепрессантов, а также препаратов, способствующих снижению веса.

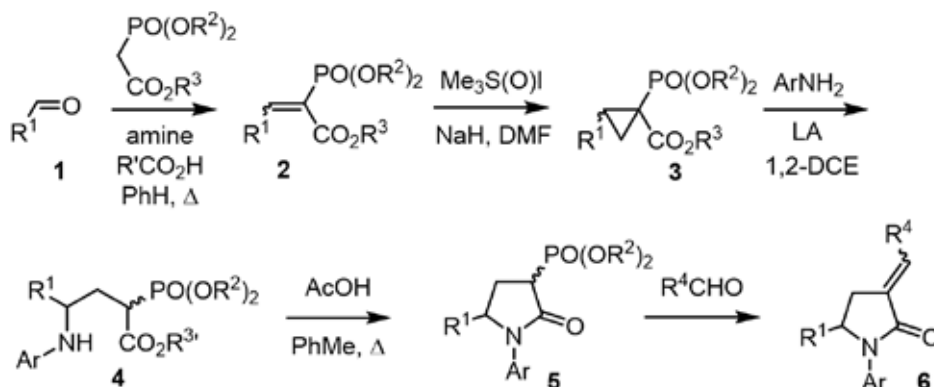


Рис. 1. Общая схема изученных превращений.

Список литературы

1. Boichenko, M. A.; Plodukhin, A. Yu.; Shorokhov, V. V.; Lebedev, D. S.; Filippova, A. V.; Zhokhov, S. S.; Tarasenko, E. A.; Rybakov, V. B.; Trushkov, I. V.; Ivanova, O. A. Synthesis of 1,5-Substituted Pyrrolidin-2-Ones from Donor-Acceptor Cyclopropanes and Anilines/Benzylamines. *Molecules* **2022**, 27 (23), 8468.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 24-13-00255.

НОВЫЕ ЭНЕРГОЕМКИЕ *N*-МЕТИЛНИТРАМИНО- И (МЕТОКСИ-*NNO*-АЗОКСИ)ФУРАЗАНЫ: СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ИЗОМЕРИИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

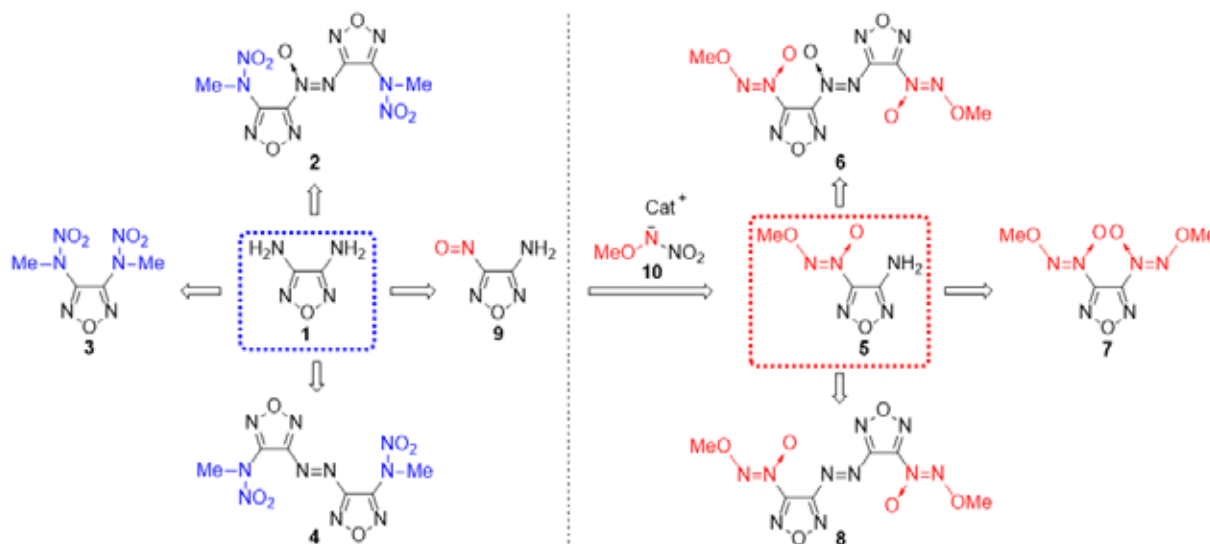
Куликов А.А., Леонов Н.Е., Кленов М.С.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 47
e-mail: andrey_00_kulikov@mail.ru

Сочетание азотсодержащих гетероциклов и малоизученных эксплозифорных заместителей является перспективной стратегией конструирования многофункциональных энергоёмких веществ. Примером такого заместителя является (метокси-*NNO*-азокси)группа $[N(O)=N-OMe]$. Последняя изомерна *N*-метилнитраминной группе $[N(NO_2)Me]$, которая находит широкое применение при создании высокоэнергетических соединений. В отличие от производных алифатического и ароматического ряда, гетероциклические соединения, содержащие эти изомерные эксплозифорные группы, до настоящего времени изучены недостаточно.

Настоящая работа посвящена созданию методов синтеза новых энергоёмких *N*-метилнитрамино- и (метокси-*NNO*-азокси)фуразанов и изучению влияния изомерии на их физико-химические свойства.

На основе доступного 3,4-диаминофуразана (**1**) нами созданы методы синтеза *N*-метилнитраминофуразанов **2–4**. Открыта новая реакция нитрозофуразана **9** с солями *O*-метил-*N*-нитрогидроксиламина **10**, которая является эффективным способом получения ключевого аминифуразана **5**. Трансформации аминогруппы в соединении **5** позволили получить ряд замещенных (метокси-*NNO*-азокси)фуразанов **6–8**. Для соединений **2–8** нами выявлен ряд корреляций “структура – свойство”.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 24-23-00598.



ПРЕВРАЩЕНИЕ 2-КАРБОКСАНИЛИДО-3-АРИЛХИНАЗОЛИН-4-ОНОВ В 3-АРИЛ-2-((АРИЛИМИНО)(ПИПЕРАЗИН-1-ИЛ)МЕТИЛ)ХИНАЗОЛИН-4-ОНЫ

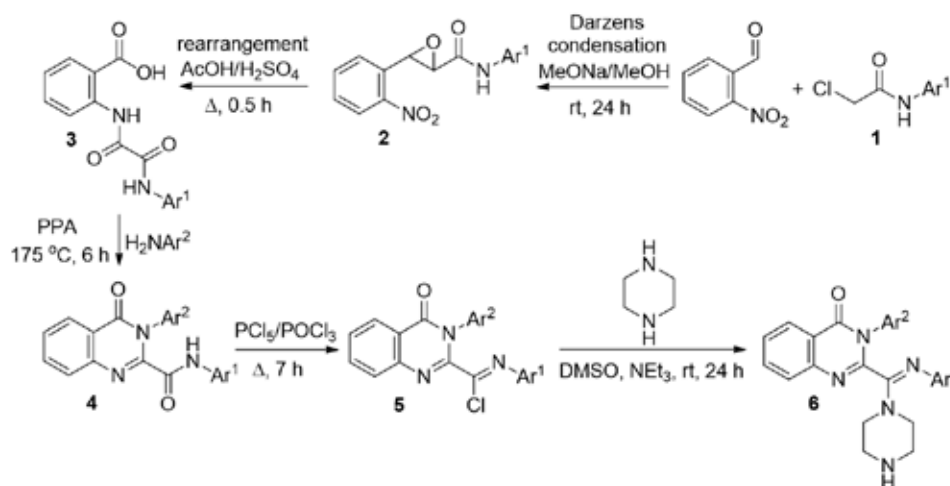
Кушатов Т.А.^{а,б} Мамедова В.Л.^б Тихомирова Н.А.^б Коршин Д.Э.^б Мамедов В.А.^{а,б}

^аКазанский национальный исследовательский технологический университет,
420015 Казань, К. Маркса 68,
e-mail: temur.kushatov@mail.ru

^бИнститут органической и физической химии имени А.Е.Арбузова ФИЦ Казанский научный центр
Российской академии наук, 420088 Казань, Акад. Арбузова 8

Хиназолин-4-оновые производные составляют основу многих действующих лекарственных препаратов и обладают широким терапевтическим потенциалом¹. Ранее нами был разработан удобный способ получения 2-карбоксанилидо-3-арилхиназолин-4-онов **4**, включающий в себя конденсацию Дарзана между α -хлорацетанилидами **1** и *орто*-нитробензальдегидом, неизвестную ранее перегруппировку 3-(2-нитрофенил)оксиран-2-карбоксанилидов **2** в *N*¹-(2-карбоксифенил)-*N*²-(арил)оксаламиды **3**, амидирование последних с одновременной внутримолекулярной циклоконденсацией². Хиназолины **4** показали высокую цитотоксическую активность по отношению к клеточной линии эпителиоидной карциномы шейки матки (*M-Hela*), при этом оказались нетоксичными (IC₅₀ > 100) по отношению к клеткам печени человека *Chang liver*².

Пиперазиновый фрагмент является полезным линкёром для биоактивных структур и входит в состав многих лекарственных препаратов³. В данной работе мы предлагаем метод введения пиперазинового фрагмента в **4** хлорированием карбоксанилидного фрагмента и амидированием образующихся хиназолин-4-онов **5** пиперазином с выделением 3-арил-2-((арилимино)(пиперазин-1-ил)метил)хиназолин-4-онов **6**.



Литература

1. Khan I., Ibrar A., Ahmed W., Saeed A. *Eur. J. Med. Chem.*, 2015, **90**, 124.
2. Mamedov V.A., Mamedova V.L., Voloshina A.D., Kushatov T.A., Syakaev V.V., Latypov Sh.K., Gubaidullin A.T., Korshin D.E., Buzyurova D.N., Rizvanov I.Kh., Synyashin O.G. *Tetrahedron Lett.*, 2019, **60**, 151205.
3. Sari S., Ünalán S., Yilmaz M. *Turk. J. Chem.*, 2019, **43**, 1656.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 24-13-00098.

ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИИ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФИТА

Гнатовская В.В.^а, Осколкова О.Н.^а, Куриленко Д.Т.^а, Хомутова Е.В.^а,
Выликов Е.А.^а, Глазунова Г.К.^{а,б}, Ларин А.А.^{а,в}

^а Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
«Институт физико-органической химии и углехимии им.Л.М.Литвиненко»,
283048, ДНР, г. Донецк, ул. Розы Люксембург, д.70,
e-mail: iposs.dn@yandex.ru

^б Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
«Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина»,
283048, ДНР, г. Донецк, ул. Розы Люксембург, д.72

^в Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук,
119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47

Гидрогели являются промежуточным продуктом получения аэрогелей, которые в свою очередь представляют собой потенциально возможные материалы для сорбции и хранения энергоемких веществ¹.

Оксид графита (ОГ) синтезировали по модифицированному методу Хаммерса². Для восстановления ОГ использовали тиомочевину (Тм), аскорбиновую кислоту (Ак) и этилендиамин (Эда). Наибольшей стабильностью к расслоению обладали гидрогели, полученные в результате восстановления ОГ (ВОГ) Ак и Тм. Однако полного восстановления не наблюдалось ни в одном из восстановителей. О чем свидетельствуют характеристические полосы колебания алоксигрупп (1046 см^{-1}) и гидрокисильных групп (1400 см^{-1}). Согласно результатам ПЭМ все образцы ВОГ в отличие от ОГ имеют на поверхностях слоев лакуны – потенциально возможных мест сорбции энергоемких веществ.

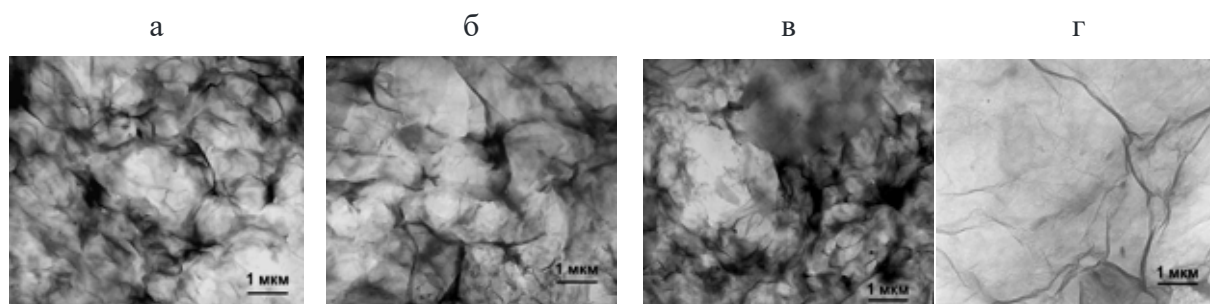


Рисунок 1. ПЭМ-изображения ВОГ Ак(а), Тм (б), Эда (в) и ОГ (г)

Литература

1. Mahmood R.Sh., Hussain D.H. *Indonesian Journal of Chemistry*, 2024, **24** (3), 921 – 938. DOI: 10.22146/ijc.89639
2. Алемасова Н.В., Сухова С.Р., Кравченко В.В., Зозуля М.А., Прокофьева Л.А., Бурховецкий В.В., Савоськин М.В. Физикохимические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2020. **12**. 765–774. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.765

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, бюджетная тема «Создание нового поколения нанесенных функциональных материалов, FRES- 2024-0002».



ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ УГЛЕРОДНЫХ ЭНЕРГОЕМКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА

Ларин А.А.,^{а,б} Дегтярев Д.Д.,^а Чаплыгин Д.А.,^а Гнатовская В.В.,^б Хомутова Е.В.^б

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 47,
e-mail: al_larin@ioc.ac.ru

^бФедеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко,
283048, Донецк, ул. Розы Люксембург, 70

Углеродный материал является важной добавкой в энергетические материалы. Графен - это монослойный углеродный материал, в котором атомы углерода расположены в виде двумерной сотовидной структуры и который обладает особыми оптическими, электрическими и механическими свойствами. В последнее время большое внимание уделяется применению композитов на основе графена и, в частности, использованию оксида графена в энергоемких материалах^{1,2}.

В данной работе обсуждается влияние этих материалов на термическую стабильность, чувствительность, механические свойства, воспламенение и сгорание энергоемких материалов. Эти исследования показывают, что материалы на основе оксида графена обладают отличными эксплуатационными характеристиками и могут стать многообещающими кандидатами на получение энергоемких материалов².

Литература

1. Yan Q., Cohen A., Petrutik N., Shlomovich A., Burstein L., Pang S., Gozin M. *J. Mater. Chem. A*, **2016**, 4, 9941.
2. Wang S., An, C., Wang, J., Ye B. *Nanoscale Res Lett*, **2018**, 13, 85

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, бюджетная тема «Создание нового поколения нанесенных функциональных материалов, FRES- 2024-0002».



РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ НАНЕСЕННЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ С НИЗКОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬЮ

Ларин А.А.,^{а,б} Кудряшев Т.А.,^а Шуваев А.Д.,^а Бугорская Д.И.^б

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 47,
e-mail: al_larin@ioc.ac.ru

^бФедеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко,
283048, Донецк, ул. Розы Люксембург, 70

В ходе этого исследования была разработана и охарактеризована группа новых энергоемких координационных углеродных материалов на основе оксида графена. Оксид графена был сначала функционализирован с помощью богатых азотом энергоемких лигандов, таких как гетероциклические ядра, а затем полученный образец был скоординирован с ионами металлов для получения энергетических систем с высокой термостабильностью и пониженной чувствительностью к механическим воздействиям (например, к трению и ударам)

Данная характеристика является наиболее важным показателем оценки риска, поскольку является наиболее распространенным фактором воздействия при получении, транспортировке и использовании энергоемких материалов¹.

Литература

1. Xiao L. Q, Zhao Y., Fu X. L., Xie W. X., Fan X. Z. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **2023**. 2478, 032010.

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, бюджетная тема «Создание нового поколения нанесенных функциональных материалов, FRES- 2024-0002».

ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ АЛКЕНЫ И ЦИКЛОПРОПАНЫ В СИНТЕЗЕ ПРОИЗВОДНЫХ ИЗОИНДОЛИНА

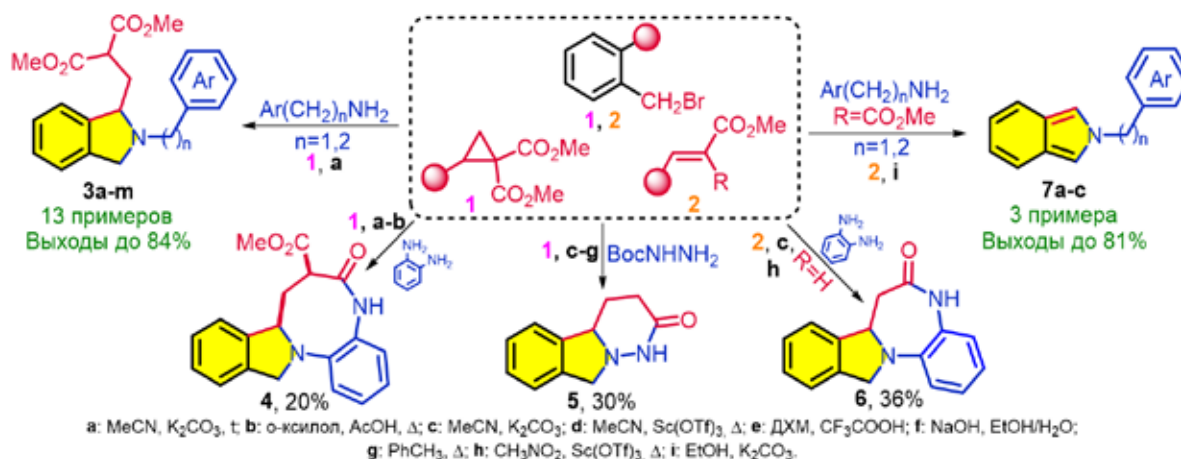
Лебедев Д.С.,^{а,в} Шорохов В.В.,^{а,б} Трушков И.В.,^б Иванова О.А.^{а,б}

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет,
119991, Москва, Ленинские горы, 1-3

^бИнститут органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект, 47

^сНациональный исследовательский университет «Высшая школа экономики»
e-mail: 1733192@bk.ru

Донорно-акцепторные циклопропаны (ДАЦ) и α,β -непредельные соединения, содержащие бромметильный фрагмент в орто-положении ароматического заместителя являются легкодоступными полифункциональными соединениями, обладающими несколькими электрофильными центрами. Эти строительные блоки обладают широкими возможностями для дальнейшего взаимодействия с моно- и полинуклеофильными регентами, являясь перспективными субстратами для дивергентного синтеза гетероциклических соединений¹⁻². В данной работе было показано, что взаимодействие орто-бромметиларилзамещенных ДАЦ **1** и α,β -непредельных орто-бромметиларилзамещенных соединений **2** с различными нуклеофилами, содержащими амино-группу, открывает пути к синтезу различных классов соединений, содержащих изоиндолиновый фрагмент: 1,2-дизамещенных изоиндолинов **3a-m**³, тетрагидропиридазиноизоиндолонов **5**, тетрациклических тетрагидробензо[2,3][1,4]-диазоцино[8,1-a]изоиндолонов **4** и дигидро-5Н-бензо[2,3][1,4]дiazеино[7,1-a]изоиндолонов **6**, а также изоиндолов **7a-c**.



Литература

1. Carson C.A., Kerr M.A. *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 3051.
2. Li L., Chen Z., Zhang X., Jia Y. *Chem. Rev.*, 2018, **118**, 3752.
3. Shorokhov V.V., Lebedev D.S., Boichenko M.A., Zhokhov S.S., Trushkov I.V., Ivanova O.A. *Chem. Heterocycl. Comp.*, 2023, **59**, 54.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 21-73-20095).

Работа выполнена при поддержке ЦАРС в рамках Конкурса «Научная инициатива».

АЛГОРИТМ ПОИСКА ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ С УЧЁТОМ ХИМИЧЕСКОЙ ИНТУИЦИИ

Лущеев С.И., Кривошапов Н.В., Медведев М.Г.

Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН
г. Москва, Ленинский проспект, 47

Квантовохимический расчет кинетики химической реакции невозможен без моделирования её переходного состояния (ПС), в частности, оптимизации его геометрии. Существующие алгоритмы поиска ПС¹ решают задачу, не учитывая природу реакции (разрывающиеся и образующиеся связи), поэтому требуется много опыта и времени, чтобы вручную направить оптимизацию в сторону искомой геометрии.

В данной работе предложен и реализован метод оптимизации ПС, который использует дополнительную информацию о его химической природе, то есть задействованных связях и направлениях движения (разрыв/образование).² Направление шага оптимизации рассчитывается из вектора сил и эмпирического направления движения от реагентов к продуктам (Рисунок 1). Тестирование на разнообразных реакциях показало, что этот метод позволяет систематически находить целевые ПС.

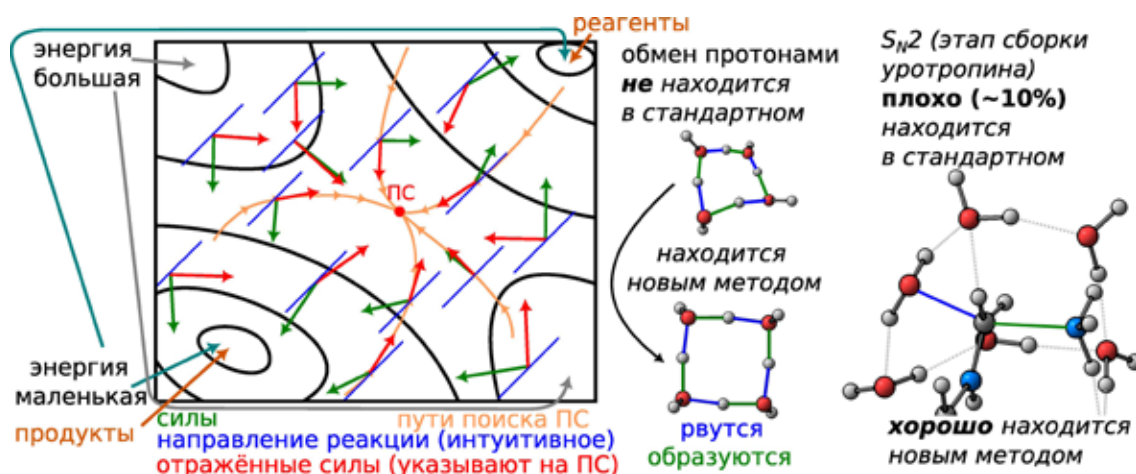


Рисунок 1. Карта поверхности энергии и примеры реакций

Предложенный метод успешно локализует ряд ПС, на которых стандартные методы из Gaussian и ORCA не сходятся. Отдельным достоинством нового метода является отсутствие необходимости в вычислительно затратном расчете Гессiana, который требуется стандартным алгоритмам.

Литература

1. H. B. Schlegel, "Optimization of Equilibrium Geometries and Transition Structures," *J. Comp. Chem.*, **3** (1982) 214-18. DOI: 10.1002/jcc.540030212
2. https://github.com/ER-Elivian/ts_search

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ШЕСТИЧЛЕННЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ НИТРОНАТОВ С ЦИКЛООКТИНОМ. ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ АЗИРИДИНОВ МЕТОДОМ ПЕРЕГРУППИРОВКИ БАЛДВИНА

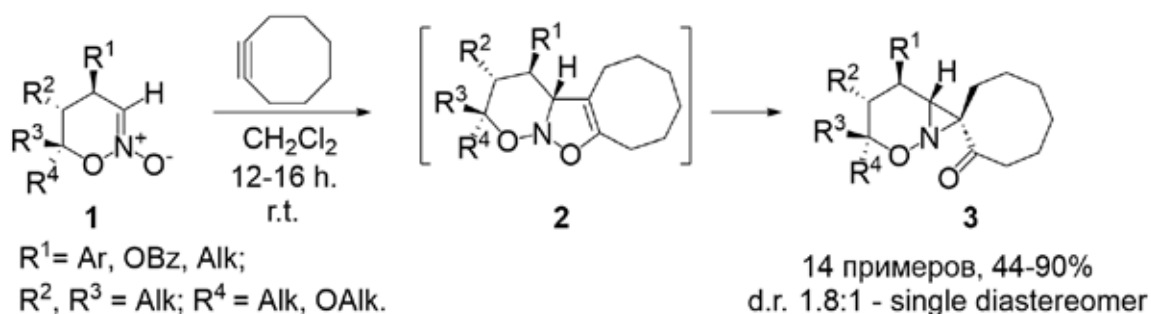
Максакова П.И.,^{а,б} Лукоянов А.А.,^а Таболин А.А.,^а Сухоруков А. Ю.^а

^аИОХ им. Н. Д. Зелинского РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект 47,
e-mail: pmaksakova0706@gmail.com

^бРХТУ им. Д. И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь 9

Реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения нитронов к алкинам, приводящая к 4-изоксазолинам, с последующей перегруппировкой в 2-ацилазиридины (перегруппировка Балдвина), изучена хорошо^{1,2}, однако для родственных нитронов соединений – нитронатов, такое превращение практически не изучено.

В данной работе мы исследовали взаимодействие напряжённого алкина, циклооктина, с такими субстратами, как 1,2-оксазин-N-оксиды (циклические шестичленные нитронаты **1**). Оказалось, что, в отличие от классического [3+2]-циклоприсоединения других стабильных N-оксидов, данная реакция идёт без нагревания, в мягких условиях. В результате была получена серия спироочлененных ацилазиридинов **3** с хорошими и высокими выходами до 90%.



Необходимо отметить, что, в отличие от реакции с нитронами, в реакции с нитронатами интермедиат **2** не выделяется, а сразу образуется продукт перегруппировки. В ходе реакции образуется два новых стереоцентра, при этом наблюдается высокая диастереоселективность. Таким образом, продукты **3** могут содержать до 5 стереоцентров с заданной конфигурацией, что позволяет использовать данный метод синтеза для стереохимически сложных структур.

Строение и стереохимия спироазиридинов **3** подтверждены методами ЯМР, масс-спектрометрией, а для некоторых продуктов дополнительно получены данные рентгеноструктурного анализа.

Литература

1. Tangara S., Kanazawa A., Py S. Eur. J. Org. Chem. 2017, 43, 6357.
2. Chakraborty B., Chhetri M. S., Chhetri E. J. Heterocycl. Chem. 2017, 54,

СИНТЕЗ, ЭНАНТИОМЕРНЫЙ СОСТАВ И ПРЕВРАЩЕНИЯ L-МЕНТИЛ 3-АРИЛГЛИЦИДАТОВ

**Мамедова В.Л.^а, Кушатов Т.А.^б, Губайдуллин А.Т.^а, Самигуллина А.И.^а,
Сякаев В.В.^а, Мамедова С.В.^б, Коршин Д.Э.^а, Гаврилова Е.Л.^б, Мамедов В.А.^{а,б}**

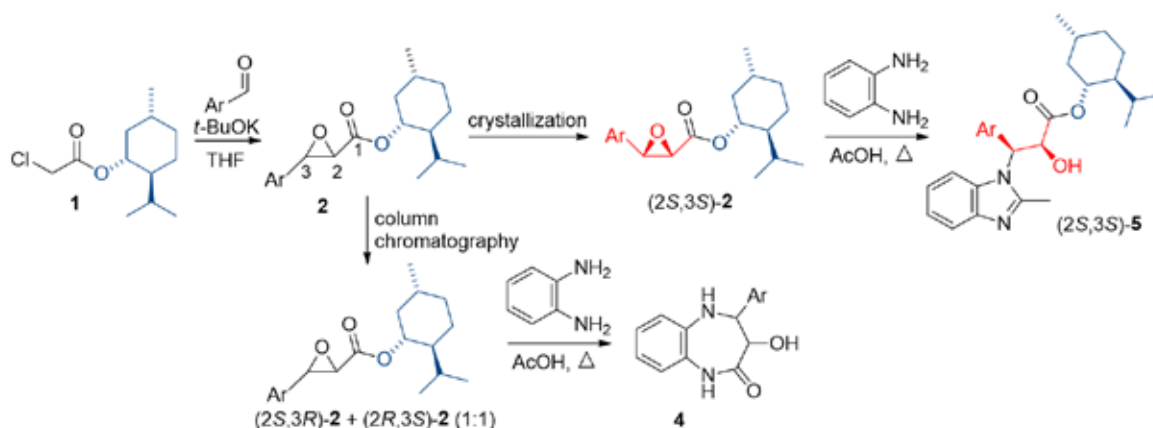
^аИнститут органической и физической химии имени А.Е.Арбузова ФИЦ Казанский научный центр
Российской академии наук, 420088 Казань, Акад. Арбузова 8,
e-mail: mamedova@iopc.ru,

^бКазанский национальный исследовательский технологический университет,
420015 Казань, К. Маркса 68

Энантиочистые формы эпоксидов привлекают внимание синтетиков в качестве самостоятельных объектов исследования и как реагенты в асимметрических синтезах¹. Реакции L-ментил хлорацетата **1** с ароматическими альдегидами в условиях конденсации Дарзана проходят с образованием примерно в равных количествах четырёх энантиомеров L-ментил 3-арилглицидатов **2**, хорошо различимых в спектрах ЯМР. При длительном хранении этих смесей выкристаллизовывается один энантиомер, по данным РСА соответствующий ментил (2*S*,3*S*)-3-арилглицидату ((2*S*,3*S*)-**2**) (энантиомер *цис*-изомера).

Ранее в условиях конденсации Дарзана нами были получены *транс* изомеры метил 3-арилглицидатов и показано, что в зависимости от заместителя в арильном фрагменте в реакциях с 1,2-диаминобензолами в кипящей уксусной кислоте они приводят к 3-гидрокси-4-арил-4.5-дигидро-1*H*-бензодиазепин-2(3*H*)-онам **4** или, в случаях с донорными заместителями в Ar, к 3-бензилхиноксалинам².

В данной работе показано, что реакции (2*S*,3*S*)-**2** с 1,2-диаминобензолами в кипящей уксусной кислоте протекают энантиоселективно с образованием L-ментил (2*S*,3*S*)-2-гидрокси-3-(2-метил-1*H*-бензимидазол-1-ил)-3-арилпропанов **5**, а смесь (2*S*,3*R*) и (2*R*,3*S*) эпимеров **2** (*транс* изомеры) в реакциях с 1,2-диаминобензолами, как и метил 3-арилглицидаты, образует 3-гидрокси-4-арил-4.5-дигидро-1*H*-бензодиазепин-2(3*H*)-оны **4**.



Литература

1. Mamedova V.L., Khikmatova G.Z., Korshin D.E., Mamedova S.V., Gavrilova E.A., Mamedov V.A. Russ. Chem. Rev., 2022, **91**, RCR5049.
2. Mamedov V.A., Mamedova V.L., Syakaev V.V., Voronina J.K., Mahrous E.M., Korshin D.E., Latypov Sh.K., Sinyashin O.G. Tetrahedron, 2020, **76**, 131478.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 24-13-00098.



(2-(2-НИТРОАРИЛ)ОКСИРАН-1-ИЛ)(АРИЛ)МЕТАНОНЫ В СИНТЕЗЕ 2-АРИЛХИНОЛИНОВ И 6-ХЛОР-1,2-ДИГИДРОКСИ-3-АРИЛХИНОЛИН-2-ОНОВ

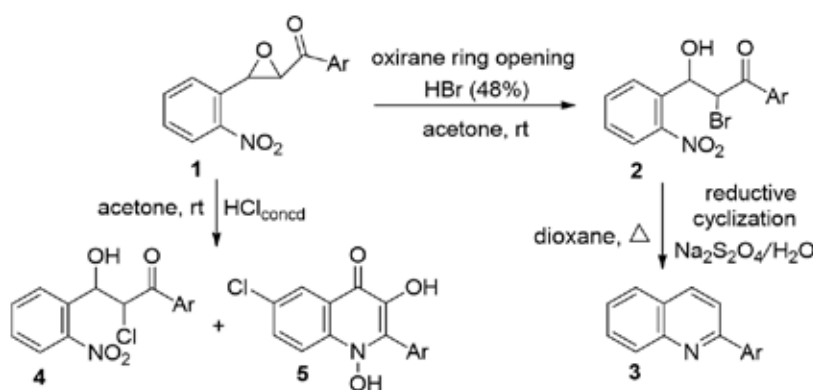
**Мамедова С.В.,^{а,б} Мамедова В.Л.^б Коршин Д.Э.,^б Сякаев В.В.,^б
Губайдуллин А.Т.,^б Гаврилова Е.Л.,^а Мамедов В.А.^{а,б}**

^аКазанский национальный исследовательский технологический университет,
420015 Казань, К. Маркса 68,
e-mail: sevil-_o@mail.ru

^бИнститут органической и физической химии имени А.Е.Арбузова ФИЦ Казанский научный центр
Российской академии наук, 420088 Казань, Акад. Арбузова 8

Хинолиновый и хинолиноновый остов входит в состав природных и лекарственных соединений. 2-Арилхинолины проявляют антибактериальную¹ и антиканцерогенную² активность. Действующими веществами широко используемых антибиотиков ципрофлоксацина, офлоксацина, левофлоксацина, гемифлоксацина, оксолиновой кислоты являются производные хинолин-4-онов³.

В этой работе исходными соединениями для синтеза 2-арилхинолинов и хинолин-4-оновых производных были выбраны (2-(2-нитроарил)оксиран-1-ил)(арил)метаноны **1**, легко получаемые в условиях конденсации Дарзана из 2-нитробензальдегида и α -хлорацетофенонов⁴. При действии бромистоводородной кислоты на **1** происходило раскрытие эпоксидного кольца с образованием 2-бром-3-гидрокси-3-(2-нитрофенил)-1-арипропан-1-онов **2**, из которых в условиях восстановительной циклизации с использованием дитионита натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) были получены 2-арилхинолины **3**. Действие соляной кислоты на **1** приводило к легко разделяемой смеси продуктов раскрытия эпоксидного кольца и продуктов сложных превращений внутримолекулярного характера с участием HCl , к 2-хлор-3-гидрокси-3-(2-нитрофенил)-1-арипропан-1-онам (**4**) и 6-хлор-1,2-дигидрокси-3-арилхинолин-2-онам (**5**).



Литература

1. Felicetti T., Cannalire R., Nizi M.G., Tabarrini O., Massari S., Barreca M.L., Manfroni G., Schindler B.D., Cecchetti V., Kaatz G.W., Sabatini S. *Eur. J. Med. Chem.*, 2018, **155**, 428.
2. Gopaul K., Shintre S.A., Koorbannaly N.A. *Anti-cancer Agents Med. Chem.* 2015, **15**, 631.
3. Cheng G., Hao H., Dai M., Liu Z., Yuan Z. *Eur. J. Med. Chem.* 2013, **66**, 555.
4. Mamedov V.A., Mamedova V.L., Syakaev V.V., Korshin D.E., Khikmatova G.Z., Mironova E.V., Bazanova O.B., Rizvanov I.Kh., Latypov Sh.K. *Tetrahedron*, 2017, **73**, 5082.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 24-13-00098.

РЕАКЦИЯ НОВЫХ СИАЛИЛГАЛИДОВ С MeOH И *i*-PrOH БЕЗ ДОБАВЛЕННОГО ПРОМОТОРА

Мамиргова З.З., Кононов Л.О.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект 47,
e-mail: zarina_96@list.ru

Синтез гликозидов сиаловых кислот с α -конфигурацией представляет собой сложную задачу из-за отсутствия стереоконтролирующих групп. Кроме того, аномерный эффект способствует образованию неприродного α -аномера. Хотя недавно было показано, что возможно стереоселективное α -сиалирование, протекающее за счет образования гликозил-катиона по S_N1 -подобному маршруту¹, рассматриваются подходы, при которых гликозилирование протекает по более перспективному S_N2 -подобному пути^{2,3}.

В данной работе представлены результаты различных сиалил-доноров⁴ с простыми спиртами без промотора. Сиалилгалогениды подвергали реакциям с MeOH и *i*-PrOH для сравнения их относительной реакционной способности (схема 1).

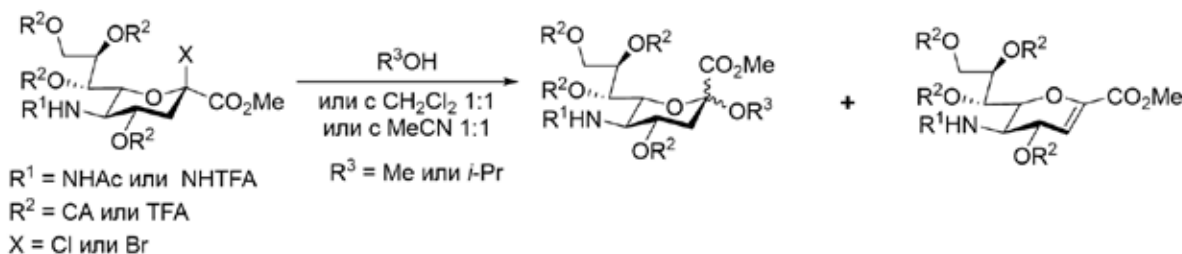


Схема 1. Реакции сиалил-доноров с MeOH и *i*-PrOH.

Прежде всего, мы обнаружили, что бромиды значительно более реакционноспособны, чем хлориды. В то же время стереоселективность реакций в случае бромидов значительно ниже, чем у хлоридов. Во-вторых, производные *N*-TFA дают соотношение гликозидов $\alpha:\beta$ ниже, чем производные *N*-Ac, но они также дают меньше гликаля (побочного продукта) и, как правило, менее реакционноспособны. В-третьих, группы *O*-TFA ускоряют реакцию с MeOH по сравнению с группами *O*-CA (хлорацетильная группа), но делают невозможным реакцию с *i*-PrOH (вместо реакции происходит разрушение донора).

Литература

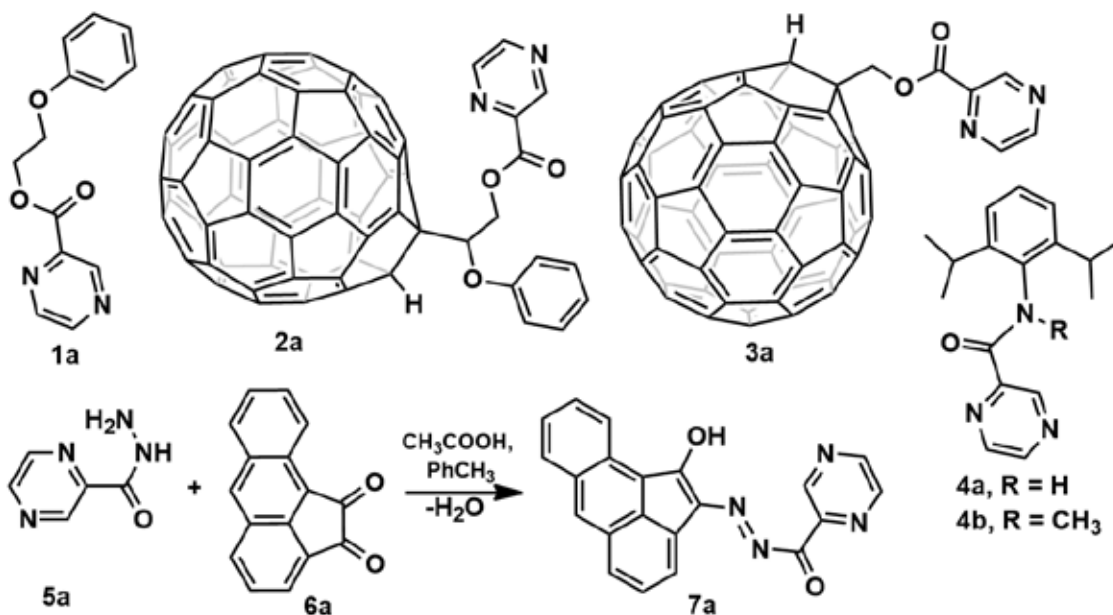
1. Komura N. et al. *Science*, 2019, **364**, 677.
2. Sun J.-S. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, **18**;58(47), 17000.
3. Adero P. O. et al. *Chem. Rev.*, 2018, **118**, 8242.
4. Mamirgova Z.Z., Zinin A.I. et al., *Carbohydr. Res.*, 2024, **536**, 109033.

ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИЕ ПИРАЗИН-2-КАРБОКСИЛАТЫ

**Маркин Г.В., Кетков С.Ю., Жигулин Г.Ю., Лукоянов А.Н., Забродина Г.С.,
Беликов А.А., Лопатин М.А., Литвинов А.М.**

*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской Академии Наук,
603137, Нижний Новгород, Тропинина 49,
e-mail: mag@iomc.ras.ru*

Облучение (370 нм) 2-феноксипиразин-2-карбоксилата (**1a**), C_{60} и $Ph_2C=O$ (мольн соотношение 30:1:80) в C_6H_6 дает 1-(1-феноксипиразин-2-карбонил)этил-1,9-дигидрофуллерен (**2a**, 30%). Метилпиразин-2-карбоксилат при мольном соотношении 50:1:80 дает 1-((пиразин-2-карбонил)метил)-1,9-дигидрофуллерен (**3a**, 25%). **1a** ($T_{пл}=87-89^{\circ}C$) получен из 2-феноксипиразина и пиразин-2-карбоновой кислоты (ПК) в присутствии H_2SO_4 . N-(2,6-диизопропилфенил)пиразин-2-карбоксамид (**4a**) ($T_{пл}=156-158^{\circ}C$) и N-(2,6-диизопропилфенил)-N-метилпиразин-2-карбоксамид (**4b**) ($T_{пл}=123-125^{\circ}C$) получены из соответствующих анилинов и ПК в избытке Et_3N под действием $SOCl_2$. ((1-Гидроксиацеантрилен-2-ил)диазенил)(пиразин-2-ил)метанон (**7a**) получен из пиразин-2-карбогидрида (**5a**) и ацеантрилен-1,2-диона (**6a**). Химсдвиг ЯМР протона в положении 3 пиразинового кольца уменьшается под донорно-акцепторным действием заместителей в ряду (мд): **3a** (9.66), **7a** (9.60), **4a** (9.52), **1a** (9.31), **2a** (9.19), **4b** (8.89).



Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Аналитический центр ИМХ РАН» при поддержке РНФ, проект 23-13-00139.

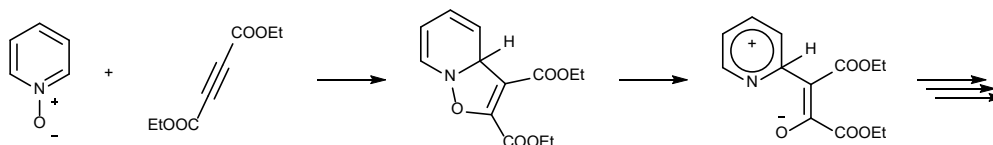
МОДУЛЬ «АНАЛИЗ РАЗРОЗНЕННЫХ ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕХАНИЗМА ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ» В РАМКАХ КУРСА ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ В ВУЗАХ

Марков О.Н., Финько А.В., Белоглазкина Е.К.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
e-mail: oleg.markov@chemistry.msu.ru*

С каждым годом экспоненциально увеличивается поток новых научных работ в любой области науки¹. Поэтому навык анализа разрозненных, а зачастую и противоречивых работ² становится всё более и более необходимым для будущих инженеров и исследователей, которых готовят ВУЗы.

В рамках обучения органической химии эта проблема особенно актуальна, в связи с чем возникла необходимость разработки модуля, посвящённого обучению студентов именно этому навыку. Мы предлагаем в рамках общего курса органической химии выделить два семинарских занятия для разбора сложных и запутанных случаев анализа литературных данных. Мы предлагаем на этих занятиях разобрать реакции N-оксидов пиридинов и хинолинов с ацетилендикарбоновыми эфирами:



Во-первых, данной теме посвящены всего несколько работ, что позволяет разобрать все работы за два семинарских занятия. Во-вторых, работы по данной теме выполнены учёными из более чем 10 стран, изданы более чем в 10 разных журналах за последние 50 лет, большая часть работ изданы на английском, а существенная часть – только на японском. Во-вторых, часть работ по этой теме содержит ошибочно интерпретированные данные.

Всё это позволяет рассмотреть множество типичных сложностей, возникающих при анализе научных работ в области органической химии. Студенты, прошедшие обучение в рамках такого модуля, будут куда больше подготовлены к реальной научной и исследовательской деятельности.

Литература

1. Bornmann L., Haunschild R., Mutz, R. Humanities and social sciences communications, 2021, **8**, 224.
2. John S. Scientific Method. – New York, NY: Routledge.

Работа выполнена при финансовой поддержке Благотворительного фонда Владимира Потанина, проект ГК24-000926.



СИНТЕЗ И СТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ Н-[4-[(2,4-ДИАМИНО-6-ПТЕРИДИНИЛ)-МЕТИЛ] МЕТИЛАМИНО]БЕНЗОИЛ]-1-В СОЧЕТАНИИ С ХОЛАНОВОЙ КИСЛОТОЙ

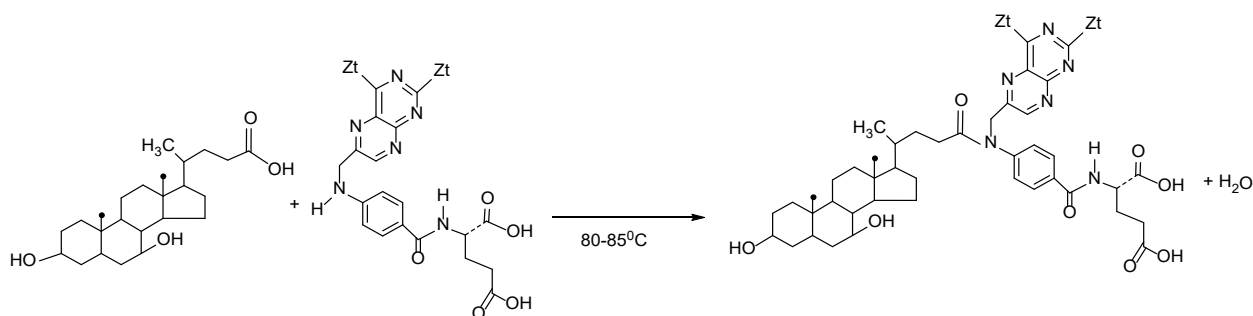
Махкамова Б.Х., Махмадалиев Ф.М., Самандаров А.Ю., Давроншозода Ф.Д.

ТГМУ им. Абуали ибн Сино, Республиканский научно-клинический центр урологии (Душанбе),
Таджикистан проспект Рудаки 139
e-mail: nasrullo.samandarov@mail.ru

Настоящая работа посвящена изучению реакции н-[4-[(2,4-диамино-6-птеридинил)метил]метиламино]бензоил]-1 с холановой кислотой. Реакция сочетания н-[4-[(2,4-диамино-6-птеридинил)метил] метиламино]бензоил]-1 с холановыми кислотами по следующей схеме на примере синтеза н-[4-[(2,4-диамино-6-птеридинил)метил]метиламино]бензоил]-1-3 α , 7 β -дигидрокси-5 β -холановая кислота (51) была реализована.

Соотношение реагентов 1:1, продолжительность реакции 3,5-4,0 часа.

Выход производных: н-[4-[(2,4-диамино-6-птеридинил) метил] метиламино]бензоил]-1-холановой кислоты составил от 74 до 79%.



В спектре ПМР этих соединений во всех случаях присутствуют также сигналы в областях 0,85, 1,10, 1,20 и 3,75 м.д., которые принадлежат метильным группам, а также в диапазоне 1,3-2,5 м.д. В них спектр производного метиламинокислоты в виде нового сигнала в областях 3,5, 4,20 и 4,90 м.д. в широкой форме имеется синглет, принадлежащий протонам -ОН групп, который был приведен в качестве примера вещества н-[4-[(2,4-диамино-6-птеридинил)метил]-метиламино]бензоил]-1-3 α , 7 β -дигидрокси-5 β –холановая кислота.

Литература

1. Рахманкулов Д. Л., Кимсанов Б. Х., Чанышев Р. Р. Физические и химические свойства глицерина. – М.: Химия, 2003. – 200 С.
2. Кимсанов Б. Х., Рахманкулов Д.Л., Расулов С.А., Нимаджанова К. Н. Синтез и росторегулирующие действия производных пропанола-2. Башкирский химический журнал. – 2002. – Т. 9, № 4. – С. 52–54.
3. Samandarov N.Yu., Alimov I., Makhamadiev F., Olimova Sh. Synthesis and study of the structure of 1-beta-d-ribofuranosyl-1h-1,2,4-triazole-3-carboxamide in combination with cholic acid. "Путь науки" №10 (104) 2022 С. 16-19.

Работа выполнена при финансовой поддержке ТФИ, проект №0124ТJI600 от 02.04.2024

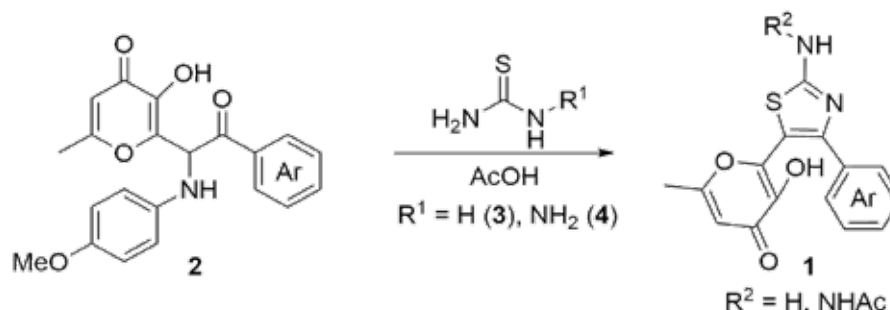
ФОТОГЕНЕРАТОРЫ КИСЛОТ НА ОСНОВЕ АЛЛОМАЛЬТОЛСОДЕРЖАЩИХ ТЕРАРИЛЕНОВ

Мигулин А.В., Комогорцев А.Н., Милютин К.В., Личицкий Б.В.

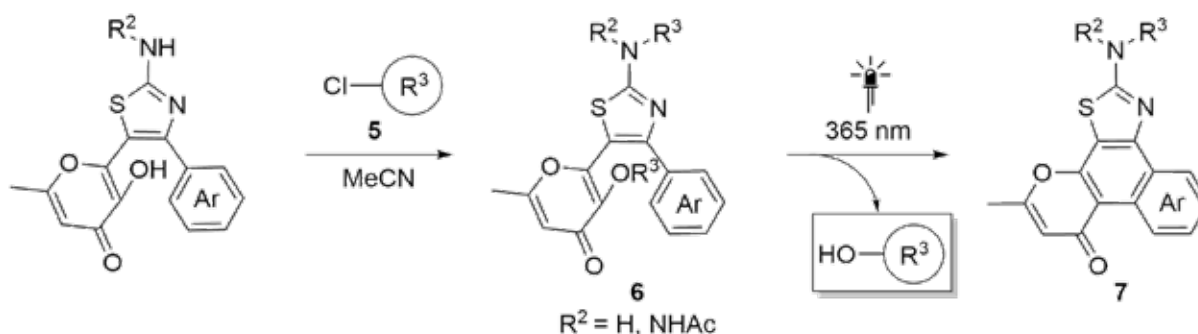
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, 119991, Москва, Ленинский просп., 47,
e-mail: ovesmarba@gmail.com

Фотогенераторы кислот – это соединения, способные к высвобождению молекулы кислоты при облучении. Среди широкого круга используемых фотогенераторов одними из самых эффективных являются продукты, содержащие 1,3,5-гексатриеновую систему (терарилены).

В настоящей работе в качестве исходных соединений для создания фотогенераторов были предложены алломальтолсодержащие терарилены с 2-аминотиазольным мостиковым фрагментом **1**. Данные продукты могут быть получены в результате конденсации α -ариламинокетонов **2** с тиомочевинной **3** или тиосемикарбазидом **4**.



Далее, имея на руках широкий круг исходных соединений **1**, нами был разработан подход, позволяющий в одну синтетическую стадию модифицировать амино группу, препятствующую протеканию фотореакции, и в то же время ввести в состав молекулы остаток нужной кислоты. Так, кипячение в ацетонитриле исходных терариленов **1** с избытками хлорангидридов различных кислот **5** позволило получить целевые фотогенераторы **6**, облучение которых приводило к протеканию 6 π -электроциклизации, сопровождающейся высвобождением молекулы кислоты и образованием полициклического продукта **7**.





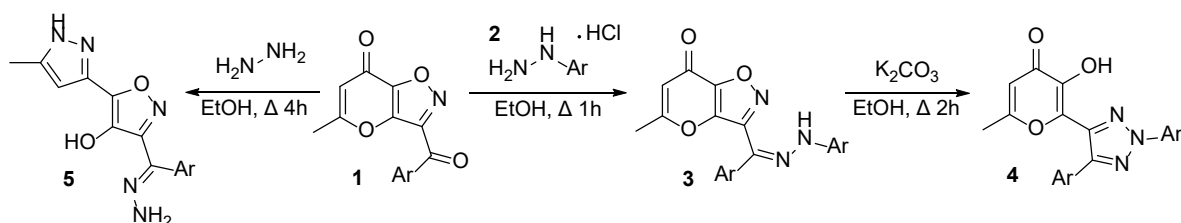
СИНТЕЗ АЛЛОМАЛЬТОЛСОДЕРЖАЩИХ 1,2,3-ТРИАЗОЛОВ НА ОСНОВЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ БОЛТОНА-КАТРИЦКОГО ЗАМЕЩЕННЫХ ПИРАНО[2,3-*d*] ИЗОКСАЗОЛОНОВ

Милютин К.В., Комогорцев А.Н., Личицкий Б.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, 119991, Москва, Ленинский просп., 47,
e-mail: kostil4595@gmail.com

Перегруппировка Болтона-Катрицкого (ПБК) представляет собой рециклизацию пятичленных гетероциклов, содержащих, как правило N-O фрагмент в составе кольца, под действием различных атомов боковой цепи. Этот подход является мощным синтетическим инструментом, позволяющим получать разнообразные типы азотсодержащих гетероциклических систем.

Ранее в нашей группе были разработаны методы синтеза широкого круга терариленов, содержащих алломальтольный фрагмент. Продолжая исследования в этой области, в настоящей работе мы изучили взаимодействие ароилсодержащих замещенных пирано[2,3-*d*]изоксазолонов **1** с различными гидразинами **2**¹. Было установлено, что образующиеся гидразоны **3** под действием карбоната калия подвергаются перегруппировке Болтона-Катрицкого с образованием соответствующих 1,2,3-триазолов **4**, содержащих алломальтольный фрагмент. Предложенный подход носит общий характер и может быть использован для различных ароматических и гетероциклических гидразинов.



Интересные результаты были получены при использовании незамещенного гидразина. В этом случае процесс не останавливался на стадии образования гидразона, а наблюдалось дальнейшее раскрытие пиранонового кольца с последующей рециклизацией и образованием соответствующих пиазолилизоксазолов **5**. Структуры каждого типа синтезированных целевых продуктов были однозначно установлены с помощью рентгеноструктурного анализа.

Литература

1. Milyutin, C.V., Komogortsev, A.N., Lichitsky B.V., *Beilstein J. Org. Chem.*, 2024, **20**, 1334.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ИНДУЦИРОВАННОЕ ТИОЛИРОВАНИЕ ГИДРОКИНОНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Моисеева Н.В.,^a Соколов А.Е.,^a Гилявян М.А.,^{a,б} Суханова А.М.,^б Кокорекин В.А.^{a,б}

^aИнститут органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 47,
e-mail: mois@ioc.ac.ru

^бСеченовский университет, 119991 Москва, Трубецкая ул., 8, стр. 2

Производные гидрохинона и тиоэфиров входят в состав многих биоактивных соединений и лекарственных препаратов^{1,2}. Несомненный практический интерес представляет объединение соответствующих фрагментов в одной молекуле, тем более, их ближайшие аналоги (тиоэфиры катехолов) демонстрируют³ широкий спектр биоактивности (противогрибковая, антибактериальная, антиоксидантная, противоопухолевая).

Нами разработан эффективный электрохимический метод получения тиоэфиров гидрохинона и его замещенных производных.

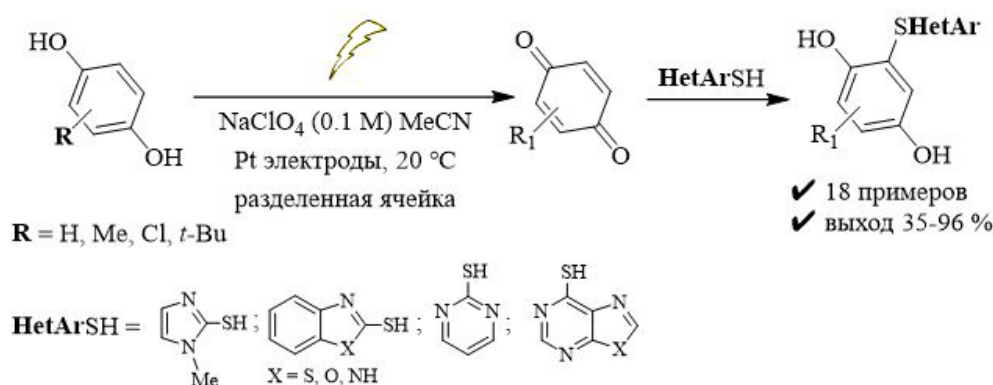


Рисунок 1. Общая схема процесса электроокислительного тиолирования.

Анодная генерация п-хинона, добавление в ту же реакционную смесь тиола и его присоединение (по Михаэлю⁴) позволила получить целую серию целевых тиоэфиров (большую часть – впервые), содержащих (бенз)имидазольный, бензотиазольный, бензоксазольный, пиримидиновый и пуриновый фрагменты с выходом до 96%.

Литература

1. Silakari P., Piplani P. *Mini-Rev. Med. Chem.*, 2020, **20**, 1586.
2. Feng M., Tang B., Liang S., Jiang X. *Curr. Top. Med. Chem.*, 2016, **16**, 1200.
3. Smolyaninov I.V., Burmistrova D.A., Arsenyev M.V., Almyasheva N.R., Ivanova E.S., Smolyaninova S.A., Pashchenko K.P., Poddel'sky A.I., Berberova N.T. *ChemistrySelect*, 2021, **6**, 10609.
4. Fotouhi L., Heravi M.M., Zadsirjan V., Atoi P.A. *Chem. Rec.*, 2018, **18**, 1633.

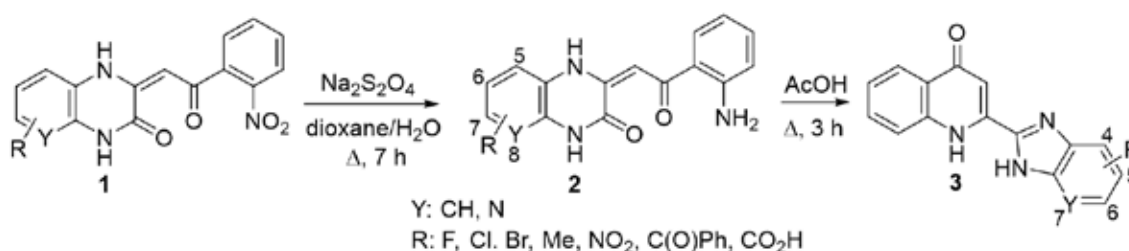
ПЕРЕГРУППИРОВКА 3-(2-(2-АМИНОФЕНИЛ)-2-ОКСОЭТИЛ)ХИНОКСАЛИН-2(1H)-ОНОВ В СИНТЕЗЕ 2-(БЕНЗИМИДАЗОЛ-2-ИЛ)ХИНОЛИН-4(1H)-ОНОВ

Николаева Д.В., Галимуллина В.Р., Сякаев В.В., Губайдуллин А.Т., Мамедов В.А.

Институт органической и физической химии имени А.Е.Арбузова ФИЦ Казанский научный центр
Российской академии наук, 420088 Казань, Акад. Арбузова 8,
e-mail: dariya.nikolaeva.00@mail.ru

Среди ряда азотсодержащих гетероциклов хинолин-4(1H)-ононовый каркас занимает значительное место в конструировании соединений с биологической активностью, среди которых нековалентные ингибиторы риновирусной протеазы 3C¹, соединения с противоопухолевой активностью *in vivo*², замедлители воспалительной реакции, вызванной липополисахаридами³, соединения с антибактериальной активностью широкого спектра действия⁴.

Продолжая исследования по синтезу гетарилбензимидазолов⁵⁻⁷ в этой работе мы демонстрируем новый метод синтеза новой бигетероциклической системы, а именно 2-(бензимидазол-2-ил)хинолин-4(1H)-онон **3**, перегруппировкой 3-(2-(2-аминофенил)-2-оксоэтил)хиноксалин-2(1H)-онон **2**, получаемых восстановлением **1**.



Предлагаемый метод характеризуется доступностью исходных материалов, простотой выполнения, высокими выходами и широким набором варьируемых заместителей. Использование монозамещённых в 5 или 8 положения соединений **1** и, соответственно, **2** приводит к одному и тому же продукту **3** в результате реализации бензимидазольной таутомерии в последнем. То же самое происходит и с региоизомерами соединений **1** и **2**, монозамещённых в 6 или 7 положения. Это свойство позволяет использовать региоизомерные смеси **1** для превращения их в **3**.

Литература

1. Baxter A., Chambers M., Edfeldt F., Edman K., Freeman A., Johansson C., King S., Morley A., Petersen J., Rawlins P., Spadola L., Thong B., Van de Poël H., Williams N., Bioorg. Med. Chem. Lett., 2011, **21**, 777–780.
2. Chang Y.H., Hsu M.H., Wang S.H., Huang L.J., Qian K., Morris-Natschke S.L., Hamel E., Kuo S.C., Lee K.H., J. Med. Chem., 2009, **52**, 4883–4891.
3. Kim M.E., Jung I., Lee J.S., Na J.Y., Kim W.J., Kim Y.O., Park Y.D., Lee J.S., Mar. Drugs, 2017, **15**, 336–347.
4. Cheng G., Hao H., Dai M., Liu Z., Yuan Z., Eur. J. Med. Chem., 2013, **66**, 555–562.
5. Mamedov V. A. *Quinoxalines Synthesis, Reactions, Mechanisms and Structure*, 1st ed.; Springer Int. Pub.: Switzerland, 2016, 437.
6. Mamedov V. A. // *RSC Adv.*, 2016, **6**, 42132–42172.
7. Mamedov V. A.; Zhukova N. A. *Synthesis*, 2021, **53**, 1849–1878.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 24-13-00098.

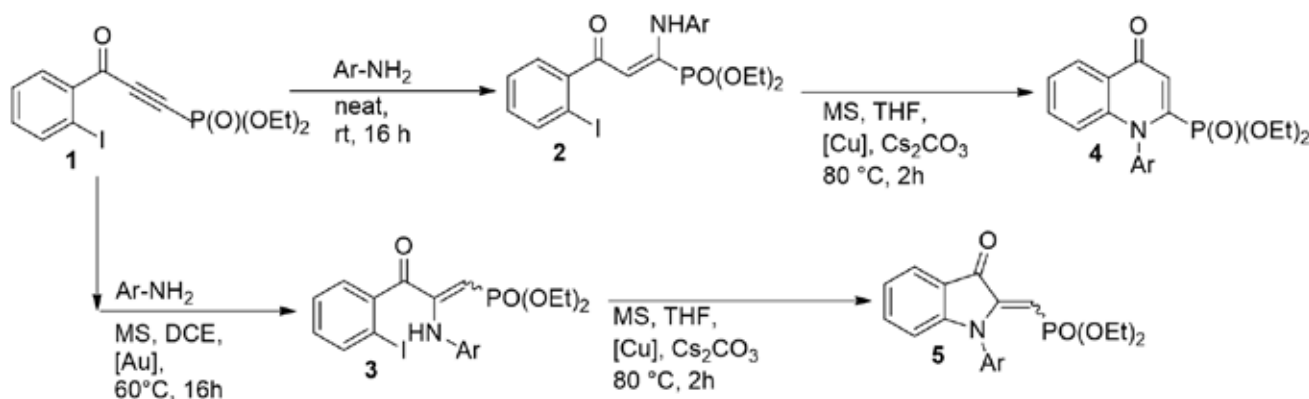
РЕГИОДИВЕРГЕНТНЫЙ ДВУХСТАДИЙНЫЙ ОДНОРЕАКТОРНЫЙ СИНТЕЗ 4-ОКСО-1,4- ДИГИДРОХИНОЛИН-2-ИЛ- И (3-ОКСОИНДОЛИН-2- ИЛИДЕН)МЕТИЛФОСФОНАТОВ

Нуждин И.В., Мурашкина А.В., Митрофанов А.Ю., Белецкая И.П.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1,
e-mail: inujdin@gmail.com

В настоящее время фосфоновые кислоты и их производные находят широкое применение в химии материалов, агрохимии, биохимии и биомедицине^{1,2}. В связи с этим возрастает интерес к разработке новых методов синтеза производных фосфоновых кислот.

В данной работе мы показали, что фосфорилзамещенный инон **1** способен реагировать с ариламины по различным положениям тройной связи. При отсутствии катализатора различные ариламины селективно присоединяются к инону **1** по Михаэлю с образованием **2**. В присутствии комплексов Au(I) происходит присоединение анилинов с акцепторным заместителем против Михаэля³. Полученные аддукты **2** и **3** без выделения претерпевают внутримолекулярную циклизацию в присутствии медного катализатора с образованием дигидрохинолонов **4** и индолинонов **5**, соответственно, с хорошими выходами по двум стадиям.



Литература

1. Queffelec C., Petit M., Janvier P., Knight D.A., Bujoli B. Surface modification of plasmonic noble metal-metal oxide core-shell nanoparticles. *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 3777–3807.
2. Iaroshenko V. Organophosphorus Chemistry: From Molecules to Applications. Wiley, 2019. – 592 с.
3. Mitrofanov A.Yu., Beletskaya I.P. Regiodivergent metal-controlled synthesis of multiply substituted quinolin-2-yl- and quinolin-3-ylphosphonates. *J. Org. Chem.*, 2023, **88**, 2367–2376.

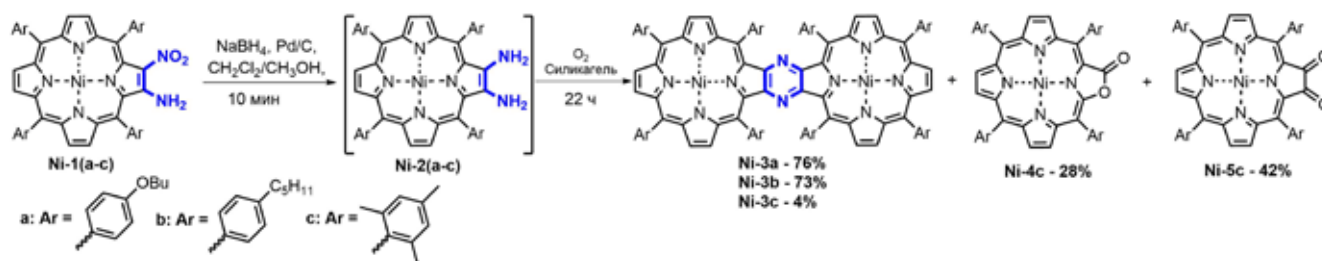
Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение № 075-15-2024-547 от 24.04.2024).

ПРИМЕНИМОСТЬ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДИМЕРИЗАЦИИ ДИАМИНОПОРФИРИНА ДЛЯ СИНТЕЗА НОВЫХ ПИРАЗИН-СВЯЗАННЫХ ДИПОРФИРИНОВ

Опарина А.Д., Шремзер Е.С., Бирин К.П., Цивадзе А.Ю.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук,
119071, Москва, Ленинский проспект 31к4,
e-mail: oparina.alina.chem@gmail.com

Настройка физико-химических свойств порфиринов за счет введения различных функциональных групп открывает возможности для их эффективного применения в фотокатализе. Расширение ароматической системы является эффективным методом управления электронным строением этих макрогетероциклов. Создание аннелированных димерных соединений, например, пирозин-связанных дипорфиринов, предоставляет возможности для значительного расширения π -системы и возмущения граничных орбиталей.



Существующие стратегии синтеза димерных порфиринов являются многостадийными и проводятся в достаточно жёстких условиях. В представленной работе показана применимость рационального подхода к синтезу таких соединений, заключающегося в окислительной димеризации диаминопорфиринов на воздухе в мягких условиях, что позволило выделить димеры **Ni-3a/b** с высокими выходами. В то же время присутствие мезитильных заместителей в мезо-положениях привело к значительному снижению выхода целевого соединения **Ni-3c**, что указывает на значительную чувствительность процесса к стерическим характеристикам заместителей. Тем не менее, образовавшиеся в ходе реакции лактон **Ni-4c** и диоксохлорин **Ni-5c** были успешно выделены и охарактеризованы.

Димерные соединения **Ni-3a/b** были успешно демултированы и изучена фотокаталитическая активность соответствующих свободных дипорфиринов в реакции окисления тиазола. При загрузке 0.1 мол.% фотосенсибилизаторы обеспечили конверсию до 50% за 16 часов при облучении маломощной светодиодной лампой (5 Вт, LED).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФ (грант No 23-23-00542).

[3+2]-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ НИТРОНАТОВ С ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫМИ ЦИКЛОПРОПЕНАМИ

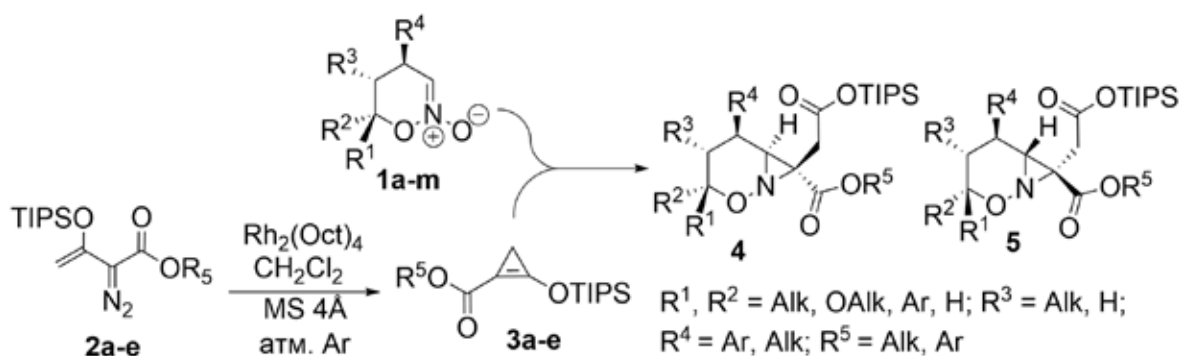
Остарков С.Н.^{а,б}, Таболин А.А.^б

^аИнститут органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН,
119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47

^бМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, 119991, г. Москва, Ленинские горы, 1с3
e-mail: ostarkovstepan@gmail.com

Нитронаты показали себя как удобные диполи в реакциях [3+2]-циклоприсоединения¹. Использование соединений с напряжёнными двойными связями, например, циклопропенов, может привести к ускорению реакций и образованию способных дальнейшим перегруппировкам продуктов.

В этой работе исследована реакция циклических алкилнитронатов **1** с донорно-акцепторными циклопропенами **3**. Используемые циклопропены **3** получали *in situ* из соответствующих предшественников **2**. Наблюдалось образование двух из восьми возможных диастереомерных продуктов. Общность реакции продемонстрирована на широком спектре нитронатов **1** и енолдиазоацетатов **2**. Предложено объяснение наблюдаемой диастереоселективности.



Полученные соединения охарактеризованы методами спектроскопии ЯМР на ядрах ¹H, ¹³C, ¹⁹F, ²⁹Si, двумерной спектроскопии ЯМР и масс-спектрометрии высокого разрешения.

Литература

1. Tabolin A.A., Sukhorukov A.Yu., Ioffe S.L., Dilman A.D. *Synthesis*, **2017** 49 3255-3268.
2. Diev V.V., Stetsenko O.N., Tung T.Q., Kopf J., Kostikov R. R., Molchanov A. P. *J. Org. Chem.*, **2008** 73 2396-2399.
3. Lichtenstein Y.I., Golovanov I.S., Ioffe S.L., Tabolin A.A. *Tetrahedron*, **2022** 110 132693.

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант 21-73-10011)



ТРАНСФОРМАЦИИ КОМПЛЕКСОВ Pd/NHC В УСЛОВИЯХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ: ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ПОДХОДЫ

Патиль Е.Д., Бурыкина Ю.В., Костюкович А.Ю., Анаников В.П.

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 47,
e-mail: sushchenko@ioc.ac.ru*

Комплексы палладия с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами (Pd/NHC) широко используются в органическом синтезе в качестве предшественников катализатора. Известно, что эти комплексы способны претерпевать превращения в условиях каталитических реакций с образованием безлигандных комплексов палладия и различных продуктов R-NHC сочетания, образующихся в процессе восстановительного элиминирования с разрывом связи Pd-C(NHC).

Целью данного исследования было проведение теоретической и экспериментальной оценки процессов трансформации комплексов Pd/NHC в основные известные продукты: H-NHC, Ph-NHC и O-NHC комплексом вычислительных и физико-химических методов исследования.

Квантово-химические расчеты показали, что энергия активации Ph-NHC сочетания в комплексах (NHC) Pd(Ph)(I)DMF для различных лигандов NHC лежит в диапазоне 17,9–25,1 ккал/моль. Этот процесс термодинамически более выгоден для ненасыщенных NHC с объемными заместителями. Количественную оценку продуктов превращения Pd/NHC проводили с помощью масс-спектрометрии высокого разрешения (ИЭР-МС) с использованием дейтерированных стандартов. Такой подход позволил количественно охарактеризовать превращение комплекса Pd/NHC по трем направлениям: H-NHC, Ph-NHC и O-NHC в реакциях Мизороки-Хека, Соногаширы и трансферного гидрирования алкинов. Для реакции Мизороки-Хека были получены кинетические кривые образования соответствующих продуктов. Молекулярное моделирование показало нелинейный характер изучаемых превращений: вначале наибольшую скорость имеет образование продукта H-NHC, который затем медленно расходуется в продукт Ph-NHC через обратимое присоединение H-NHC к палладиевому центру.

Литература

1. Kostyukovich A.Yu., Tsedilin A.M., Sushchenko E.D., Eremin D.B., Kashin A.S., Topchiy M.A., Asachenko A.F., Nechaev M.S., Ananikov V.P. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2019, **6**, 482.
2. Patil E.D., Burykina J.V., Eremin D.B., Boiko D.A., Shepelenko K.E., Ilyushenkova V.V., Chernyshov V.M., Ananikov V.P. *Inorganic Chemistry*, 2024, **63**, 2967.

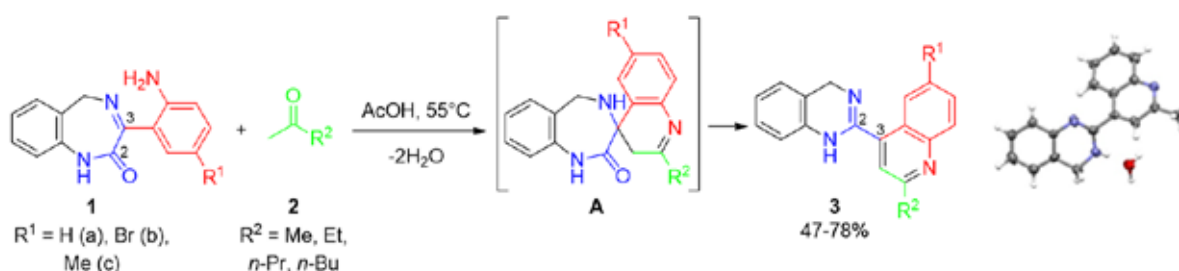
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 22-13-00247.

КИСЛОТНО-КАТАЛИЗИРУЕМАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА 3-(2-АМИНОФЕНИЛ)-2Н,5Н-1,4-БЕНЗОДИАЗЕПИН-2(1Н)- ОНОВ В 2-(ХИНОЛИН-4-ИЛ)-1,4-ДИГИДРОХИНАЗОЛИНЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КЕТОНОВ

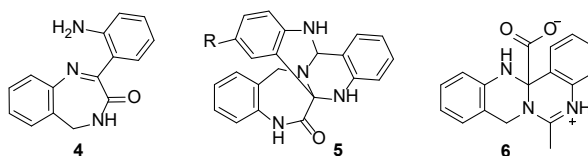
Перевалова Д.С., Жукова Н.А., Сякаев В.В., Самигуллина А.И., Кобелева Е.С.,
Губайдуллин А.Т., Сияшин О.Г., Мамедов В.А.

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН,
420088, Казань, ул. Ак. Арбузова 8,
e-mail: zhukova@iopc.ru

В продолжение работ по раскрытию синтетического потенциала перегруппировки Мамедова^{1,2} изучено поведение 3-(2-аминофенил)-2Н,5Н-1,4-бензодиазепин-2(1Н)-онов в реакциях с алкилметилкетонами в кислотно-катализируемых условиях. Установлено, что 1,4-бензодиазепин-2(1Н)-оны **1** под действием алкилметилкетонов **2** в уксусной кислоте подвергаются перегруппировке с образованием 2-(хинолин-4-ил)-1,4-дигидрохиназолинов **3** – **нового класса** бигетероциклических систем.



В докладе обсуждаются также пути образования производных 1,4-бензодиазепин-2(1Н)-она **1а-с** и изомерного 1,4-бензодиазепин-2(1Н)-ону **1а** 2-(2-аминофенил)-4Н,5Н-1,4-бензодиазепин-3(4Н)-она **4**. Обнаружено, что в результате различных перегруппировочных процессов наряду с целевыми продуктами **1а-с** образуются соответствующие эпиминопроизводные 1,4-бензодиазепин-2(1Н)-она **5**, а вместо ожидаемого продукта **4** – тетрациклическое производное 13,13а-8Н-дигидрохиназолина **6**.



Литература

- Hassner A., Namboothiri I. Organic synthesis based on name reactions. 3th ed. – Amsterdam: Elsevier, 2012. P. 299.
- Mamedov V.A., Zhukova N.A. *Synthesis*, 2021, **53**, 1849.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 24-13-00098.



АЗОЭФИРЫ ОКСИМОВ – НОВЫЙ ЛЕГКОДОСТУПНЫЙ КЛАСС ФУНГИЦИДОВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ РАСТЕНИЙ

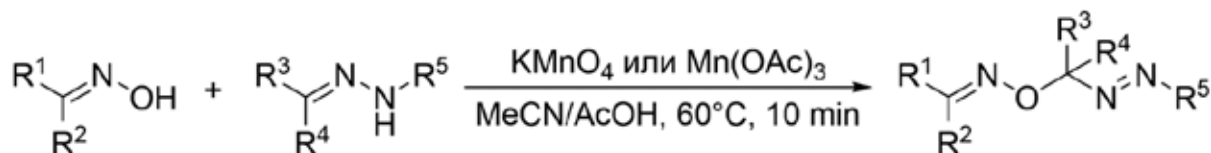
Печень Д.Ю.,^а Будников А.С.,^а Шевченко М.И.,^а Крылов И.Б.,^а Терентьев А.О.^а

^аМГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет
119991 Москва, Ленинские горы 1,
e-mail: dpchn05@gmail.com

^бИнститут органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук,
119334, Москва, Ленинский проспект 47

Химическая защита растений является одной из ключевых технологий в современном сельском хозяйстве. Фундаментальной проблемой в этой области является повышенная резистентность к применяемым противогрибковым препаратам, что представляет собой непосредственную угрозу продовольственной безопасности страны. Большинство из применяемых фунгицидов принадлежат к ограниченному числу классов и имеют общий механизм действия, что приводит к росту резистентности фитопатогенов как в сельском хозяйстве, так и в медицине. Из этого следует, что соединения с различными способами действия необходимы для расширения спектра фунгицидного контроля и минимизации риска развития резистентности.

Ранее в качестве нового структурного класса фунгицидов нами были предложены азоэфиры оксимов.¹ В настоящей работе нами был разработан первый масштабируемый и практически применимый метод синтеза азоэфиров оксимов различного строения. Предложенные условия реакции применимы для широкого круга оксимов и гидразонов альдегидов и кетонов как алифатического, так и ароматического ряда. Синтезированные азоэфиры оксимов продемонстрировали высокую фунгицидную активность против широкого спектра фитопатогенных грибов, сравнимую с коммерчески используемыми препаратами, что в сочетании с простотой синтеза открывает перспективы для их дальнейшего применения в качестве средств защиты растений.



Литература

1. Budnikov A. S. et al. C–O coupling of hydrazones with diacetylinoxyl radical leading to azo oxime ethers – novel antifungal agents // *Molecules*. – 2023. T. 28. – С. 7863.

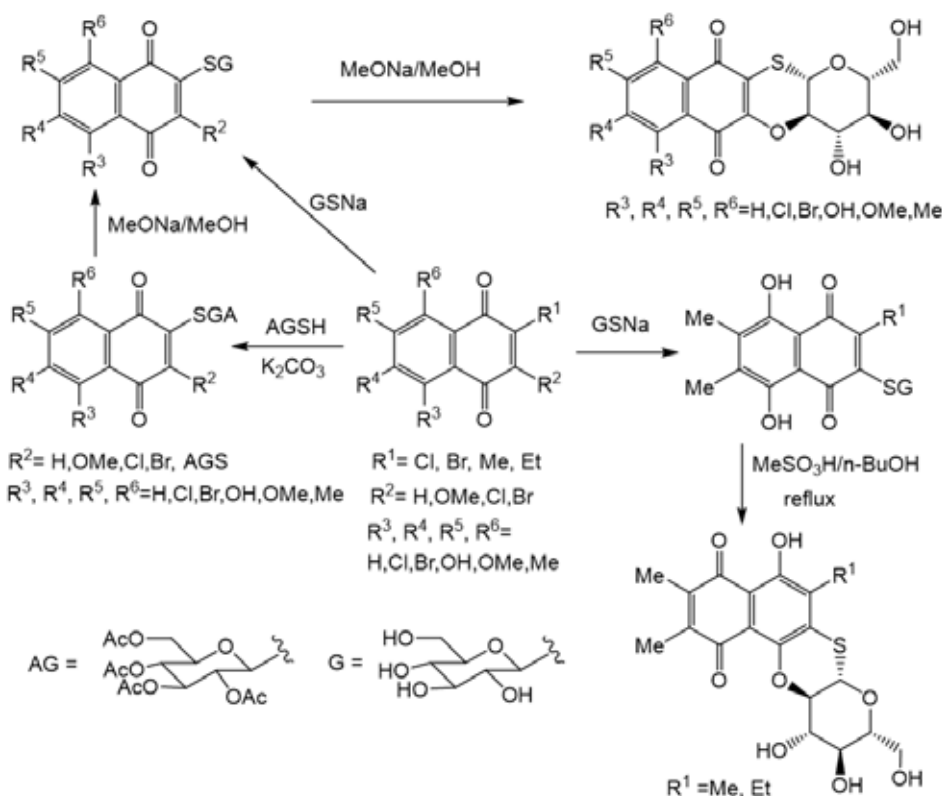
Работа ведется при поддержке гранта РНФ 19-73-20190.

КОНЬЮГАЦИЯ 1,4-НАФТОХИНОНОВ С 1-МЕРКАПТОСАХАРАМИ КАК ЭФФЕКТИВНЫЙ ПУТЬ К НОВЫМ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМ ВЕЩЕСТВАМ

Полоник С.Г., Сабуцкий Ю.Е., Пислягин Е.А., Менчинская Е.С., Козловский С.А., Чингизова Е.А., Агафонова И.Г., Федоров С.Н., Аминин Д.Л.

Тихоокеанский институт биоорганической химии им. Г.Б. Елякова ДВО РАН
690022, Владивосток, Проспект 100 лет Владивостоку, 159
e-mail: sergpol@piboc.dvo.ru

Хорошей платформой для создания новых эффективных соединений, обладающих противоопухолевой, антимикробной и антигрибковой активностью, являются природные и синтетические 1,4-нафтохиноны. Было показано, что превращение гидрокси-1,4-нафтохинонов в О-гликозиды приводит к увеличению цитотоксического и противоопухолевого действия. Более устойчивыми к гидролизу и доступными углеводными производными 1,4-нафтохинонов являются S-(тио) гликозиды, которые легко получают конденсацией доступных 1-меркапто-сахаров с подходящими галогеннафтохинонами.



S-Гликозиды 1,4-нафтохинонов проявляют разнообразные виды биологической активности, среди которых показаны: цитостатическая, цитотоксическая, апоптоз-индуцирующая, противоопухолевая и противовирусная активность. Причем S-гликозиды проявили себя как более сильные цитостатики и цитотоксины, чем О-гликозиды. Тиогликозиды 1,4-нафтохинонов и их конденсированные тетрациклические конъюгаты блокируют P2X7 рецепторы нервных клеток и обладают выраженным обезболивающим эффектом.



КОНЬЮГАТЫ ПРИРОДНЫХ ХЛОРИНОВ С HYNIC В КАЧЕСТВЕ ТАРГЕТНЫХ ХЕЛАТОРОВ ДЛЯ РАДИОНУКЛИДА ^{99m}Tc

Попов А.А.,^а Сущенко Е.В.,^а Суворов Н.В.,^а Ларькина М.С.,^б Белоусов М.В.,^б Грин М.А.^а

^аМИРЭА – Российский технологический университет,
119454, Москва, проспект Вернадского, 86
e-mail: alexander.p.tmb@gmail.com

^бСибирский государственный медицинский университет,
634050, Томск, Московский тракт, 2

6-Гидразинилникотиновая кислота (HYNIC) является эффективным бифункциональным хелатором для радиоизотопа ^{99m}Tc , использующегося для молекулярной визуализации¹. Как известно, порфирины и их гидрированные аналоги – хлорины и бактериохлорины – обладают уникальной способностью накапливаться в опухолевых тканях благодаря чему на их основе созданы фотосенсибилизаторы для фотодинамической терапии рака.² Кроме того, введение хелаторных групп на периферию хлоринового макроцикла позволяет получать металлокомплексы, в том числе, с радионуклидами для диагностики методом однофотонной эмиссионной компьютерной томографии (ОФЭКТ) в онкологии.

В настоящей работе синтезировано водорастворимое производное хлорина p_6 с фрагментом HYNIC. На его основе был получен устойчивый ^{99m}Tc -меченый радиокомплекс с радиохимическим выходом 75-85 % и радиохимической чистотой более 95 %.

Было показано, что радиоактивно меченый хлорин накапливается в клетках рака яичника (SKOV-3) и эпидермоидной карциномы (A-431) на высоком уровне. Оценено биораспределение полученного радиокомплекса у мышей с ксенотрансплантатами опухоли A-431. Определены гепатобилиарный тип экскреции, низкое накопление активности в почках и высокое удержание активности в крови.

Таким образом, нами разработана схема получения производного природного хлорофилла a , содержащего остаток 6-гидразинилникотиновой кислоты в пирроле А хлоринового макроцикла, а также комплекс с радиоизотопом ^{99m}Tc , изучены его радиохимические и биологические свойства в исследованиях *in vitro* и *in vivo*. Предлагаемое соединение потенциально может быть использовано для диагностики опухолей различного генеза методом ОФЭКТ.

Литература

1. L. K. Meszaros, A. Dose, S. C. G. Biagini, P. J. Blower. *Inorganica Chimica Acta*, 2010, **363**(6), 1059-1069.
2. K. Nishida, T. Tojo, T. Kondo, M. Yuasa. *Sci. Rep.*, 2021, **11**(1), № 2046.

ПОЛУЧЕНИЕ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ ИЗ НЕНАСЫЩЕННЫХ СПИРТОВ И КАРБИДА КАЛЬЦИЯ

Потороченко А.Н.,^а Гырдымова Ю.В.,^а Родыгин К.С.,^а Анаников В.П.^{а,б}

^аИнститут химии, Санкт-Петербургский государственный университет,
199034, Санкт-Петербург, Университетская набережная, 7/9,
e-mail: st096921@student.spbu.ru

^бИнститут органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
119334, Москва, Ленинский проспект, 47

Получение мономеров из возобновляемого растительного сырья¹ – практически важная задача для устойчивого развития современной полимерной промышленности. Ценными мономерами могут выступать виниловые эфиры, которые содержат в своей структуре ненасыщенную и способную к полимеризации группу².

В настоящей работе был разработан подход (рисунок 1) к винилированию ненасыщенных циклических и ациклических спиртов карбидом кальция³.

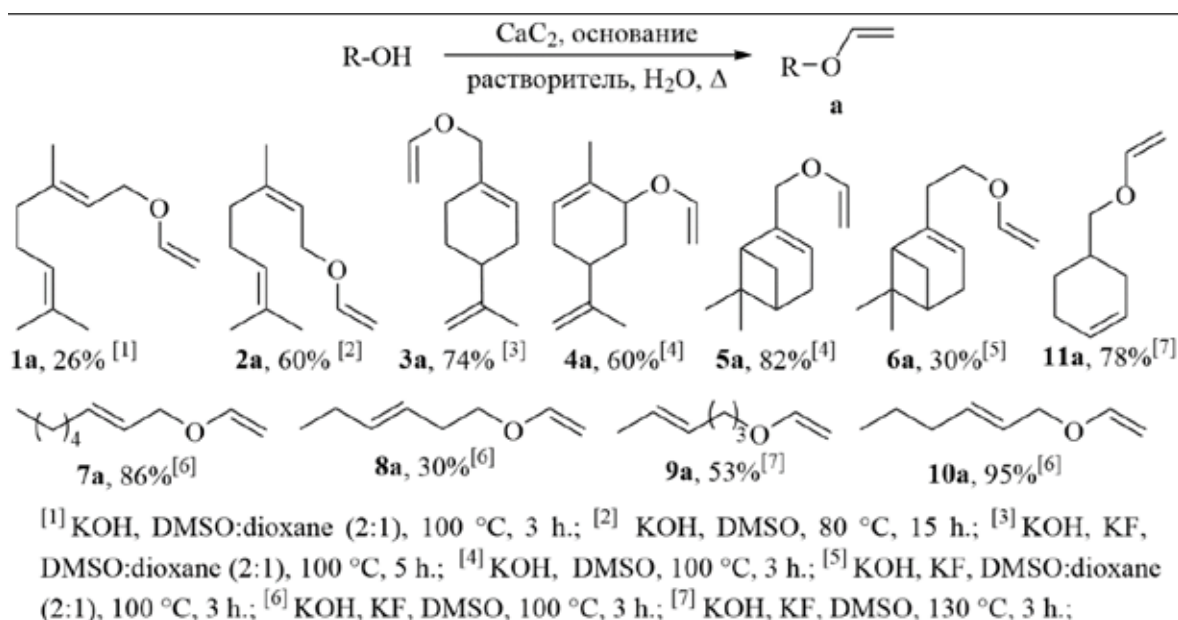


Рисунок 1. Винилирование ненасыщенных спиртов карбидом кальция

Литература

1. Metlyayeva S.A., Rodygin K.S., Lotsman K.A., Samoylenko D.E., Ananikov V.P. *Green Chemistry*, 2021, **23**(6), 2487-2495.
2. Kirillov E., Rodygin K. S., Ananikov V. P. *European Polymer Journal*, 2020, **136**, 109872.
3. Gyrdaymova Y., Saybulina E., Mironenko R., Rodygin K. *Asian Journal of Organic Chemistry*, 2024, (in press).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 22-73-00060 и СПбГУ (шифр проекта АААА-А16-116102110038-0).



ИЗМЕНЕНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ КАК СПОСОБ СНИЖЕНИЯ БИООБРАСТАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Провоторова Д.В.,^{а,б} Гордеев Е.Г.,^а Анаников В.П.^а

^а *Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
119334, Москва, Ленинский проспект, 47*

^б *Тульский государственный университет,
300012 Тула, пр. Ленина, 92
e-mail: d.v.prov@ioc.ac.ru*

Одной из проблем в медицине, технике, сельском хозяйстве и биотехнологии является биообрастание. Патогенные микроорганизмы формируют биопленки на различных поверхностях, в частности на имплантах, катетерах, медицинском оборудовании, стенках трубопроводов и любых поверхностях, контактирующих с водой, что может способствовать развитию инфекций и ухудшать эксплуатационные характеристики изделий.¹ Поиск способов предотвращения биообрастания - одна из важнейших задач, решение которой должно проводиться еще на стадии проектирования новых изделий.

На биообрастание оказывают влияние такие факторы, как шероховатость и гидрофобность поверхности, поверхностный заряд.² В данной работе с помощью сканирующей электронной микроскопии изучено влияние морфологии поверхности полилактида на формирование биопленок различными микроорганизмами.

Для изменения морфологии поверхности образцов полилактида, изготовленных аддитивным методом наплавления термопластичных материалов, применяли механический, термический и химический виды обработки. Термическая и химическая обработка приводила к сглаживанию поверхности в различной степени, что повышало степень биообрастания, относительно исходных образцов.

Механическая обработка приводила к формированию развитой шероховатой поверхности. Показано, что степень биообрастания коррелирует с шероховатостью поверхности и найдено оптимальное значение шероховатости в наибольшей степени замедляющее формирование биопленок. Механическая обработка может рассматриваться как самостоятельный метод замедления обрастания и как способ активации поверхности для дальнейшей модификации противообрастающими агентами.

Литература

1. Gnanasampathan T., Karthäuser J.F., Spöllmann S., Wanka R., Becker H-W., Rosenhahn A. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, **14**, 16062-16073.
2. Zheng S., Bawazir M., Dhall A., Kim H-E., He L., Heo J., Hwang G. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 2022, 9:643722

ПРИМЕНЕНИЕ АЛКИЛСИЛИКАТОВ ДЛЯ ВВЕДЕНИЯ ИОННОЙ МЕТКИ В СТРУКТУРУ ФОТОКАТАЛИЗАТОРА И ПОСЛЕДУЮЩЕГО МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА

Путилин К.В.^{1,2}, Шлапаков Н.С.², Бuryкина Ю.В.² Анаников В.П.²

¹ Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова,
Москва, ул. Колмогорова, 1, стр.3

² Институт Органической Химии им. Н. Д. Зелинского, Москва, Ленинский проспект, 47 стр.1
e-mail: kirill2004@watertech21.ru

Изучение механизмов фотохимических реакций является нетривиальной задачей, требующей индивидуального подхода [1, 2, 3]. Одним из перспективных способов решения данной задачи является использование функционализированных фотокатализаторов. Так, введение в молекулу фотокатализатора ионной метки позволяет использовать масс-спектрометрию с ионизацией электрораспылением для анализа происходящих с ним превращений. В представленной работе рассматривается использование алкилсиликата в качестве источника 2-(4-пиридил)этильного радикала, внедряющегося в молекулу фотокатализатора 3DPAFIPN. Функционализированный фотокатализатор был выделен в чистом виде. Регистрация масс-спектра с ионизацией электрораспылением для фотокатализатора была проведена успешно, что подтверждает возможность его дальнейшего применения для исследования механизмов фотокаталитических реакций.

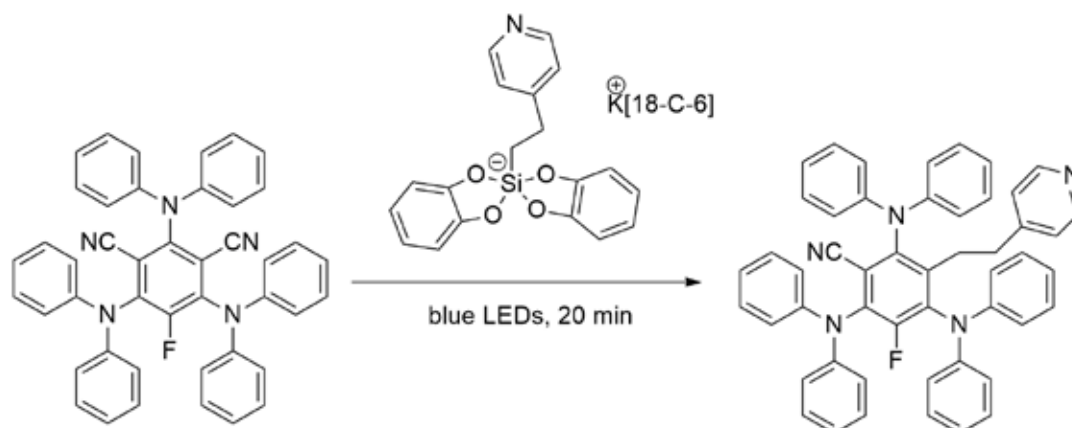


Рисунок 1

Список литературы:

1. Burykina J. V. et al. Selectivity control in thiol-yne click reactions via visible light induced associative electron upconversion // *Chemical Science*. – 2020. – Т. 11. – №. 37. – С. 10061-10070.
2. Burykina Ju.V., Kobelev A.D., Shlapakov N.S., Kostyukovich A.Yu., Fakhrutdinov A.N., König B., Ananikov V.P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, 61, e202116888.
3. Shlapakov N.S., Kobelev A.D., Burykina J.V., Kostyukovich A.Yu., König B., Ananikov V. P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, e202314208.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 24-13-00099.

ДЕНДРОНЫ И ДЕНДРИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПРОПАРГИЛАМИДОВ МОНО- И БИС-ИМИДАЗОЛ-4,5-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И CuAAC-ДЕНДРИМЕРЫ НА РАЗЛИЧНЫХ ПЛАТФОРМАХ НА ИХ ОСНОВЕ

Пушкарева Е.А.,^а Радаев Д.Д.,^а Бурилов В.А.,^а Соловьева С.Е.,^б Антипин И.С.^{а,б}

^а Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, 420111, Казань, ул. Кремлевская, 29/1,

e-mail: pushkareva.elizaveta@mail.ru

^б ИОФХ им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН, 420029, Казань, ул. Академика Арбузова, 8

Химия дендримеров остается одной из самых быстроразвивающихся областей органической химии. Такие гиперразветвленные структуры могут использоваться в медицине, в качестве катализаторов для реакций кросс-сочетания, а также в качестве наноразмерных реакторов и систем, имитирующих мицеллы.

Для получения дендримеров использовался конвергентный метод: молекула дендрона и ядра синтезировались индивидуально на основе пропаргиламида моно- и бис-имидазол-4,5-дикарбонической кислоты (рисунок 1). Благодаря наличию азидной группы в молекуле дендрона можно получить дендримеры первой генерации с использованием реакции азид-алкинового циклоприсоединения, а также в дальнейшем развить данный подход для синтеза высших генераций.

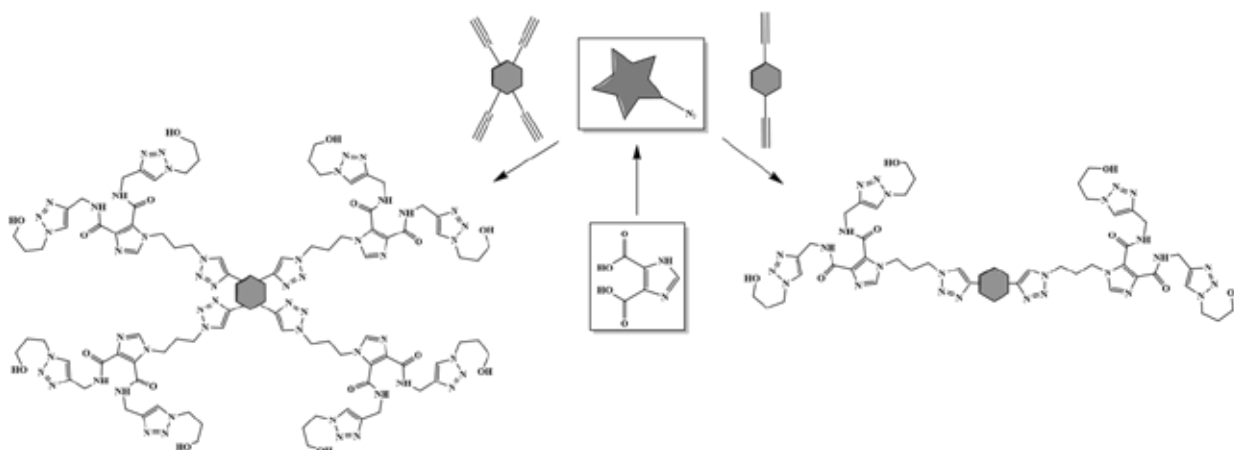


Рисунок 1. Синтез дендримеров на основе имидазол-4,5-дикарбонической кислоты.

Полученные вещества планируется исследовать в качестве стабилизаторов палладиевых наночастиц в реакциях восстановления нитроароматических соединений, а также в различных реакциях кросс-сочетания.

Благодарим грант РФФ № 22-13-00304 за финансовую поддержку

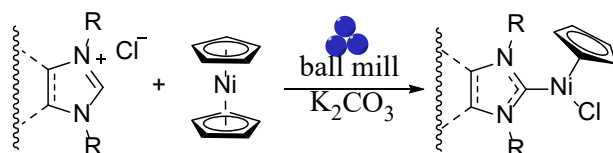
МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ СИНТЕЗА КОМПЛЕКСОВ (NHC)Ni(Cp)Cl

Пятаченко А.С., Хазипов О.В., Чернышев В.М.

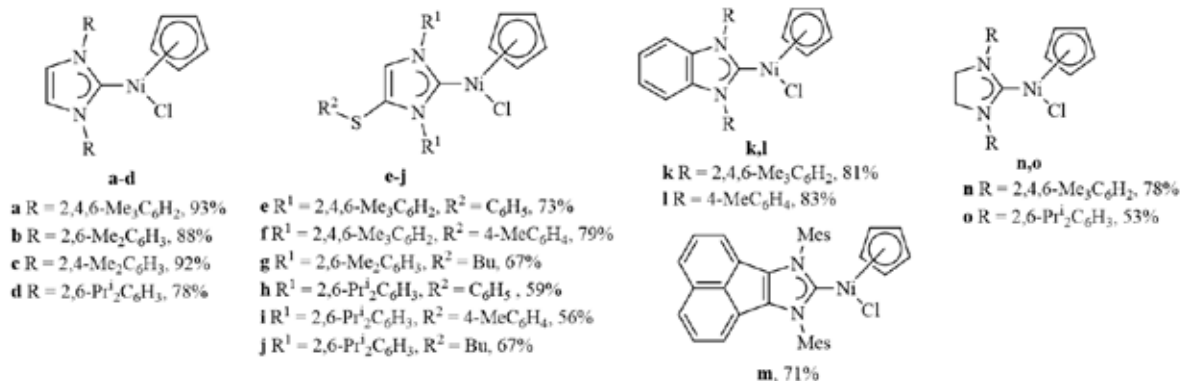
Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова
г. Новочеркасск
e-mail: anastasiapatacenko790@gmail.com

Комплексы никеля (NHC)Ni(Cp)Cl (NHC - N-гетероциклический карбеновый лиганд; Cp - цикlopentаденильный анион) – ключевые катализаторы в реакциях кросс-сочетания, C-H функционализации и многих других, играющих важную роль в современном органическом синтезе. Однако, описанные методики синтеза комплексов (NHC)Ni(Cp)Cl требуют использования токсичных растворителей, нагревания реакционной смеси и, зачастую, осуществляются в инертной атмосфере.

Нами разработан первый механохимический метод синтеза комплексов (NHC)Ni(Cp)Cl в аэробных условиях. Реакция между никелоценом и азольевыми солями (NHC-пролигандами) протекает с отличными выходами, при этом, стоит отметить, что использование добавки K₂CO₃ является критичным, поскольку предотвращает комкование смеси и выступает в роле осушителя.



В результате работы были получены и охарактеризованы комплексы типа (NHC)Ni(Cp)Cl ряда имидазола, имидазолина, бензимидазола и аценафтоимидазола.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 24-23-00424



РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КАРБОБЕНЗОКСИФЕНИЛАЛАНИНА С ЭПИХЛОРГИДРИНОМ

Раджабзода С.И., Ашрафзода Ш., Икромов М.С., Авезов Ш.А.

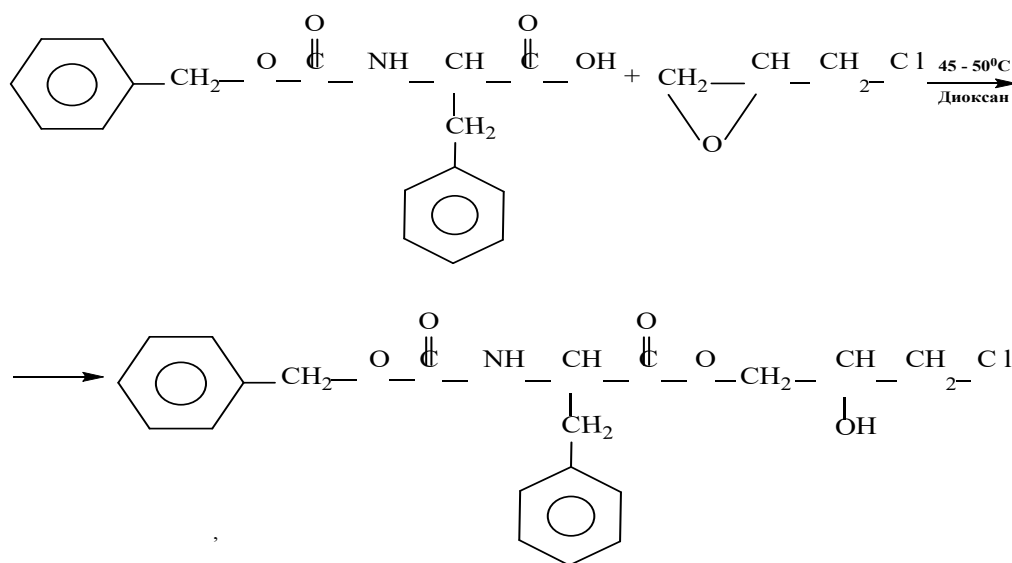
Научно-исследовательский институт Таджикского национального университета,
734025, Таджикистан, Рудаки проспект 17,
e-mail: ikromovich80@mail.ru

Производные глицерина и аминокислоты являются биологически активными соединениями и наиболее важные первичные продукты для синтеза различных классов органических соединений с биологической активностью¹.

В работе² мы сообщили о синтезе и изучении взаимодействия эпихлоргидрина с алифатическими аминокислотами. Для выяснения вероятности получения новых биологически активных соединений в данной работе была изучена реакция конденсации Cbo - производных аминокислот ароматического ряда с эпихлоргидрином.

Взаимодействие Cbo-аминокислотных производных ароматического ряда с эпихлоргидрином проводилось в среде растворителя 1,4-диоксан при температуре 45-50 °C.

Реакция 2-хлорметилоксирана с (карбобензоксифенил-аланин) **Cbo-Phe-OH** проводили по следующей схеме.



Выход продукта реакции 1-хлор-3-карбобензоксифенилаланилопропан-2-ола (1-хлор-3- Cbo-Phe-O-пропан-2-ола) составил 79.3%.

Ход реакции и чистоту синтезированных соединений контролировались методом тонкослойной хроматографии. Состав и строение полученных соединений подтверждены методом элементного анализа, получением спектров ИК, Масс. и ПМР.

Литература

1. Раджабов, С.И. Изучение фармакологические активности производных эпихлоргидрина, моно- и дихлоргидрина глицерина с остатками аминокислотами и пептидами/ С.И. Раджабов, Т.Ю. Юсупов, М.Б. Каримов// Материалы республиканской научно-практической конференции «Перспективы развития исследований в области химии координационных соединений», посвященной 70-летию доктора химических наук, профессора Азизкулова Онаджон Азизкуловны. Душанбе, 2011.-С.194-195.
2. Одинаев, С.Х. Синтез и физиологическая активность производных эпихлоргидрина на основе эфиров аминокислот /С.Х. Одинаев, С.И. Раджабов, М.Б. Каримов, Т.Ю. Юсупов// Вестник Дангаринского государственного университета. -№2 (2). – Дангара, 2015. – С.15-18.

Работа выполнена при финансовой поддержке ТФИ, проект №0124ТJI600 от 02.04.2024

НОВЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КРАСИТЕЛИ НА ОСНОВЕ [1,2,5]СЕЛЕНАДИАЗОЛО[3,4-*d*]ПИРИДАЗИНА ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СВЕТОДИОДОВ ИК-ДИАПАЗОНА

Рахимкулов Д.М.,^{а,б} Чмовж Т.Н.,^а Ракитин О.А.^а

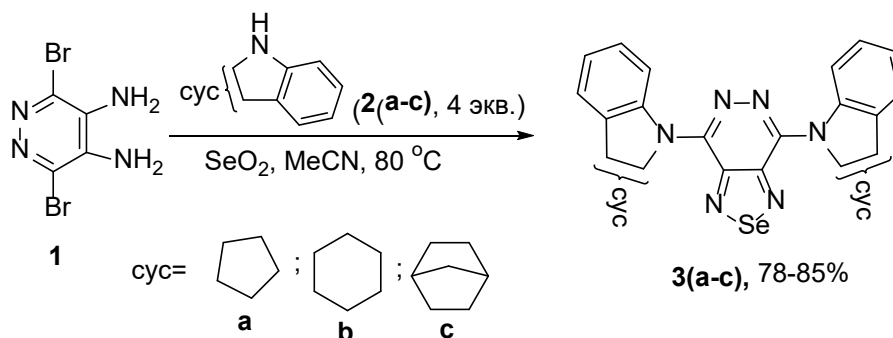
^а *Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН
119991 Москва, Ленинский просп. 47.*

e-mail: tim1661@yandex.ru

^б *Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
125047, Москва, Миусская площадь, 9*

В настоящее время существует насущная потребность в источниках света, излучающих в ИК-диапазоне. Перспективным направлением на пути разработки эффективных инфракрасных люминесцентных материалов является использование малых органических молекул, содержащих донорные (D) и акцепторные (A) билдинг-блоки [1]. Одним из наиболее перспективных направлений исследований в области ИК светоизлучающих материалов является синтез структур типа D-A-D на основе конденсированных 1,2,5-халькогенадiazольных систем, в частности неизвестного ранее 1,2,5-селенадiazоло[3,4-*d*]пиридазина.

С целью синтеза соединений типа D-A-D на основе [1,2,5]селенадiazоло[3,4-*d*]пиридазина была проведена *one pot* реакция замыкания селенадiazольного цикла в 3,6-дибромпиридазино-4,5-диаминах **1** с помощью диоксида селена в присутствии избытка (4 экв.) индолинов **2**; в результате были получены бис-индолиновые производные селенадiazолопиридазина **3** с высокими выходами.



Исследование физических свойств соединений **3(a-c)** показало, что они излучают свет в ИК области спектра ($\lambda_{\text{max}} = 1000\text{-}1044\text{ нм}$), что делает их перспективными материалами для использования в качестве активных излучающих слоев в органических светодиодах ближнего ИК-диапазона.

Литература

1. Korshunov V.M., Chmovzh T.N., Chkhetiani G.R., Taydakov I.V., Rakitin O.A., *Mendeleev Commun.*, 2022, **32**, 371-373.



СИНТЕЗ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ НОВЫХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ НА ОСНОВЕ 5-ХЛОРМЕТИЛФУРФУРОЛА

Рябов А.А.^{а, в} Бардина М.А.,^б Саверина Е.А.^{а, б} Фролов Н.А.,^а Верещагин А.Н.^а

^аИнститут органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 47,
e-mail: aryabov@ioc.ac.ru

^бТульский государственный университет, 300012, Тула, проспект Ленина 92,

^вРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская площадь 9

Пандемия SARS-CoV-2 (COVID-19) подчеркнула важность разработки инновационных и действенных дезинфицирующих средств, так как повсеместное применение антибактериальных препаратов привело к появлению устойчивых к ним резистентных штаммов микроорганизмов¹. На основании этого разработка новых четвертичных аммонийных солей (ЧАС), широко используемых в качестве компонентов антимикробных препаратов, представляется как надежный путь решения данной проблемы (рис. 1).

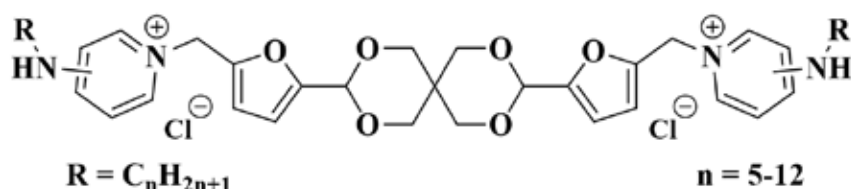


Рисунок 1. Общая формула полученных ЧАС.

В рамках проведённых исследований был создан экономически выгодный и «зелёный» метод получения антибактериальных ЧАС из рециркулируемых биоресурсов. Для определения биологической активности новых соединений были проведены испытания на планктонных клетках и биоплёнках. Наиболее впечатляющие результаты показал ЧАС, полученный из *n*-ара-октиламинопиридина. Это вещество проявило высокую активность против широкого спектра бактерий, включая устойчивые штаммы, и эффективно ингибировало формирование биоплёнок.

Литература

1. National Center for Emerging and Zoonotic Infectious Diseases (U.S.). Division of Healthcare Quality Promotion. Division of Healthcare Quality Promotion. *COVID-19: U.S. Impact on Antimicrobial Resistance, Special Report 2022*; U.S. Department of Health and Human Services: Atlanta, GA, USA, 2022.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-23-00410.

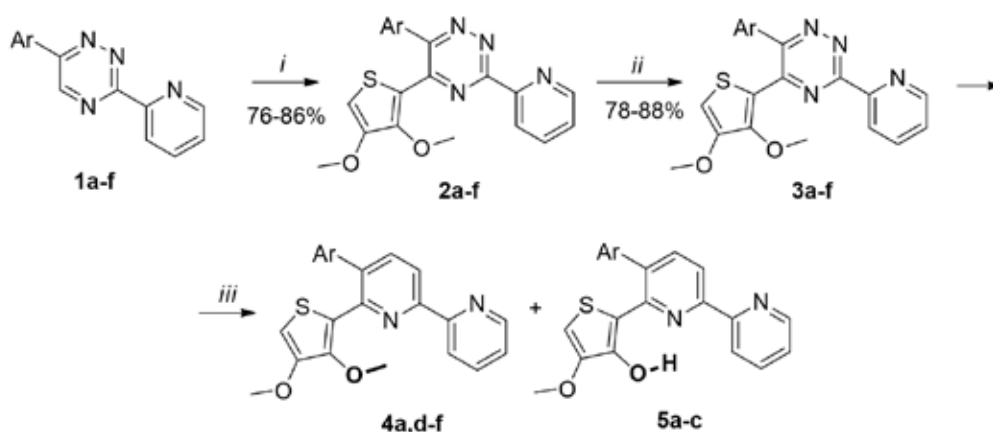
СИНТЕЗ НОВЫХ ЛИГАНДОВ 6-(2-ТИЕНИЛ)-2,2'-БИПИРИДИНОВОГО РЯДА: НЕОЖИДАННОЕ ДЕМЕТИЛИРОВАНИЕ В ХОДЕ РЕАКЦИИ БОДЖЕРА

Сайфутдинова Ю.М.,^а Валиева М.И.,^{а,б} Штайц Я.К.,^а Старновская Е.С.,^а Кудряшова Е.А.,^а
Рыбакова С.С.,^{а,б} Копчук Д.С.,^{а,б} Халымбаджа И.А.,^а Фатыхов Р.Ф.,^а Зырянов Г.В.^{а,б}

^а Уральский Федеральный Университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19
e-mail: iulia.saifutdinova@urfu.ru

^б Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского, УрО РАН,
620990, Россия, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/Академическая 20/22

6-(2-Тиенил)-2,2'-бипиридины потенциально могут использоваться в качестве лигандов для катионов различных металлов, в частности, платиновой группы. Для получения соединений данного ряда нами была использована «1,2,4-триазиновая» методология. А именно, для введения остатка тиюфена было выполнено нуклеофильное замещение водорода по окислительному варианту. Полученные аддукты **2a-f** были легко ароматизованы с использованием DDQ. Дальнейшая реакция Боджера с 2,5-норборнадиеном была реализована в условиях автоклава.



Ar = Ph (**a**); Ar = Tol (**b**); Ar = 4-MeOC₆H₄ (**c**); Ar = 4-Py (**d**); Ar = 4-FC₆H₄ (**e**); Ar = 4-ClC₆H₄ (**f**);

Реагенты и условия: *i*: 3,4-Диметокситиофен, ТФУК, к.т., 46 ч; *ii*: DDQ, 1,2-дихлорэтан, к.т., 24 ч; *iii*: 2,5-норборнадиен, 1,2-Cl₂C₆H₄, автоклав, 215 °С, 20 ч

Схема 1

Неожиданно в этих условиях в составе реакционной массы, помимо ожидаемых соединений, зачастую были обнаружены еще и продукты деметилирования метоксигруппы в положении С3 тиюфена. Структура полученных соединений была подтверждена данными ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, а также данными РСА одного из полученных продуктов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-73-10050.

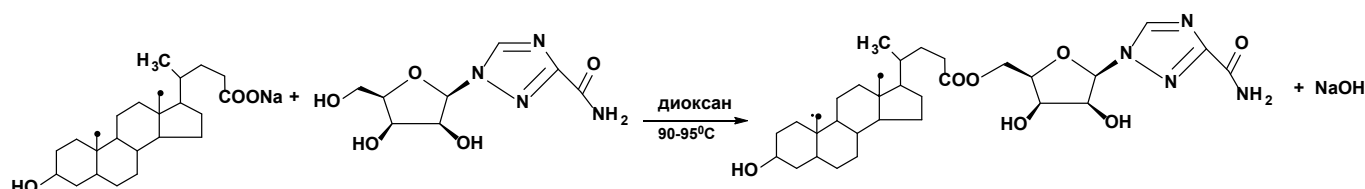


СИНТЕЗ И СТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ 1-БЕТА-D-РИБОФУРАНОЗИЛ-1Н-1,2,4-ТРИАЗОЛ-3- КАРБОКСАМИДА В СОЕДИНЕНИИ С ХОЛАНОВОЙ КИСЛОТОЙ

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

ТГМУ им. Абуали ибн Сино, Республиканский научно-клинический центр урологии (Душанбе),
Таджикистан проспект Рудаки 139
e-mail: nasrullo.samandarov@mail.ru

Одной из актуальных проблем современной органической химии является создание быстродействующих препаратов на основе синтетических аналогов биологически активных веществ, обладающих широким спектром физиологической активности и малой токсичностью. Реакции с холановой кислотой проводили при температуре 90-95°C в течение 4-4,5 часов с использованием в качестве растворителя 1,4-диоксана, что приводило к образованию ряда синтезированных: 1-бета-d-рибофуранозил-1n-1,2,4-триазол-3-карбоксамид-3 α ,7 β -дигидроксипрохолевых кислот. Ниже мы приводим схему реакции на примере синтеза.



Выход полученных соединений находится в пределах 80-87%, степень чистоты веществ определяли методом газовой хроматографии. На основании данных масс-спектра установлено, что основная фрагментация (разделение на части) соединений вещества 1-бета-d-рибофуранозил-1n-1,2,4-триазол-3-карбоксамид 3 α ,7 β -дигидроксипрохолевых кислот приводит к образованию молекулярных ионов и подтверждает массу этого вещества.

Литература

- Олимова Ш.Э., Самандаров Н.Ю., Алимов И.З. Влияние 3 α ,7 α -дигидроксипрохолевой кислоты +урсослит на изменения содержания желчных кислот у больных с метаболическим синдромом/ // SCIENCE AND WORLD International scientific journal. Науки и инновация 2021 №12 С. 77-79.
- Nazarova Z.J., Shcheglova I.V., Gafurova B.Sh., Samandarov N.Yu., Alimov I.Z.. Influence of ursolic acid and ursoslit on changes in the content of bile acids in patients with metabolic syndrome SCIENCE AND WORLD International scientific journal. Науки и инновация 2022 №12 С. 10-12.
- Samandarov N.Yu., Alimov I., Makhamadiev F., Olimova Sh. Synthesis and study of the structure of 1-beta-d-ribofuranosyl-1h-1,2,4-triazole-3-carboxamide in combination with cholic acid. "Путь науки" №10 (104) 2022 С. 16-19.
- Samandarov N.Yu.. Synthesis and biochemical study of cholelytic, hepatoprotective preparations "ursoslit". "Вестник науки" №10 (55) 2022 г. С. 106-116.

Работа выполнена при финансовой поддержке ТФИ, проект №0124ТЖ1600 от 02.04.2024

НОВЫЕ ТРЕХМЕРНЫЕ РЕДОКС-АКТИВНЫЕ МЕТАЛЛО-ОРГАНИЧЕСКИЕ КАРКАСЫ НА ОСНОВЕ Ni И Co С РАЗЛИЧНЫМИ N,N-ЛИНКЕРАМИ ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗА В РЕАКЦИЯХ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА И ВОССТАНОВЛЕНИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

Самороднова А.П., Хризанфоров М.Н., Шекуров Р.Р., Милюков В.А.

*ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН,
420088, Казань, Арбузова 8
e-mail: apsamorodnova@gmail.com*

Поиск новых электрокаталитических систем является актуальной задачей в современном материаловедении и энергетике. Важность разработки эффективных и устойчивых катализаторов обусловлена необходимостью перехода на возобновляемые источники энергии. Традиционно, драгоценные металлы, такие как платина, используются в качестве катализаторов в реакциях выделения водорода (HER) и восстановления углекислого газа (CO_2RR), однако их высокая стоимость и ограниченные запасы стимулируют поиск альтернативных материалов.

Ферроценсодержащие полимеры зарекомендовали себя как перспективные материалы, демонстрирующие высокие электрокаталитические свойства благодаря своей уникальной структуре и стабильности. Эти полимеры обладают способностью эффективно переносить электроны и обеспечивать стабильную каталитическую активность, что делает их идеальными кандидатами для замены традиционных катализаторов на основе драгоценных металлов.

Наше исследование направлено на разработку новых трехмерных редокс-активных металло-органических каркасов (MOF) на основе никеля (Ni) и кобальта (Co), содержащих 1,1'-ферроцендиил-бис(*H*-фосфинат) и различные линкеры. Данная работа направлена на разработку новых трехмерных редокс-активных металло-органических каркасов на основе никеля и кобальта, полученных из 1,1'-ферроцендиил-бис(*H*-фосфинатов) и различных линкеров, включая 1,2-ди(4-пиридил)этилен, 4,4'-триметиленбипиридин и 1,2-бис(3-пиридил)этан. Синтезированные полимеры демонстрируют многообещающие электрокаталитические свойства, с явными преимуществами в зависимости от используемых линкеров. В частности, замена 4,4'-бипиридина на 1,2-ди(4-пиридил)этилен, 4,4'-триметиленбипиридин и 1,2-бис(3-пиридил)этан привела к значительному улучшению каталитической эффективности и стабильности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-73-10203.



СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ N⁶-БЕНЗИЛАДЕНИНА С ПРОТИВОВИРУСНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Семенова Ю.Д.,^{аb} Зенченко А.А.,^b Ословский В.Е.^b

^aМИРЭА- Российский технологический университет (ИТХТ),
119571, Москва, проспект Вернадского, 86

^bИнститут молекулярной биологии им. В.А. Энгельгардта РАН, 119991, Москва, ул. Вавилова, 32
e-mail: ula.semenova@gmail.com

Цитокинины – группа природных фитогормонов, представляющих собой производные аденина, содержащие в N⁶-положении гидрофобный заместитель. На сегодняшний день известно множество синтетических аналогов природных цитокининов и цитокининовых нуклеозидов, обладающих не только фитогормональной активностью¹, но и другими видами биологической активности, включая противоопухолевую, противовирусную и др.². Поэтому синтез новых модифицированных производных аденина и аденозина, а также оценка их биологических свойств являются актуальной задачей.

В данной работе синтезирована серия N⁶-замещенных производных аденина и аденозина с использованием эффективных химических и химико-ферментативных методов синтеза, включая: региоселективное алкилирование N⁶-ацетил-2',3',5'-три-О-ацетиладенозина, аминирование 6-хлорпурина рибозида и 6-хлорпурина, расщепление N-гликозидной связи производных аденозина кислотным или ферментативным гидролизом и др.

Для всех полученных соединений была оценена противовирусная активность в отношении ряда РНК вирусов, принадлежащих к роду *Orthoflavivirus* и *Enterovirus*. Изучено влияние наличия и модификации углеводного фрагмента, а также влияние размера и строения заместителя в N⁶-положении пурина на проявление биологических свойств.

В результате были выявлены соединения, эффективно подавляющие репродукцию как различных видов энтеровирусов человека, так и ортофлавиринов человека.

Литература

1. Oshchepkov M.S., Kalistratova A.V., Savelieva E.M., Romanov G.A., Bystrova N.A., Kochetkov K.A. *Russ. Chem. Rev.*, 2020, **89**, 787.
2. Drenichev M.S., Oslovsky V.E., Mikhailov S.N. *Curr. Top. Med. Chem.*, 2016, **16**, 2562.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 24-74-00010.

СИНТЕЗ КОНЬЮГАТОВ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ С ЭРЛОТИНИБОМ ПУТЁМ CuAAC ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ФДТ

Сеньков В.С., Бортневская Ю.С., Жданова К.А., Брагина Н.А.

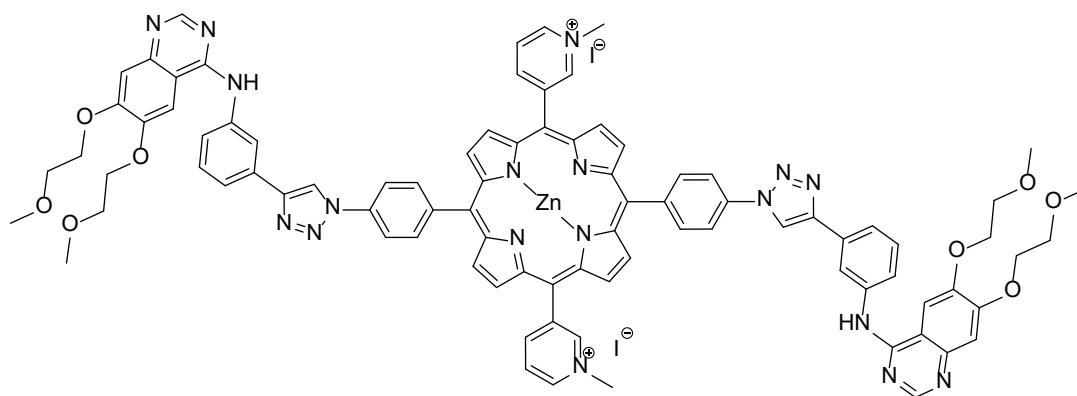
РТУ МИРЭА, 119571, Москва, проспект Вернадского 86,
e-mail: vssenkov@yandex.ru

Онкологические заболевания представляют собой широкий класс новообразований, лечение которых является целью многих исследований. Фотодинамическая терапия (ФДТ) - один из современных методов лечения, отличающийся неинвазивностью и отсутствием побочных эффектов.

ФДТ состоит из трёх основных компонентов: фотосенсибилизатор (ФС), свет и кислород. Накапливаясь в раковых клетках организма, молекулы ФС под воздействием излучения генерируют активные формы кислорода (АФК), деструктивно воздействующие на опухолевые клетки.

Ограничение эффективности ФДТ может быть связано с активацией белков семейства тирозинкиназ, отвечающих за механизмы клеточной выживаемости. Низкомолекулярный препарат Эрлотиниб является опухоль-специфичным молекулярным вектором и ингибирует действие этих белков, предотвращая процесс фосфорилирования. Создание препаратов на основе ФС и нацеливающего лиганда является актуальным направлением исследования. Данная работа посвящена синтезу конъюгатов Эрлотиниба с мезо-арилпорфиринами для противоопухолевой ФДТ.

Порфирин был получен конденсацией пиррола, никотинового альдегида и п-ацетамидобензальдегида по методу Адлера-Лонго в среде пропионовой кислоты. После удаления ацетильной защитной группы были проведены реакции азидирования и кватернизации с последующим получением цинкового комплекса катионного азидопорфирина. Завершающим этапом синтеза стало медь-катализируемое азид-алкиновое циклоприсоединение терминальной алкиновой группы Эрлотиниба к азидопорфиру.



Литература

1. Bortnevskaia Y.S., Shiryayev N.A. *Pharmaceutics*, 2023, **15**, 1284.
2. Koifman O.I., Ageeva T.A. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2022, **58**, 443-479.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (соглашение №22-73-10176).



КОБАЛЬТ-КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ВВЕДЕНИЕ ТРЕТ-БУТИЛПЕРОКСИ ФРАГМЕНТА В ЦИКЛИЧЕСКИЕ СН-КИСЛОТЫ

Сердюченко П.Ю.^а, Битюков О.В.^{а,б}, Виль В.А.^а, Терентьев А.О.^{а,б}

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

^бРоссийский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл. 9.
e-mail: mr.pavelser@mail.ru

На сегодняшний день органические пероксиды являются важной частью химической промышленности. Представители этого класса соединений широко используются в полимерной промышленности в качестве инициаторов свободнорадикальной полимеризации [1], а также в медицине и агрохимии, а также в качестве действующих веществ противопаразитарных, противомаларийных и бактерицидных препаратов [2]. Отсюда следует, что исследование и разработка методов селективного синтеза новых органических пероксидов является актуальным направлением.

Настоящая работа посвящена разработке метода введения *трет*-бутилперокси фрагмента в структуру циклических СН-кислот [3] (схема 1) и является продолжением исследования коллектива лаборатории №13 по теме: пероксидирование β-дикарбонильных соединений и их производных. Было установлено, что соли Co(II), Fe(III), Mn(III), Cu(II) способны катализировать пероксидирование широкого ряда алкил/арил замещённых циклических СН-кислот, таких как 4-гидрокси-2(5H)-фураноны и кислоты Мельдрума (Схема 1).

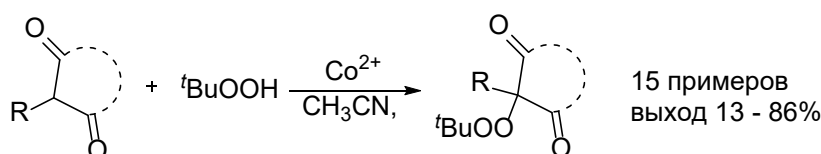


Схема 1. Пероксидирование циклических
СН-кислот *трет*-бутилгидропероксидом катализируемое солями Co(II).

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

Литература:

Ando. W. *John Wiley and Sons*, 1992, 195-219

Yuanqing T., Yuxiang D., Jonathan L. *Med. Res. Rev.* 2004, **24**, 425–448

Bitjukov O., Serdyuchenko P., Vil' V., Nikishin G., L.-N. He Terent'ev A., *Eur. J. Org. Chem.* **2024**, 27, e202400078

Zografos A., Georgiadis D. *Synthesis*, 2006, **19**, 3157-3188

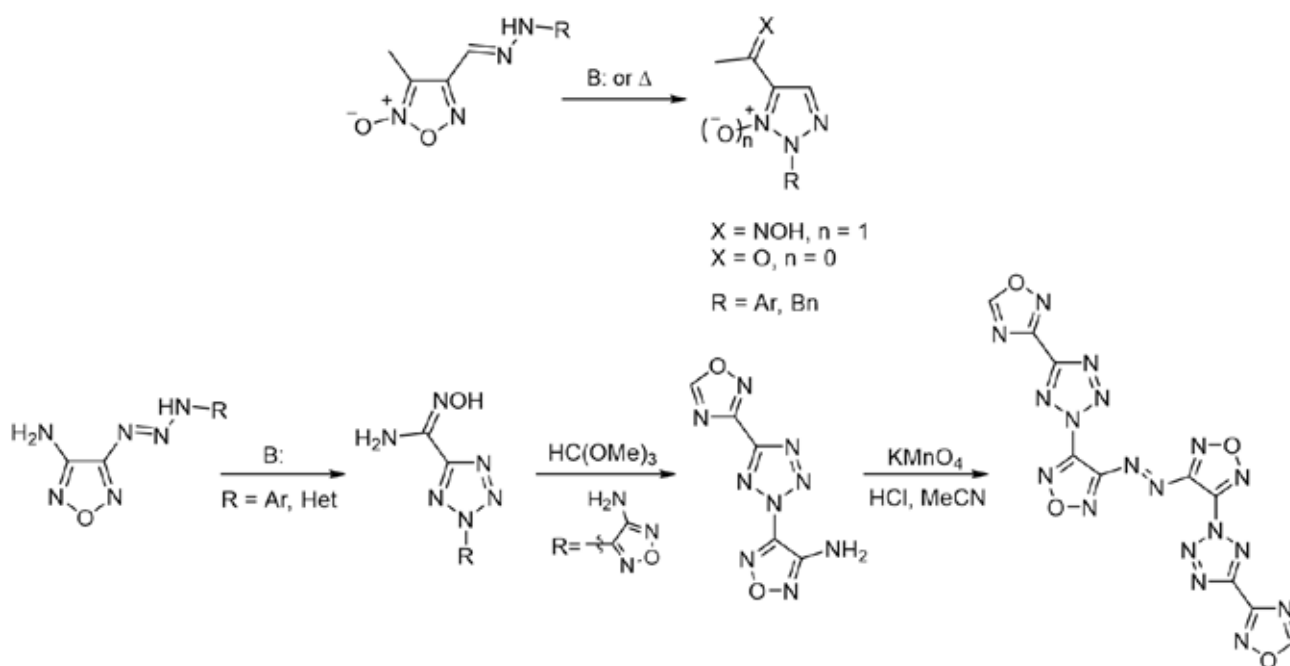
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 21-73-10016

АЗОЛ-АЗОЛЬНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,2,5-ОКСАДИАЗОЛОВ

Серeda В.А., Ферштат Л.Л.

Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского РАН,
г. Москва, Ленинский проспект, 47, 119991
e-mail: vera.sereda@gmail.com

Азол-азольная перегруппировка, также известная, как перегруппировка Боултона-Катрицкого, представляет значительный интерес в химии гетероциклов, поскольку позволяет осуществлять одностадийные взаимные превращения азолов. В представленной работе разработаны методы получения функциональных производных 2*H*-1,2,3-триазолов и 2*H*-тетразолов из (фуроксанил)гидразонов и (фуразанил)триазенов, соответственно. На основе данной перегруппировки было получено два новых полиазотных соединения, содержащих несколько различных высокоэнергетических азолов.



Литература

1. Sereda V.A., Fershtat L.L. *Mendeleev Commun.* 2023, **33**, 6, 764-766.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 19-73-20074-П.



РЕАКЦИЯ [3+2] ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ НЕСТАБИЛИЗИРОВАННЫХ АЗОМЕТИН-ИЛИДОВ К β -ХЛОРАКРОЛЕИНАМ

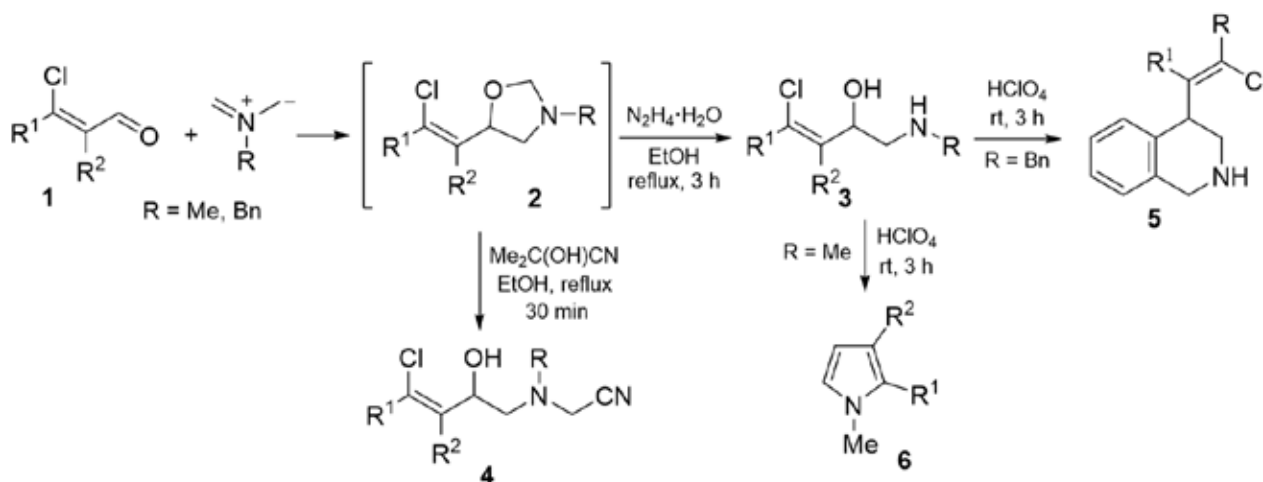
Смородина А.А., Буев Е.М., Мошкин В.С., Сосновских В.Я.

Институт естественных наук и математики,
Уральский федеральный университет, 620000, Екатеринбург, ул. Мира, 19
e-mail: smorodina.anastasia@mail.ru

Нестабилизированные азометин-илиды являются одними из самых удобных реагентов для синтеза азагетероциклов и алкиламинов. Однако их широкое применение началось только в последние 40 лет, и данные об их реакционной способности до сих пор ограничены. Поскольку потенциально они могут участвовать в циклоприсоединении как $C=C$, так и по $C=O$ связям, нам была поставлена задача впервые изучить хемоселективность реакции при совместном присутствии этих функциональных групп в молекуле.

Было обнаружено, что [3+2] циклоприсоединение β -хлоракролеинов **1** и нестабилизированных азометин-илидов, получаемых *in situ* из различных прекурсоров, селективно проходит по карбонильной группе и приводит к образованию 5-замещенных оксазолидинов **2**. Данные аддукты были деметилированы до (*Z*)-4-хлор-1-амино-3,4-замещенных-3-ен-2-олов **3** с выходами 36–100%. Также было показано, что оксазолидиновый цикл легко может быть раскрыт с помощью ацетонциангидрина, что приводит к соответствующим аминонитрилам **4**.

Интересно, что при перемешивании (*Z*)-4-хлор-1-(бензиламино)-3-ен-2-олов **3** в хлорной кислоте были получены 4-замещенные тетрагидроизохинолины **5**, а перемешивание (*Z*)-4-хлор-1-(метиламино)-3-ен-2-олов **3** в таких же условиях приводило к *N*-метилпирролам **6**.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-73-10008.

[4+2]/РЕТРО-[4+2]-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ КАК ПОДХОД К ЭЛЕКТРОНОДЕФИЦИТНЫМ ЦИКЛОГЕПТАТРИЕНАМ

Соколова А.Д., Белый А.Ю.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 47,
e-mail: alenasklva@gmail.com

Ранее в нашей лаборатории был разработан подход к синтезу циклогептатриенов, содержащих до пяти электроноакцепторных заместителей, через тандемное [4+2]/ретро-[4+2]-циклоприсоединение. В рамках развития данного метода нами показана возможность перехвата нестабильных цикlopentadiенонов циклопропенкарбоксилатами на примере тетра(метоксикарбонил)циклопентадиенона и получен ряд новых циклогептатриенов². Квантовохимическими расчетами уточнена реакционная способность данного цикlopentadiенона, которая ранее трактовалась неверно³.

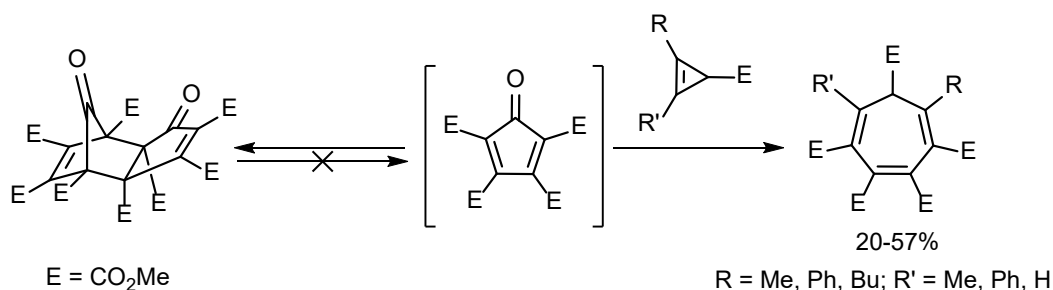


Схема 1. Реакции тетра(метоксикарбонил)циклопентадиенона с циклопропенкарбоксилатами.

Также нами показано, что в данную реакцию вступают пироны. Взаимодействие метилкумалата с циклопропенкарбоксилатами приводит к соответствующим циклогептатриенам с высокими выходами².

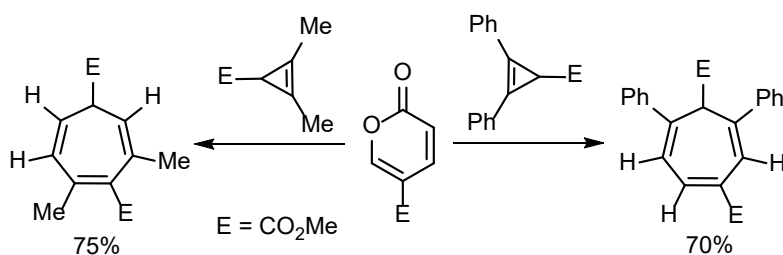


Схема 2. Реакции метилкумалата с циклопропенкарбоксилатами.

Литература

1. Platonov D.N., Belyy A.Yu., Ananyev I.V., Tomilov Yu.V. *Eur. J. Chem.*, 2016, **2016**, 4105.
2. Sokolova A.D., Belyy A.Yu., Salikov R.F., Platonov D.N., Tomilov Yu.V. *Synthesis*, 2024, **56**, 2581.
3. Cookson R.C.; Henstock J.B.; Hudec J.; Whitear B.R.D. *J. Chem. Soc. C* 1967, 1986.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-73-10181.



СИНТЕЗ 4-(ПИРИДИН-2-ИЛОКСИ)-1,2,4-ТИАДИАЗОЛ-5(4H)-ОНОВ

Солодянкина О.В., Байкова С.О., Байков С.В.

Санкт-Петербургский государственный университет,
198504, Санкт-Петербург, Университетский проспект 26,
e-mail: st095078@student.spbu.ru

1,2,4-Тиадiazолы широко применяются в медицине в качестве противовирусных, противобактериальных и противоопухолевых средств.^{1,2} Одной из стартовых платформ для синтеза данного типа гетероциклов являются амидоксимы.³

Ранее было показано, что гидрокси-группа оксимов легко атакует 2-положение пиридин-*N*-оксидов, активированных с помощью гексафторфосфат бромтрипирролидинофосфония (PyBrOP). При этом образуются соответствующие *O*-пиридилоксимы.⁴ Мы решили проверить возможность протекания подобной реакции для амидоксимов. В результате проделанной работы было показано, что за счёт активации PyBrOP пириди-*N*-оксиды способны реагировать с амидоксимами, образуя при этом исключительно продукты замещения по атому кислорода. Далее полученные *O*-пиридиламидоксимы были трансформированы в 4-(пиридин-2-илокси)-1,2,4-тиадiazол-5(4H)-оны действием хлоркарбонилсульфенил хлорида.

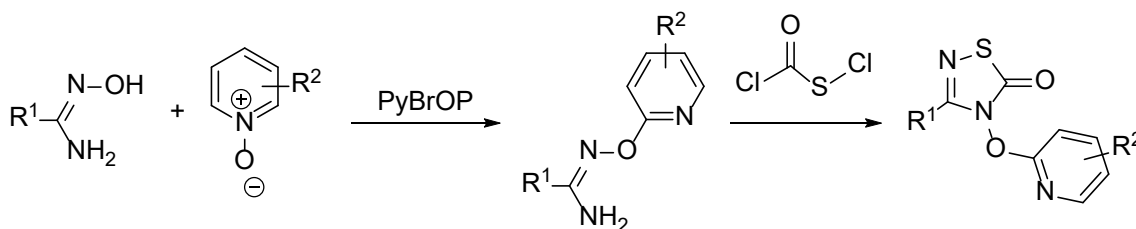


Рисунок 1. Схема синтеза 4-(пиридин-2-илокси)-1,2,4-тиадiazол-5(4H)-онов.

Чистота и структура полученных соединений были подтверждены методами ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии высокого разрешения.

Литература

1. Ren P., Yu C., Zhang R., Nie T., Hu Q., Li H., Zhang X., Zhang X., Li S., Liu L. Dai W., Li J., Xu Y., Su H., Zhang L., Liu H., Bai Fang. *Eur. J. Med. Chem.*, 2023, **249**, 115129.
2. Shetnev A., Tarasenko M., Kotlyarova V., Baykov S., Geyl K., Kasatkina S., Sibinčić N., Sharoyko V., Rogacheva E.V., Kraeva L.A. *Mol. Divers.*, 2023, **27**, 651.
3. Baykov S., Semenov A., Tarasenko M., Boyarskiy V.P. *Tetrahedron Lett.*, 2020, **61**, 152403.
4. Yuan C., Han, F., Jia L., Hu X. *Tetrahedron Lett.*, 2021, **78**, 153254.

Все физико-химические измерения проводились в Научном парке Санкт-Петербургского государственного университета (РЦ «Магнитно-резонансные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества»).

Сонин И.В., Лемпорт П.С., Аверин А.Д., Ненайденко В.Г.

2,9-Дизамещённые-1,10-фенантролины активно исследуются в качестве лигандов для создания материалов, обладающих люминесцентными свойствами¹. Эти соединения² являются перспективными N,O-гибридными лигандами для селективного разделения лантаноидов и актиноидов³. Введение дополнительных заместителей в фенантролиновый остов позволяет настраивать координационные свойства лигандов.

На основе дикарбоновой кислоты **3** нами получена серия новых лигандов **4a-c**, а также синтезирована дикарбоновая кислота **5**, являющая ценным субстратом для создания принципиально новых лигандов **6a-c** (схема 1).

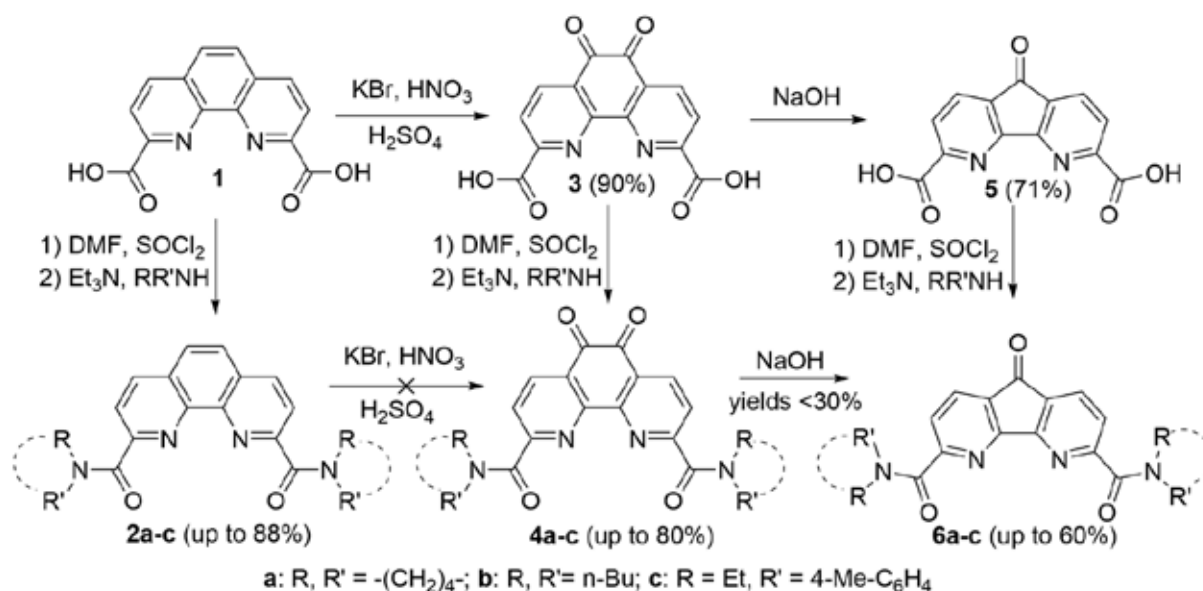


Схема 1. Синтез дикарбоновой кислоты **3** и её дальнейшие трансформации

ЯМР-титрование лиганда **4a** солями различных металлов, как лантаноидов, так и некоторых *d*-элементов (Cd, Pb, Zn, Cu, Ag, Hg), свидетельствует о том, что лиганд **4a** в растворе CD₃CN способен к образованию комплексов различной стехиометрии. На основе лигандов **4** получены индивидуальные комплексные соединения с нитратами La, Nd, Eu, Gd, Tb, Lu. В настоящее время исследуются люминесцентные свойства полученных комплексных соединений.

Литература

1. Accorsi G. et al. Armaroli N. *Chemical Society Reviews*, 2009, **38**, 1690–1700.
2. Xu L., Yang X., Zhang A., Xu C., Xiao C. *Coordination Chemistry Reviews*, 2023, **496**.
3. Alyapyshev M.Y., Babaina V.A., Tkachenko L.I. *Radiochemistry*, 2014, **56**, 6, 565–574.



ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РОБОТИЗАЦИИ В ХИМИЧЕСКИХ СИНТЕЗАХ

Столетов П.А., Фатыхова А.А., Адыегамов М.Ш., Голубь А.О.,
Серов Н.Ю., Штырлин В.Г., Гимадиев Т.Р.

*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова,
420008, Казань, Кремлевская 18,
e-mail: stoletov.pavel11@mail.ru*

Синтез химических веществ в лабораторных условиях – это зачастую очень длительный и трудоемкий процесс. Традиционные методы синтеза подразумевают ручные операции, а также постоянный контроль за протеканием реакции, что может быть подвержено человеческой ошибке и требует значительных затрат времени и ресурсов. Роботизация процессов химического синтеза – крайне перспективная область, ведь с помощью ее методов возможно не только минимизировать человеческий фактор при выполнении исследований, но и уменьшить необходимость в контроле над процессом, что может быть крайне важно при проведении экспериментов в неблагоприятных для человека условиях.

Настоящая работа посвящена использованию роботизированных синтезов в химической лаборатории. Синтезы осуществлялись на установке, сделанной на базе автоматизированной системы для ПЦР тестов от компании SmartLifeCare. Мониторинг результатов синтеза проводился с помощью ВЭЖХ-системы Knauer Smartline.

Роботизированная установка позволяет проводить до 16 параллельных реакций, каждая из которых имеет различные концентрации реагентов. С помощью данной установки было исследовано влияние условий на реакцию пептидного синтеза из глицина с участием триметафосфата натрия¹. В изменяемых параметрах присутствовали: концентрации и соотношения реагентов (глицин и триметафосфат натрия), концентрация щелочи, время и температура нагрева реакционной смеси.

Литература

1. Serov N.Yu., Shtyrilin V.G., Khayarov Kh.R., *Amino Acids* 2020, **52**, 811.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности FZSM-2024-0002.

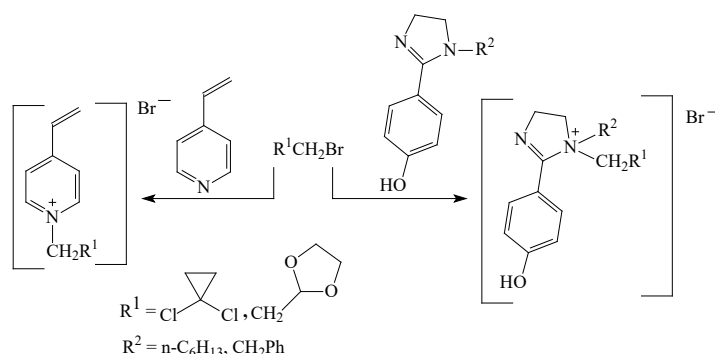
ЦИКЛИЧЕСКИЕ АЦЕТАЛИ И ГЕМ-ДИХЛОРЦИКЛОПРОПАНЫ В СИНТЕЗЕ ПРАКТИЧЕСКИ ВАЖНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Султанова Р.М., Хуснутдинова Н.С., Борисова Ю.Г., Злотский С.С.

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1
e-mail: yulianna_borisova@mail.ru

Соединения, содержащие циклоацетальный или гем-дихлорциклопропановый фрагменты, проявляют противомикробную активность и влияют на показатели агрегации тромбоцитов и плазменного звена гемостаза¹⁻³.

Соответствующие бромпроизводные мы использовали для получения четвертичных аммониевых солей (ЧАС), содержащих гем-дихлорциклопропановый или циклоацетальный фрагменты.



В ряду полученных производных имидазолинов и пиридинов найдены соединения с высокой антимикробной и биоцидной активностью. Отметим, что ЧАС, содержащие гем-дихлорциклопропановый или циклоацетальный фрагменты, показали высокую активность как катализаторы межфазных реакций.

Литература

1. MdShafaat Al Mehedi, and Jetze J. Tepe. *Advanced Synthesis and Catalysis*. 2020, **362**, 20, 4189.
2. Султанова Р.М., Хуснутдинова Н.С., Борисова Ю.Г., Раскильдина Г.З., Мещерякова С.А., Самородов А.В., Злотский С.С. *Изв. АН Сер. хим.* 2023, **72**, 7, 1711.
3. Раскильдина Г.З., Сахбудинова Г.Н., Пурыгин П.П., Бондарева Н.А., Борисова Ю.Г., Злотский С.С. *Бутлеровские сообщения*, 2021, **65**, 1, 53.

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки России в сфере научной деятельности FEUR-2023-0006 «Разработка и создание малотоннажных продуктов и реагентов (ингибиторы коррозии и солеотложения, антиоксиданты, биоциды, присадки и др.) для процессов нефтегазохимии и очистки водных сред от загрязнений, замещающих импортные вещества и материалы. Теоретические и экспериментальные подходы».



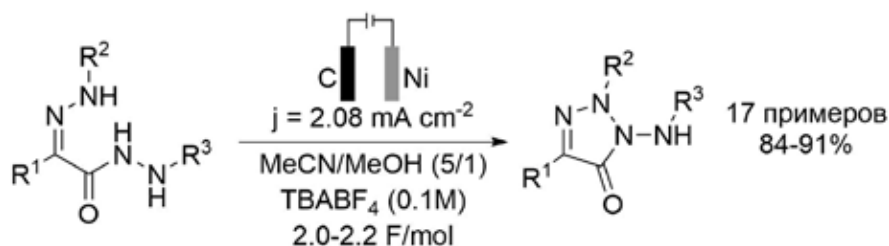
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ РЯДА 1,2,3-ТРИАЗОЛОН-1-АМИНОВ

Титенкова К.Ю., Чаплыгин Д.А., Ферштат Л.Л.

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 47,
email: ksseniiq@gmail.com*

Разработка новых эффективных подходов к конструированию N-N связей является привлекательным направлением современной органической химии за счет высокой важности полиазотных гетероциклических соединений как в поиске биологически активных компонентов, так и среди функциональных материалов нового поколения. В связи с этим, органический электрохимический синтез в последнее десятилетие все более активно заявляет о себе как об эффективной альтернативе существующим подходам классического окисления и восстановления. Однако большая часть существующих подходов базируются на окислительных или восстановительных методах образования связей C-N или C-C, в то время как циклизации с образованием N-N связи ограничиваются несколькими примерами.

Описанные в литературе методики получения производных триазолонов не отличаются высокой эффективностью и воспроизводимостью. Более того, все они сводятся к синтезу 1,2,4-триазолонов, в то время как 1,2,3-триазолонам посвящено ограниченное количество работ. В свою очередь, разработанный метод синтеза 1,2,3-триазолон-1-аминов посредством электрохимического окисления отличается мягкими условиями протекания реакции, что позволяет получать целевые соединения с высокими выходами. Исследуемая реакция также является примером немногочисленного класса электрохимических трансформаций, включающих формирование N-N связи, изучение которых является крайне актуальной задачей для получения азотсодержащих гетероциклов. Также высокая селективность условий позволяет получить ряд полиазотных ансамблей с ранее недоступными заместителями, в том числе гетероциклическими.



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-73-01158)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ СТРУКТУРОЙ И МЕХАНИЗМОМ ЦИТОТОКСИЧНОСТИ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Тихомиров А.Д., Егорова К.С., Анаников В.П.

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
Ленинский проспект 47, г. Москва, 119991, Российская Федерация;
e-mail: alexey-tihomirov@ioc.ac.ru*

Ионные жидкости (ИЖ) благодаря своим уникальным свойствам нашли широкое применение в различных областях современной науки. Однако их биологические свойства, особенно цитотоксические эффекты, до сих пор не описаны строгими математическими моделями. Настоящее исследование направлено на выявление и объяснение структурных факторов, влияющих на цитотоксичность ИЖ.¹

Мы изучили взаимосвязи между структурными элементами ИЖ и их цитотоксическими эффектами. В частности, была исследована корреляция между длиной боковой алкильной цепи в катионе ИЖ и их полумаксимальной цитотоксической концентрацией (CC_{50}). Был охарактеризован ряд 1-алкил-3-метилимидазолиевых ИЖ с общей формулой C_nMImCl (n – число атомов углерода в алкильной цепи). Анализы проводились на клеточных линиях HEK293T (эмбриональные клетки почек человека) и CaCo-2 (клетки колоректальной аденокарциномы), при помощи MTS-теста.

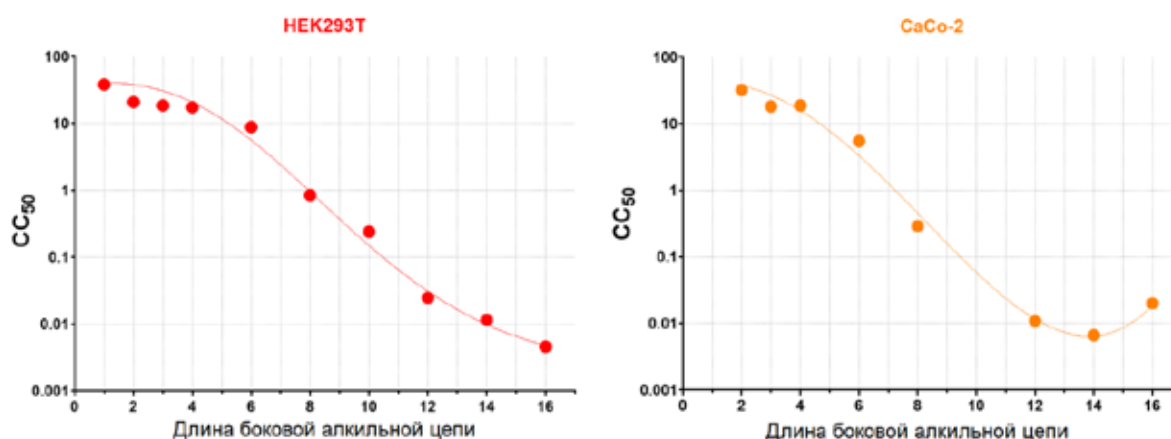


Рис. 1. Зависимость цитотоксической концентрации (CC_{50}) от длины боковой алкильной цепи в катионе имидазолиевых ИЖ.

Тенденция к снижению CC_{50} (росту цитотоксичности) наблюдалась вплоть до цепи C14. Интересно, что увеличение длины цепи до C16 и выше приводило к снижению цитотоксичности у клеток CaCo-2, что указывает на сложную взаимосвязь между липофильностью молекул ИЖ и их воздействием на эукариотические клетки (Рис. 1). В дальнейшем наше моделирование позволит напрямую сравнивать ИЖ с точки зрения их цитотоксичности для разработки более безопасных реагентов и реакционных сред.

Литература

1. Ksenia S. Egorova, Evgeniy G. Gordeev, and Valentine P. Ananikov, Chem. Rev. 2017, 117, 10, 7132-7189. DOI:10.1021/acs.chemrev.6b00562

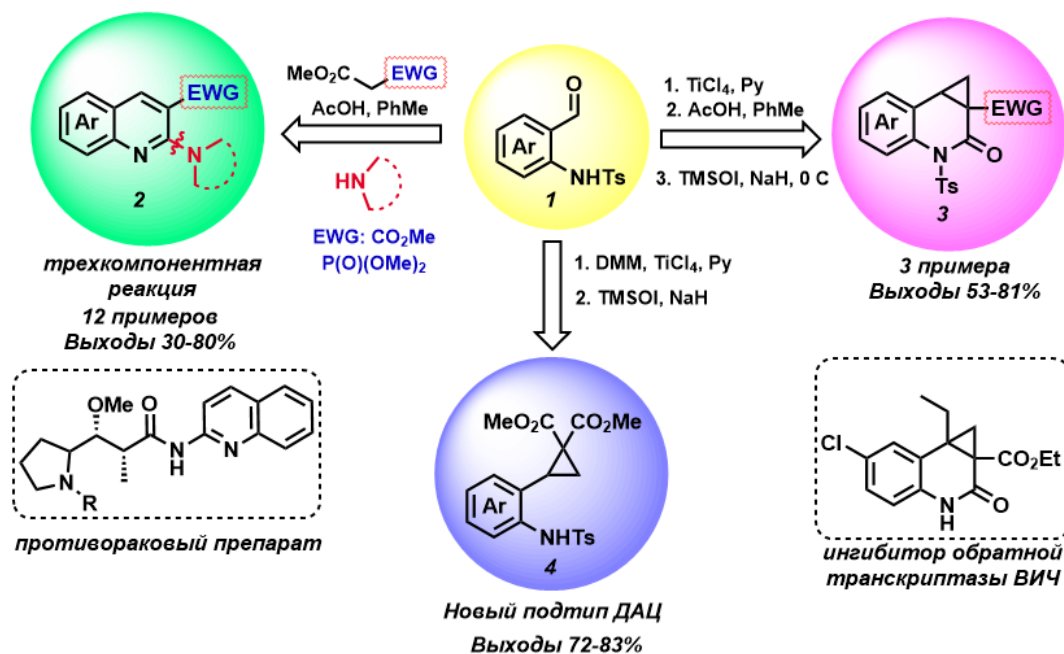
ДИВЕРГЕНТНАЯ СХЕМА СИНТЕЗА 2-АМИНОХИНОЛИНОВ, 2-АМИНОАРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОПРОПАНОВ И ЦИКЛОПРОПАХИНОЛОНОВ

Тихонов Т.П.^а, Шорохов В.В.^а, Иванова О.А.^а, Трушков И.В.^б

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

^бИнститут органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
e-mail: tikhonov-tim@mail.ru

В рамках исследования была найдена оригинальная трехкомпонентная домино-реакция орто-аминобензальдегидов **1** с малоновым эфиром и его аналогами, протекающая в присутствии уксусной кислоты и вторичных аминов приводящая к образованию фармакологически важных 2-аминохинолинов **2**¹. С другой стороны, конденсация бензальдегидов **1** с малоновым эфиром в мягких условиях под действием TiCl_4 в присутствии пиридина приводит к образованию аддуктов Кневенагеля – алкенов, циклизация которых и последующее циклопропанирование приводит к образованию циклопропа[с]хинолонов **3**, скелет которых входит в состав ингибиторов обратной транскриптазы ВИЧ². И наконец, непосредственное циклопропанирование аддуктов Кневенагеля ведет к образованию ранее не изученных 2-аминоарилзамещенных донорно-акцепторных циклопропанов **4**.



Литература

- Pettit G. R., Hogan F., Toms S. J. *Nat. Prod.* 2011, **74**, 962.
- Ellis D., Kuhen K. L., Anaclerio B., Wu B., Wolff K., Yin H., Bursulaya B., Caldwell J., Karanewsky D., He Y. *Bioorg. Med. Chem.* 2006, **16**, 4246.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант 21-73-20095.

НАПРАВЛЕННЫЙ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКИХ МОНО- И ДИСУЛЬФИДОВ В ПРИСУТСТВИИ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Тишков А.А., Шинкарь Е.В., Охлобыстин А.О., Берберова Н.Т.

ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет»,
414056, Астрахань, улица Татищева 16,
e-mail: shura.tishkov.2000@mail.ru

Электрохимические способы получения моно- и дисульфидов являются достойной альтернативой химическим методам. Использование электропроводящей ионной жидкости в качестве растворителя и фонового электролита повышает эффективность электросинтеза и упрощает стадию выделения продуктов синтеза¹. Применение галогенидов в роли медиаторов электроокисления инертных соединений позволяет значительно снижать энергозатраты на проведение электросинтеза².

В работе изучены реакции окислительного сочетания C-S, S-S на основе алкантиолов (*n*-BuSH, *t*-BuSH) и углеводов: циклогексена (**I**), гексена (**II**) в среде CH₃CN/1-Bu-3-MeIm]BF₄ при объемном соотношении 3:1, в присутствии медиатора – C(*n*-Bu₄NBr) (табл. 1).

Таблица 1. Выход сульфидов и дисульфидов, полученных при взаимодействии алкантиолов с субстратами (**I**, **II**) в присутствии *n*-Bu₄NBr, τ=90 мин, E_{эл}=1,0 В, t=25 °С)

Реагент	Субстрат	η (R'SR), %	η (R ₂ S ₂), %	K(RSH),%
<i>n</i> -BuSH	I	22,2	11,1	74,1
<i>t</i> -BuSH	I	31,6	26,3	68,4
<i>n</i> -BuSH	II	63,3	20,0	75,0
<i>t</i> -BuSH	II	62,5	33,3	58,3

Примечание: η (R'SR) – выход сульфида; η (R₂S₂) – выход дисульфида; K(RSH) – конверсия алкантиолов

Во всех реакциях выход сульфида доминировал, причем гексен-1 оказался более реакционноспособным в SR-функционализации. Суммарный выход продуктов реакции преобладает в случае третичного тиола, однако его конверсия заметно снижена по сравнению с тиолом линейного строения. Этот факт свидетельствует о протекании тиол-дисульфидного обмена в рассматриваемых условиях, который для реакций с участием *n*-BuSH смещен в сторону образования алкантиола.

Предложенный в работе подход отличается экологической безопасностью и энергоэффективностью за счет применения ионной жидкости и медиатора.

Литература

1. Kathiresan M., Velayutham D. *Chem. Com.*, 2015, **99**, 17499.
2. Fuchigami T., Inagi S. *Current Opinion in Electrochem.*, 2020, **24**, 24.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-13-00201.



НОВЫЕ ГЛИКОЗИДЫ ПОЛИГИДРОКСИСТЕРОИДОВ ИЗ МОРСКОЙ ЗВЕЗДЫ *HENRICIA LEVIUSCULA SPICULIFERA*: СТРУКТУРЫ И ПРОТИВООПУХОЛЕВАЯ АКТИВНОСТЬ

Толканов Д.К., Кича А.А., Калиновский А.И., Попов Р.С., Маляренко О.С., Кузьмич А.С.

Тихоокеанский институт биоорганической химии им. Г.Б. Елякова ДВО РАН,
690041, Владивосток, пр-т. 100-летия Владивостока, 159/2
e-mail: tolkanov.dk@gmail.com

Морские звезды продуцируют разнообразные низкомолекулярные метаболиты. Наиболее часто встречающимися в них соединениями являются стероидные гликозиды. Они имеют оригинальное химическое строение и проявляют различные виды биологической активности.

Из спиртового экстракта морской звезды *Henricia leviuscula spiculifera*, собранной в Охотском море у побережья Курильских островов, выделены три новых моносulfатированных полигидроксированных стероидных гликозида – спикулиферозиды А (1), В (2) и С (3), а также новый структурно родственный несulfатированный моногликозид – спикулиферозид D (4). Соединения 1–3 содержат два углеводных фрагмента, один из которых присоединен к атому С-3 тетрациклического ядра, а другой расположен у атома С-24 боковой цепи агликона. Два гликозида (2, 3) являются биозидами, а один гликозид (1), в отличие от них, включает три моносахаридных остатка. Триозиды такого типа относятся к редкой группе полярных стероидов морских звезд. Кроме того, в стероидных гликозидах морских звезд впервые обнаружен 5-замещенный остаток 3-сульфоокси- α -L-арабинофуранозы.

Соединения 1–3 обладают умеренным цитотоксическим действием в отношении пяти линий опухолевых клеток человека. В то же время эти гликозиды значительно ингибируют пролиферацию и образование колоний клеток колоректальной карциномы НСТ 116 в нетоксичных концентрациях, причем наибольший эффект имеет гликозид 3. Молекулярный механизм антипролиферативного действия гликозида 3 связан с остановкой клеточного цикла НСТ 116 клеток в фазе G2/M посредством регуляции экспрессии белков клеточного цикла CDK2, CDK4, циклина D1, p21 и ингибирования фосфорилирования протеинкиназ c-Raf, MEK1/2, ERK1/2 внутриклеточного сигнального пути MAPK/ERK1/2.

Исследование поддержано грантом Российского научного фонда № 23-44-10009.

РЕАКЦИЯ ДИНИТРОФТОРАЦЕТОНИТРИЛА С АРОМАТИЧЕСКИМИ N-ОКСИДАМИ НИТРИЛА

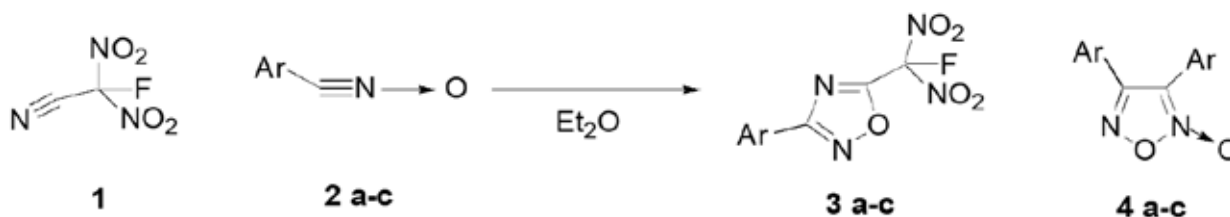
Тырков А.Г.,^а Юртаева Е.А.,^б Утяганова Е.В.^б

^а ФГБОУ ВО Астраханский государственный университет
им. В.Н. Татищева, 414000, Астрахань, пл. Шаумяна 1,
e-mail: tyrkov@rambler.ru

^б Пятигорский медико-фармацевтический институт —
филиал Волгоградского государственного медицинского университета,
357532, Ставропольский край, Пятигорск, проспект Калинина, 11

Динитрофторацетонитрил **1**, являясь полифункциональным полинитрометильным соединением, проявляет многоплановую реакционную способность^{1,2}.

Нами установлено, что нитрильная группа соединения **1** в реакции с ароматическими N-оксидами нитрила **2 а-с** реализует диполярнофильную активность. Взаимодействие протекает в мягких условиях, региоселективно, по механизму 1,3-диполярного циклоприсоединения и завершается синтезом 3-арил-5-динитрофторметил-1,2,4-оксадиазолов **3 а-с** с выходом 72-75%. Дополнительно из реакционной смеси выделены продукты димеризации соединений **2 а-с** - соответствующие фуроксаны **4 а-с** с выходом 10-12%.



Ar = C₆H₅ (**2a**, **3a**, **4a**); 4-MeOC₆H₄ (**2b**, **3b**, **4b**); 3-NO₂C₆H₄ (**2c**, **3c**, **4c**)

Реакция соединения **1** с N-оксидами нитрила **2 а-с** открыла новые возможности введения динитрофторметильной группы в гетероцикл. Структура полученных соединений установлена методами ИК, ЯМР ¹H, ¹³C, ¹⁹F спектроскопии, масс-спектрометрией, а состав данными элементного анализа.

Литература

1. Злотин С.Г., Варнаева Г.Н., Лукьянов О.А. Усп. химии, 1989, **58**, 796.
2. Рацино Е.В., Алтухов К.В., Перекалин В.В., Федорищева О.Н. Журн. орган. химии, 1977, **13**, 2495.



БИНОМИАЛЬНЫЙ ЗАКОН ПРИ АНАЛИЗЕ РЕАКЦИЙ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Тюкина С.П.,^{а,б} Вельмискина Ю.А.,^а Дмитриенко А.О.,^{а,в} Медведев М.Г.^а

^аИнститут органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 47

^бНациональный исследовательский университет “Высшая школа экономики”
101000, Москва, ул. Мясницкая 20
e-mail: sptyukina@edu.hse.ru

^вХимический Факультет, Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы 1

Анализ реакций с использованием метода молекулярной динамики (МД) открывает возможности для глубокого понимания процессов, которые не могут быть достаточно точно описаны в рамках теории переходных состояний. Основным классом таких процессов являются амбимодальные реакции, в которых несколько продуктов образуются через одно переходное состояние. Однако до сих пор не было предложено никаких методов оценки надежности прогноза соотношения продуктов, получаемого с помощью семплирования поверхности потенциальной энергии методом МД. В этой работе нами была предложена модель, описывающая распределение результатов МД как биномиальное. Модель позволяет оценить точность получаемых соотношений продуктов, а также рассчитать необходимое количество запусков МД необходимых для достижения заданного уровня доверия. Анализ показал, что в большинстве работ не учитывается надежность получаемых результатов и в итоге исследования приводят к весьма неопределенным соотношениям продуктов: в более чем половине случаев доверительный интервал включает в себя значения, отличающиеся от наблюдаемого на 50% и более.

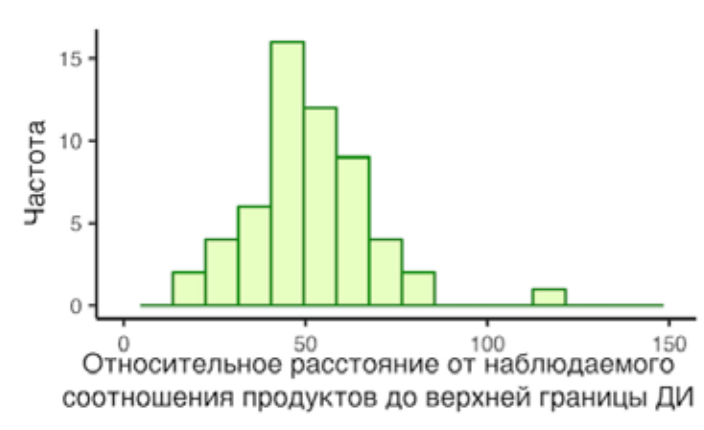


Рисунок 1. Распределение относительного расстояния от наблюдаемого соотношения продуктов до верхней границы для 56 реакций с соотношением продуктов <10.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 22-73-10124.

СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ БИСПИРИДИНИЕВЫХ СОЛЕЙ НА ОСНОВЕ БИСФЕНОЛА-А

**Тютин А.А.^{1,3}, Фролов Н.А.^{1,2}, Саверина Е.А.^{1,2}, Тюрина А.Н.³,
Детушева Е.В.^{1,4}, Верещагин А.Н.¹**

¹ Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва, Ленинский пр., 47.
thrill20031337@gmail.com

² Тульский государственный университет, Тула, Россия
300012, Россия, Тульская область, г.Тула, пр.Ленина, д. 92.

³ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Россия, г. Москва, Миусская площадь, 9.

⁴ Государственный научный центр прикладной микробиологии и биотехнологии, Оболенск, Россия
142279, Россия, Московская обл., г.о. Серпухов, п. Оболенск, 24.

Бактериальные инфекции представляют собой одну из самых значительных угроз для здоровья человечества, и к 2050 году смертность от них может превысить количество смертей от рака и СПИДа. Устойчивость бактерий к антибиотикам значительно возросла из-за нерационального применения этих препаратов, что создаёт серьёзную угрозу для жизни людей, поэтому разработка низкомолекулярных антимикробных соединений рассматривается как перспективная стратегия борьбы с резистентностью [1].

Четвертичные аммониевые соединения (ЧАС) — это поверхностно-активные вещества с высокой антимикробной активностью, которые используются в качестве дезинфицирующих средств в различных отраслях, включая здравоохранение, водоочистку и пищевую промышленность [2]. Наиболее перспективными среди ЧАС являются биспиридиновые соли, демонстрирующие высокую активность против широкого спектра микроорганизмов [3].

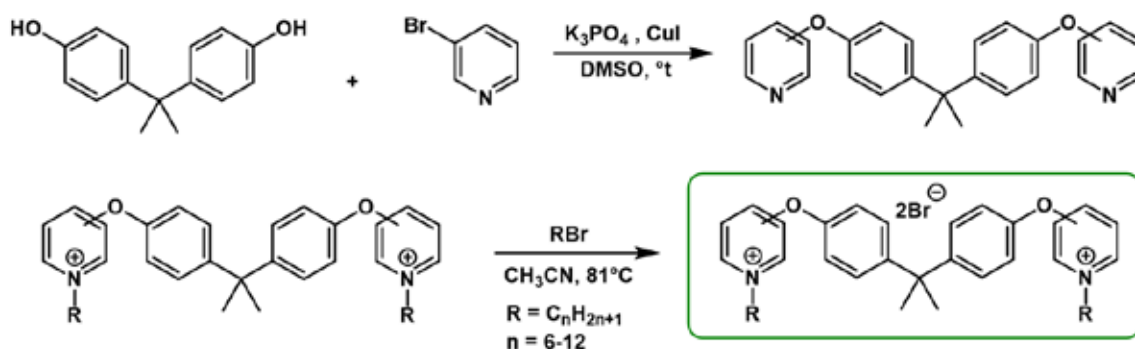


Схема 1.

В ходе исследования мы синтезировали и оценили биологическую активность новых бис-пиридиновых ЧАС на основе бисфенола-А. Эти соединения продемонстрировали высокую эффективность против широкого спектра патогенов ESKAPE, включая биоплёнки и устойчивые клинические изоляты. (Схема 1).

Литература

- Zhong, R., Xu, Z., Zhang, S., Zeng, M., Li, H., Liu, S., & Lin, S. (2024). European Journal of Medicinal Chemistry, 116544.
Vereshchagin A. N., Frolov N. A., Egorova K. S., Seitkalieva M. M., Ananikov V. P. Int. J. Mol. Sci., **2021**, 22, 6793.
Jiao Y. et al. Progress in polymer science. – 2017. – Т. 71. – С. 53-90

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-23-00410.

СИНТЕЗ МЕЗО-ИМИДАЗОЛИЛПОРФИРИНАТОВ ПАЛЛАДИЯ(II)

Усков Ф.А.^{а,б}, Коробков С.М.^а, Бирин К.П.^а, Цивадзе А.Ю.^{а,в}

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект 31 корп. 4,
e-mail: fauskov@edu.hse.ru

^бНациональный исследовательский институт "Высшая школа экономики", Москва, Вавилова 7

^вИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект 31

Тетрапиррольные соединения известны своей способностью к генерации активных форм кислорода, в частности синглетного кислорода¹ $^1\text{O}_2$, при этом фотофизические свойства порфиринов значительно зависят от природы металлоцентра. Ранее нами была получена серия нефотоактивных мезо-имидазолилпорфиринов никеля(II)², однако их деметаллирование требует жестких условий и приводит к значительному снижению общего выхода. В связи с этим становится важной разработка методов введения заданного металлоцентра на ранних этапах синтеза.

Порфирилаты палладия(II) характеризуются большим временем жизни триплетного состояния³, что приводит к возрастанию квантовых выходов генерации $^1\text{O}_2$, в связи с чем представленная работа направлена на разработку метода получения функционализированных порфиринов палладия(II) при введении металла на ранних этапах синтеза (Схема 1).

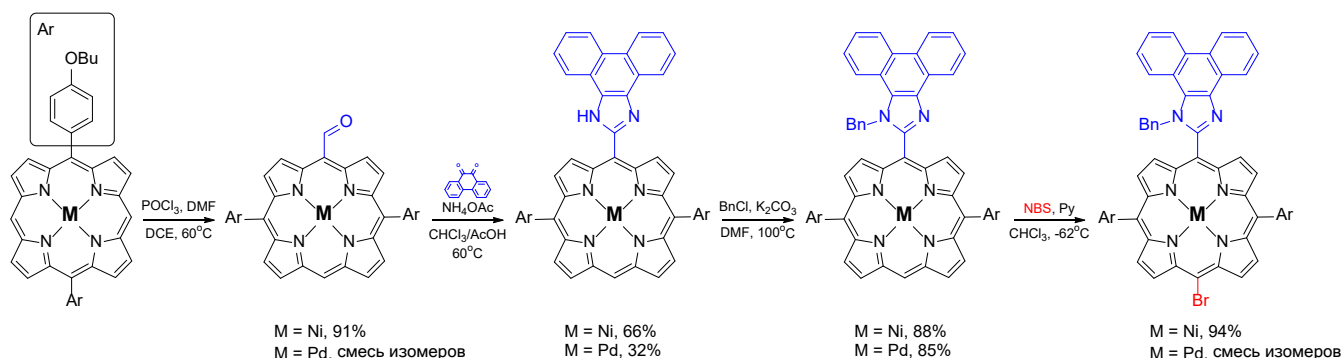


Схема 1. Схема синтеза мезо-замещённых порфиринов никеля(II) и палладия(II).

В ходе работы было обнаружено необычное падение региоселективности формилирования и бромирования мезо-положения при замене металлоцентра с Ni(II) на Pd(II). Изучена возможность введения палладия на всех этапах синтеза, проанализированы фундаментальные отличия в реакционной способности порфиринов Pd(II) и Ni(II).

Литература

1. Rodrigo S. et al. *Beilstein J. Org. Chem.* 2020, **16**, 917-955.
2. Korobkov S.M. et. al. *Dyes Pigments*, 2022, **207**, 110696.
3. Subedi D. et. al. *ChemPlusChem*, 2022, **87**, e202200010.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-23-00542.

1-(ДИЦИАНОМЕТИЛЕНО)-3-ГИДРОКСИ -1*H*-ИНДЕН-2-КАРБОНОВАЯ КИСЛОТА

Усова С.Д., Князева Е.А., Ракитин О.А.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 47,
e-mail: sonyss112@mail.ru

Наиболее перспективным направлением коммерциализации преобразования солнечного излучения в электричество являются органические солнечные элементы, фотоэлектрический активный слой в которых состоит из смеси органических доноров и акцепторов^{1,2}. Среди акцепторных компонентов наиболее активно используются нефуллереновые акцепторы, содержащие в качестве якорного остатка 1-(дицианометилена)-3-оксо-2,3-дигидро-1*H*-инден **1**, получение которых классическими методами¹ из фталевого ангидрида связано с образованием побочных продуктов димеризации. С целью исключения образования побочных продуктов нами было изучено взаимодействие соединения, содержащего дицианометиленовый фрагмент, 2-(3-оксоизобензофуран-1(3*H*)-илиден)малононитрила **2** с *трет*-бутилацетоацетатом.

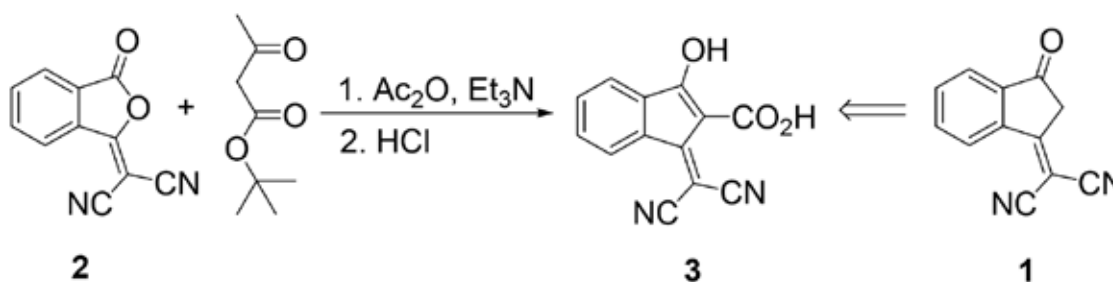


Схема 1. Синтез 1-(дицианометилена)-3-гидрокси-1*H*-инден-2-карбоновой кислоты **3**

Установлено, что в этой реакции образуется продукт реакции Перкина **3**, который является предшественником для получения 2-(3-оксо-2,3-дигидро-1*H*-инден-1-илиден)малононитрила **1**. Строение соединения **3** строго доказано данными элементного анализа, ¹H и ¹³C ЯМР и ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии и масс-спектрометрии высокого разрешения.

Литература

1. Deibel, C.; Dyakonov, V. Polymer–Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells. *Reports Prog. Phys.* 2010, 73, 096401.
2. Usova S.D., Knyazeva E.A., Rakitin O.A. Cyclopent-4-ene-1,3-diones fused with heterocycles as promising anchor groups in non-fullerene acceptors. *Chem. Heterocycl. Compd.* 2024, 60(3/4), 127.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 24-23-00026.



ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ КАРБОКСИЛИРОВАНИЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Устюжанин А.О., Битюков О.В., Соколовский П.В., Виль В.В., Терентьев А.О.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 47,
e-mail: al.ust7@yandex.ru

Один из подходов к утилизации и конверсии CO_2 основан на превращении диоксида углерода в ценные C1, C2, C3 продукты под действием электрического тока. Наряду с этим развивается направление вовлечения диоксида углерода в электрохимический органический синтез, в котором CO_2 внедряется в различные субстраты с образованием ценных карбоновых кислот.

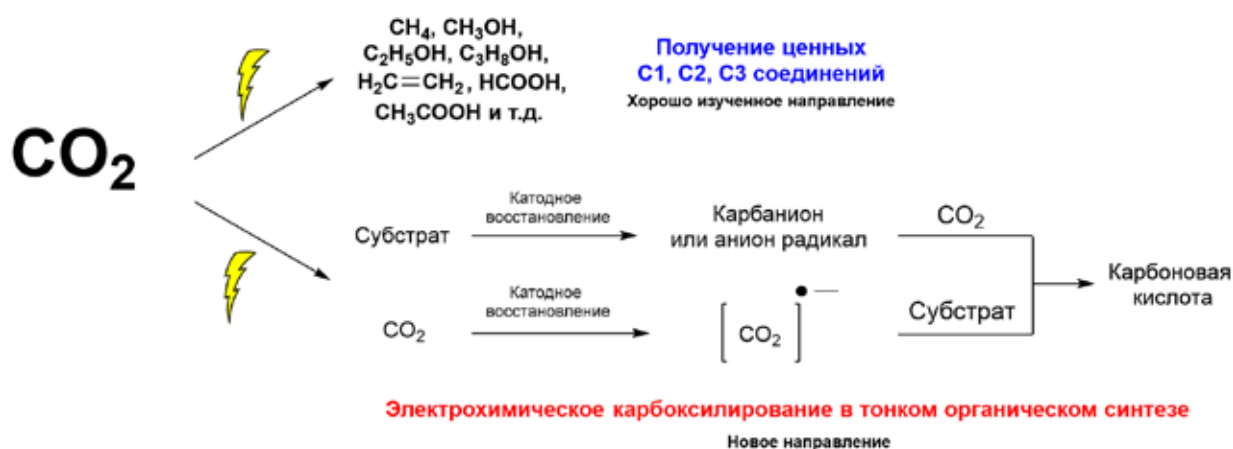


Рисунок 1. Пути утилизации CO_2 с помощью электрохимического тока

Данная работа направлена на изучение процессов вовлечения CO_2 в электроорганический синтез, а именно на исследования процессов электрохимического гидрокарбоксилирования енольных производных карбонильных соединений с использованием CO_2 .

Литература

1. L.-N He, *J. CO₂ Util.*, 2024, **21**, 102753

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ-24-42-00111.

3-АЛКИНИЛ-4-ПИРОНЫ КАК НОВЫЕ СУБСТРАТЫ ДЛЯ СИНТЕЗА ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ПИРАНОНОВ И ФУРАНОВ

Федин В.В., Усачев С.А., Обыденнов Д.Л., Сосновских В.Я.

Уральский федеральный университет, Екатеринбург, ул. Мира 19,
e-mail: vladislavfedinchem@gmail.com

3-Алкинил-4-пироны являются практически не изученными субстратами¹, которые благодаря наличию тройной связи и скрытого трикарбонильного фрагмента могут обеспечить выход на широкий ряд органических структур. В данной работе мы впервые получили 3-алкинил-4-пироны **2**, содержащие акцепторные заместители, вводя в реакцию Соногаширы соответствующие 3-бром-4-пироны **1**. Оказалось, что алкины **2** активны и вступают в различные превращения с C-, N- и O-нуклеофилами. Так, в переключаемой реакции 3-алкинил-4-пиранов с 1,3-дикетонами удается получить замещённые флавоны **3** и бензофураны **4**. В трансформации с аминами формируется конденсированные производные **5**, а ацетат аммония приводит к фуро[3,2-с]пиридинам **6** в результате внутримолекулярной 5-эндо-диг-циклизации и ANRORC превращения. В зависимости от структуры 3-алкинил-4-пироны взаимодействуют с водой с образованием продуктов **7–9** как следствие первоначальной атаки по атому C-2 или тройной связи (Рисунок 1).

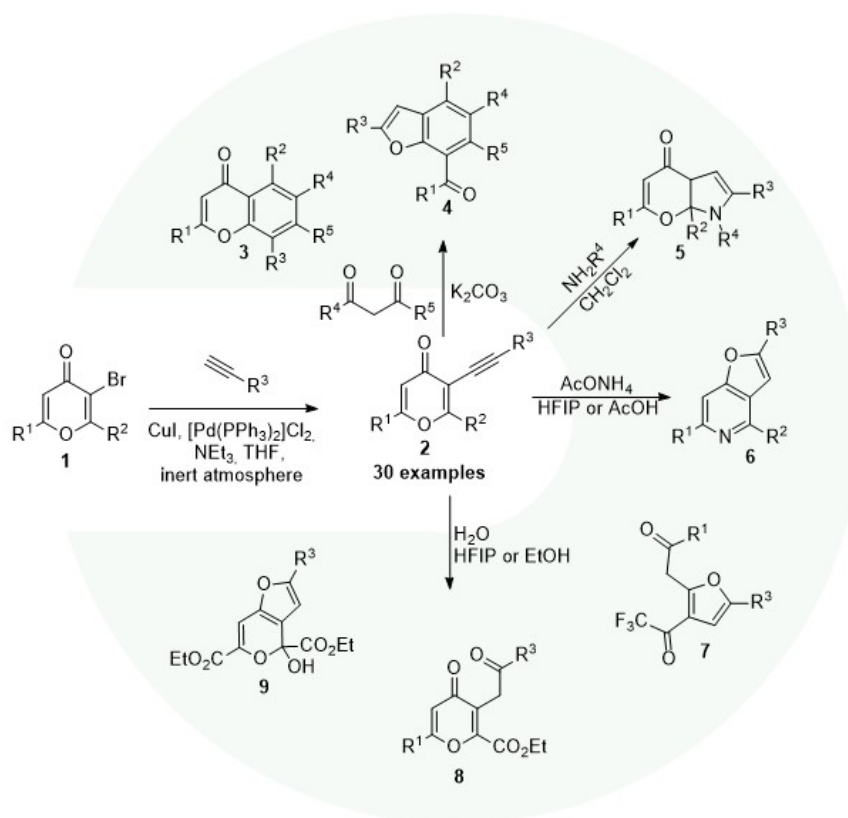


Рисунок 1. Получение и реакционная способность 3-алкинил-4-пиранов **2**

Литература

1. Zhang, L.; [et al] *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 132, 4670.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ (№ 22-73-10236).



ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ЦИТОТОКСИЧНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА $\text{Pd}(\text{IPr})\text{Cl}_2$ Py НА КЛЕТОЧНОЙ ЛИНИИ JURKAT

Филиппов А.А.,^{а,б} Колесников А.Э.,^а Егорова К.С.^а

^а Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 47,

^б Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,
Факультет химии, 117312, Москва, улица Вавилова 7
e-mail: a.filippov@ioc.ac.ru

В последние десятилетия комплексы Pd/NHC широко применяются во многих областях современной науки: гомогенном и гетерогенном катализе, биомедицине, фотоактивных материалах, координационных полимерах и др. Среди главных их преимуществ – легкость получения, нечувствительность к кислороду и влаге воздуха и высокая каталитическая эффективность.¹

В современной литературе описаны не только каталитические, но и противораковые свойства подобных соединений, сравнимых с классическим металлоорганическим противораковым препаратом цисплатином.² В данной работе методами проточной цитофлуориметрии, вестерн-блоттинга и электрофореза в агарозном геле было впервые проведено комплексное исследование механизма цитотоксичности популярного Pd/NHC-катализатора $\text{Pd}(\text{IPr})\text{Cl}_2$ Py на клеточной линии Jurkat (Т-клеточная лейкемия человека) в сравнении с его прекурсором PdCl_2 и цитостатическим препаратом цисплатином.

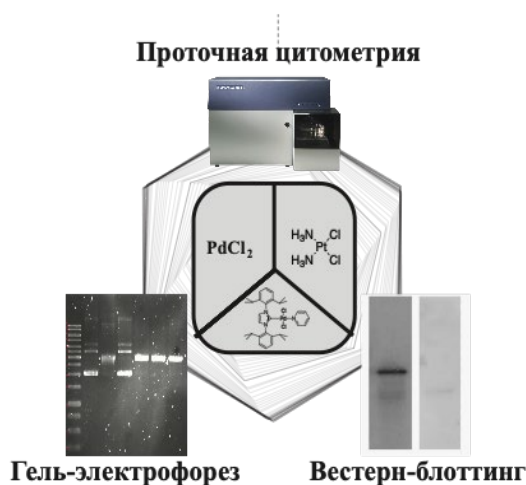


Рисунок 1. Методы, использованные в работе.

Литература

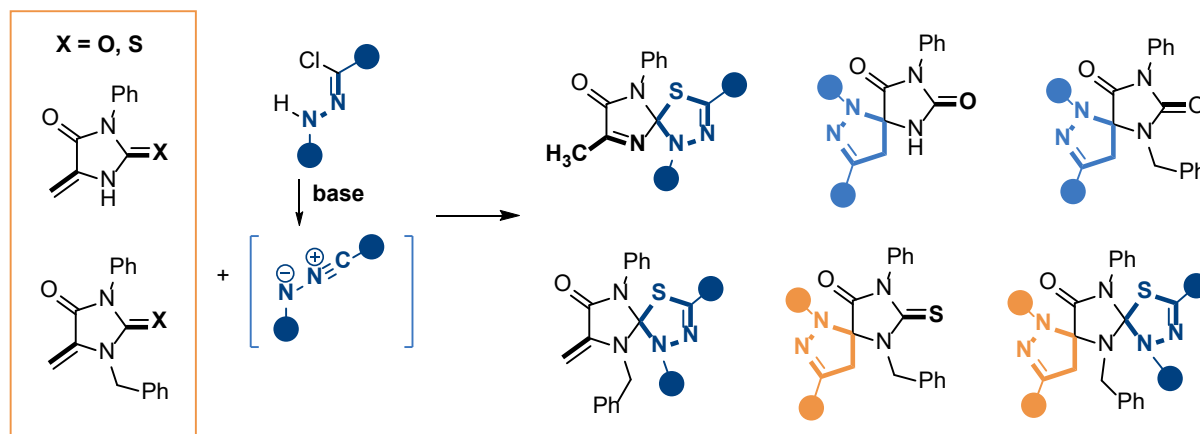
1. Kantchev, E. A., O'Brien, C. J., Organ, M. G. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 2768.
2. Teyssot M. L., Jarrousse A. S., Manin M., Chevy A., Roche S., Norre F., Beaudoin C., Morel L., Boyer D., Mahiou R., Gautier A. *Dalton Trans.*, 2009, **35**, 6894.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХЕМОСЕЛЕКТИВНОСТИ РЕАКЦИИ 1,3-ДИПОЛЯРНОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ НИТРИЛИМИНОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ ГИДАНТОИНОВ И ТИОГИДАНТОИНОВ

Филькина М.Е., Кукушкин М.Е.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет,
119992, г. Москва, ГСП-2, Ленинские горы, д.1, стр. 3
e-mail: suuperolen@yandex.ru

Нитрилимины являются высоко реакционноспособными 1,3-диполями, способными присоединяться по кратным связям углерод-углерод, углерод-сера, углерод-азот и, в исключительных случаях, углерод-кислород [1,2]. Для субстратов, содержащих одновременно кратные связи углерод-углерод и углерод-сера, [3+2]-циклоприсоединение нитрилиминов может протекать по обоим доступным связям. При этом известно, что двойная связь углерод-сера в большинстве случаев оказывается предпочтительной для циклоприсоединения [3].



В рамках данной работы проводилось исследование влияния природы заместителей в структуре нитрилимина на результат реакции [3+2]-циклоприсоединения с производными гидантоинов и тиогидантоинов. Были показаны закономерности изменения реакционной способности в зависимости от введенных в структуру 1,3-диполя заместителей.

Литература

1. Jamieson C., Livingstone K. The Nitrile Imine 1,3-Dipole. Springer Nature, 2020.
2. Livingstone K., Little G., Jamieson C. Recent Advances in the Generation of Nitrilium Betaine 1,3-Dipoles // Synth. 2021. Vol. 53, № 14. P. 2399–2407.
3. Yavari I., Taheri Z., Sheikhi S., Bahemmat S., Halvagar M.R. Synthesis of thia- and thioxo-tetraazaspiro[4.4]nonenones from nitrile imines and arylidenethiohydantoins // Mol. Divers. Springer International Publishing, 2020. Vol. 25, № 2. P. 777–785.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант №24-23-00173.



БАЗА ДАННЫХ ИОННЫХ ВКЛАДОВ ДЛЯ ОЦЕНКИ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ СОЛЕЙ

Хакимов Д.В., Пивина Т.С.

*Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, Российская Федерация,
119991, Москва, Ленинский проспект, 47
e-mail: 7933765@mail.ru*

При синтезе новых энергоемких соединений критически важно оценить параметры энергоемкости для прогноза их практической значимости. В частности, одним из важнейших параметров, в этой связи, является энтальпия образования веществ в твердом состоянии. Расчетная оценка данной величины для солей представляет собой не простую задачу и потому расчетные значения этой характеристики часто значительно отличаются от эксперимента, в то время как экспериментальное определение энтальпии сопряжено с рядом осложняющих факторов (взрывоопасность веществ, их чистота и количество, др.).

Нами был разработан¹ метод оценки энтальпий образования на основе моделирования соответствующих кристаллических упаковок солей и их сокристаллов, которые позволяют с высокой точностью получать энтальпии образования соединений в твердой фазе. На основе этого метода были получены катионные и анионные вклады солей, которые позволяют по аддитивной схеме² рассчитывать энтальпии образования широкого круга соединений.

Несомненно, что создание базы данных (рисунок 1) по таким вкладам облегчает работу и позволяет широкому кругу исследователей быстро получать нужные значения.

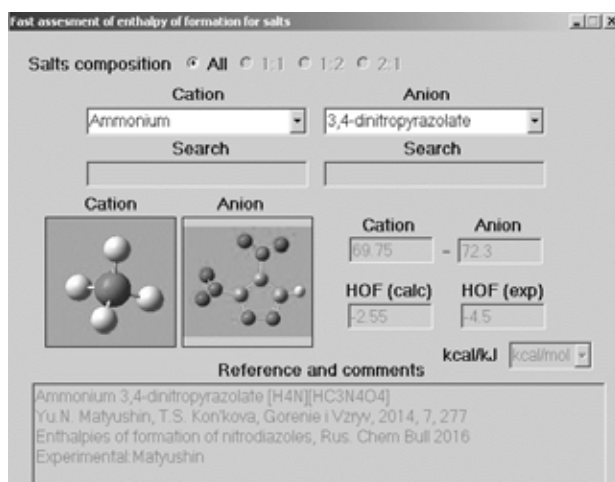


Рисунок 1. Вариант графической оболочки БД.

Литература

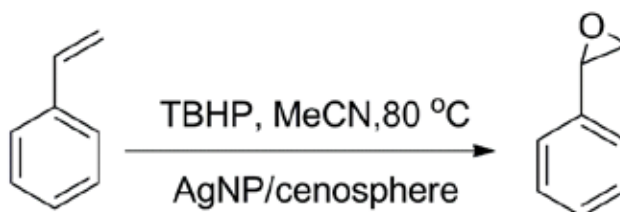
1. Khakimov D.V., Pivina T.S.. *J. Phys. Chem. A*, 2022, **126**, 5207.
2. Матюшин Ю.Н., Конькова Т.С., Горение и взрыв, 2014, **7**, 277.

ОПТИМИЗАЦИЯ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ СТИРОЛА НА ПОСЕРЕБРЕННОЙ ЦЕНОСФЕРЕ

Ханов М.И., Воробьев Д.В., Тарасова Н.М., Большаков О.И.

ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет)»,
454080, Челябинск, пр. Ленина 76,
e-mail: khanovme@susu.ru

Эпоксидирование алкенов является важным направлением получения ценных прекурсоров тонкого органического синтеза и производства полимерных материалов. В этой связи актуальной становится проблема создания гетерогенных катализаторов эпоксидирования, облегчающих процедуру выделения целевых продуктов и открывающих возможность циклического использования.^[1] Увеличения количества промышленных отходов порождает необходимость создания эффективных технологий их переработки в продукты с высокой добавленной стоимостью. Полая алюмосиликатная микросфера в этом отношении является очень перспективным побочным продуктом сжигания углеродного топлива.^[2] В рамках данной работы была проведена оптимизация условий реакции эпоксидирования стирола на специально разработанных гетерогенных серебряных нанокатализаторах, нанесенных на алюмосиликатную полую микросферу (ценосферу).



Оптимизация условий эпоксидирования показала наилучшие с точки зрения степени конверсии стирола, выхода стирол оксида и селективности реакции результаты для катализатора, с количеством серебра 0,1 ммоль/г, при трехкратном избытке окислителя – *трет*-бутилгидропероксида (TBHP) в ацетонитриле при 80 °C.

Литература

1. A. S. Sharma, V. S. Sharma, H. Kaur, R. S. Varma, *Green Chem.* 2020, **22**, 5902.
2. G. Berkowicz-Platek, W. Żukowski, P. Migas, *Int. J. Hydrogen Energy* 2023, **48**, 23440.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (договор №075 -15-2022- 1135) и Южно - Уральского государственного университета.



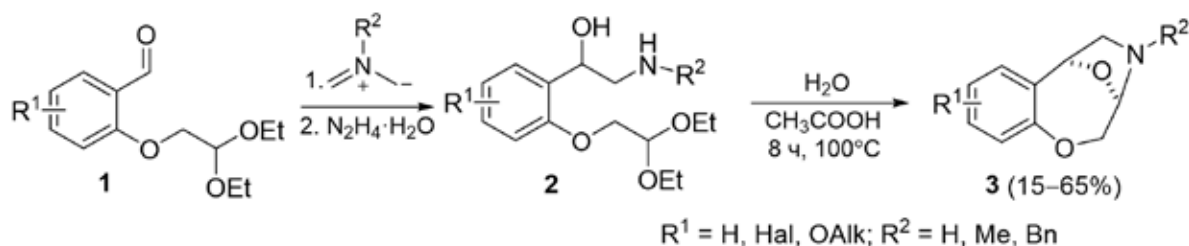
СИНТЕЗ 3,4,5,6-ТЕТРАГИДРО-2*H*-3,6-ЭПОКСИБЕНЗО[*g*][1,4]ОКСАЗОЦИНОВ ИЗ САЛИЦИЛОВЫХ АЛЬДЕГИДОВ

Хардина П.А., Буев Е.М., Мошкин В.С., Сосновских В.Я.

Уральский Федеральный Университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.
e-mail: hardina0113@gmail.com

Азагетероциклы широко распространены в природе и фармацевтической химии. Их разнообразная биологическая активность делает поиск новых методов их синтеза, а также создание новых гетероциклических систем не устаревающими задачами. Так, в настоящей работе нами впервые были получены 2*H*-3,6-эпоксibenзо[*g*][1,4]оксазоцины.

Первоначальное алкилирование гидроксильной группы легкодоступных салициловых альдегидов диэтилацеталем бромацетальдегида приводит к 2-(2,2-диэтоксиэтокси)безальдегидам **1**, способным вступать в реакцию [3+2]-циклоприсоединения с нестабилизированными *N*-алкилазометин-илидами с образованием 5-арилоксазолидинов. Последние были деметилированы до ключевых интермедиатов – этаноламинов **2**, обладающих двумя нуклеофильными центрами и скрытой карбонильной группой. Замена их ацетальной функции на аминоацетальную было выполнено путем простого нагревания в уксусной кислоте и позволило получить ранее неизвестные оксазоцины **3** с общими выходами от 15 до 65%, рассчитывая на исходный салициловый альдегид.



Альтернативным подходом к оксазоцинам **3** ($R^2 = \text{H}$) стало использование реакции Генри. В этом случае промежуточный нитроспирт, полученный из альдегида **1** и нитрометана, восстанавливали цинком при нагревании в уксусной кислоте, что позволило одновременно образовать этаноламин **2** и снять ацетальную защиту. Данный процесс сократил количество стадий на одну. *N*-Незамещенные оксазоцины **3** были получены с выходами от 22 до 40%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (Грант 23-23-00201).

МАСШТАБИРОВАНИЕ СИНТЕЗА ПОЛИЭФИРСУЛЬФОНОВ С РЕГУЛИРУЕМОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССОЙ В ЛАБОРАТОРНОМ РЕАКТОРЕ

Хина А.Г., Булкатов Д.П., Буряков В.С., Сторожук И.П.

Центр НТИ «Цифровое материаловедение: новые материалы и вещества»

МГТУ им. Н.Э. Баумана

105005, г. Москва, Лефортовская набережная, 1

e-mail: hinalex@bmstu.ru

Полиэфирсульфоны (ПЭС) - класс аморфных термопластичных полимеров, содержащих ароматические звенья и шарнирные простые эфирные и сульфоновые группы¹. К преимуществам ПЭС относят высокие показатели термической и химической устойчивости, механической прочности, диэлектрической проницаемости и биосовместимости². В зависимости от величин молекулярной массы, ПЭС применяют в качестве материалов для модификации термореактивного связующего, конструкционных материалов, а также газоразделительных мембран³. При этом, мощности по производству ПЭС различных марок в России крайне малы или отсутствуют полностью. Исходя из этого, целью нашей работы стала разработка методики синтеза ПЭС и проведение её масштабирования в лабораторном реакторе объемом 10 л.

Синтез ПЭС сополимерного строения осуществляли путем проведения реакции поликонденсации между 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана (70% моль.) и 3,3-бис-(4-гидроксифенил)фталида (30 % моль.) с 4,4'-дихлордифенилсульфоном (ДХДФС). На первой стадии синтеза проводили реакцию получения солей исходных бисфенолов при их взаимодействии с безводным K_2CO_3 . На второй стадии в реакционную массу добавляли ДХДФС и проводили реакцию полимеризации.

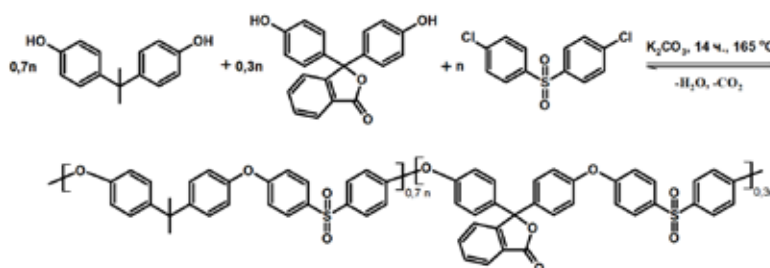


Рисунок 1. Схема синтеза ПЭС сополимерного строения.

Величину молекулярной массы ПЭС регулировали за счет контролируемого нарушения эквимолярности в соотношении исходных реагентов, используя избыток или недостаток ДХДФС до 4% моль., что позволило получить ПЭС со средневесовой молекулярной массой в пределах 10-100 кДа. Изучены термические и механические свойства полученных полимеров. Произведено масштабирование процесса синтеза ПЭС в лабораторном реакторе объёмом 10 л.

Литература

1. Сторожук И.П., Валекций П.М. Химия и технология ВМС, 1978, Т. 12, С. 127.
2. Ran F., Li D., Niu X. Mat. Biomed. Eng. – Amsterdam (NLD): Elsevier, 2019, 456 p.
3. Rigby R.B. Engineer. Thermopl. - Boca Raton (Flor, USA): CRC Press, 2020, 408 p.

Данная работа выполнена в МГТУ им. Н.Э. Баумана за счёт средств федерального гранта Фонда поддержки проектов национальной технологической инициативы (Фонд НТИ) №70-2021-00307 от 17.12.2021г.



СИНТЕЗ 1,2-ДИОКСАНОВ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ КОНДЕНСАЦИЕЙ ИЗ ДИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Цветкова М.Р.,^{а,б} Скокова К.В.,^б Радулов П.С.,^б Яременко И.А.,^{а,б} Терентьев А.О.^{а,б}

^аРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская площадь, 9
e-mail: tsvetkova_milena00@mail.ru

^бИнститут органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
11999, Москва, Ленинский проспект, 47

Класс циклических органических пероксидов чрезвычайно богат соединениями, проявляющими различные виды биологической активности. Так, среди представителей данного класса были обнаружены соединения, обладающие фунгицидными, противомаларийными, противогельминтными, противошистосомными, противоопухолевыми, противолейшманическими, противотрипоносомными и противовирусными свойствами, в частности против вируса COVID-19¹.

Вследствие такого широкого спектра биологического действия разработка удобных и селективных методов синтеза циклических пероксидов является актуальной задачей.

Ранее были разработаны пути сборки циклических органических пероксидов из карбонильных соединений в присутствии пероксида водорода и сильных кислот. Так, был получен обширный ряд циклических пероксидов, одними из которых были 1,2,4-триоксоланы из 1,5-дикетонов и 1,2,4,5-тетраоксаны из 1,3-дикетонов, обладающие высокой биологической активностью².

В настоящей работе представлен новый подход к синтезу замещенных-1,2-диоксанов из γ -дикетонов и пероксида водорода.

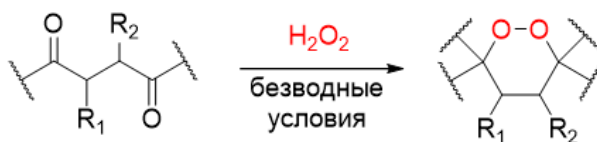


Схема 1. – Общая схема синтеза замещенных-1,2-диоксанов

Литература:

1. Ding-qi Zhang, Qin-hai Ma, Meng-chu Yang, Yulia Yu Belyakova, Zi-feng Yang, Peter S Radulov, Rui-hong Chen, Li-jun Yang, Jing-yuan Wei, Yu-tong Peng, Wu-yan Zheng, Ivan A Yaremenko, Alexander O Terent'ev, Paolo Coghi, Vincent Kam Wai Wong. *Virus Research*, 2024, 340, 199295.
2. Peter S Radulov, Alexey A Mikhaylov, Alexander G Medvedev, Yana Barsegyan, Evgeny Belyaev, Victoria E Dmitrieva, Tatiana A Tripol'skaya, Elena Melnik, Vera A Vil, Ivan A Yaremenko, Petr V Prihodchenko, Alexander Olegovich Terent'ev. *NJC*, 2024, 48, 4281-4295.

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

РАЗРАБОТКА ПОДХОДА К УТОЧНЕНИЮ ТРЕХМЕРНОЙ СТРУКТУРЫ БЕЛКОВ НА ОСНОВЕ ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИХ КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИХ МЕТОДОВ GFN_n-хТВ

Цыкина К.А., Чалый В.А., Лосев Т.В., Новиков Ф.Н., Медведев М.Г.

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Россия,
119991, Москва, Ленинский проспект, д. 47
cykinaksenia870@gmail.com*

Одной из важных целей биоинформатики и теоретической химии является точное определение трехмерной структуры белков, а также определение механизмов связывания потенциально биологически активных молекул-лигандов с мишенью (белком). Проведение этих манипуляций *in silico* позволяет избежать необходимости проведения большого количества трудоемких и времязатратных экспериментов, направленных на синтез различных лигандов и определение их активности. Для выявления наиболее эффективных биологически активных молекул определяют константы связывания или энергию связывания. Сейчас существует необходимость разработки методов, определяющих точную геометрию комплексов белок-лиганд с ошибкой в энергиях связывания менее 0,8 ккал/моль.

В докладе будет представлена попытка улучшить разработанный ранее метод предсказания относительного сродства биоизостеров¹ — квантово-механический кластерный подход, основанный на полуэмпирическом квантово-химическом методе GFN2-хТВ. Этот подход имеет преимущество перед методами молекулярной механики, так как точности последних недостаточно для предсказания эффектов небольших структурных изменений (биоизостерных замен), а также имеет среднюю ошибку в энергиях порядка 0,5 ккал/моль. Так как было обнаружено, что метод GFN2хТВ недостаточно точно предсказывает длины связей с металлом, в отличие от метода GFN1-хТВ, модификации подхода разрабатывались для металлосодержащих комплексов.

Улучшенный подход основывается на параметризации GFN2-хТВ по связям Zn-N, ZnO в цинксодержащих комплексах и направлен на предсказание относительных энергий связывания комплексов белок-лиганд. Данный подход является точным и надёжным для предсказания относительных энергий связывания комплексов белок-лиганд и более точно определяет длины связей Zn...N/O со средней ошибкой в энергии 0,3 ккал/моль, сравнимую со стандартным отклонением измерений *in vitro*.

Литература

1. Losev T.V. et al// *JCIM*, **2023**, 63, 1239–1248.



ПОЛУЧЕНИЕ ДИБРОМБЕНЗО[1,2-с:3,4-с']БИС([1,2,5])ТИАДИАЗОЛА

Чечулина А.С., Константинова Л.С., Обручникова Н.В.,
Князева Е.А., Ракитин О.А.

*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 47,
e-mail:aaalexche@gmail.com*

Бензодибромпроизводные, конденсированные с двумя тиадiazольными кольцами, в частности линейный 4,8-дибромбензо[1,2-с:4,5-с']бис[1,2,5]тиадiazол хорошо изучен, так как представляет большой интерес в качестве билдинг-блока для последующего построения на их основе органических фотоэлектрических устройств¹⁻².

Однако нелинейный аналог – 4,5-дибромбензо[1,2-с:3,4-с']бис([1,2,5]тиадiazол) **4** – является малодоступным из-за сложности и неселективности бромирования. Поэтому нами была всесторонне изучена реакция бромирования бензо[1,2-с:3,4-с']бис([1,2,5]тиадiazола) **1**.

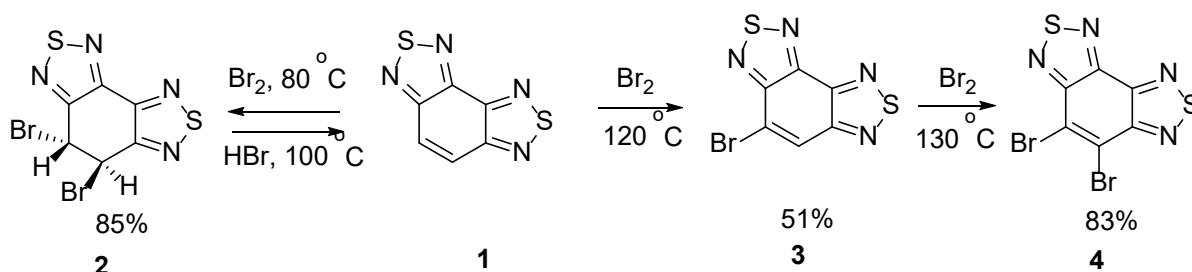


Схема 1. Бромирование бензо[1,2-с:3,4-с']бис([1,2,5]тиадiazола) **1**.

Были найдены способы селективного синтеза монобромида **3** и дибромпроизводных **2** и **4** с высокими выходами, а также найдены условия их взаимного превращения. Были изучены ИК-спектры и спектры комбинационного рассеяния соединений бензотиадiazольного ряда.

Литература

1. Rakitin "1,2,5-Thiadiazoles" In Comprehensive Heterocyclic Chemistry IV, Editors-in-Chief: D. StC Black, J. Cossy, C. V. Stevens, Ed.; Elsevier Science: Oxford, 2022; Vol. 5, Ch. 5-09, 371-406.
2. O. A. Rakitin "Strategies for the annulation of five-membered sulfur-nitrogen rings to benzene and heterocycles" Adv. Heterocycl. Chem., 2023, 142, 227-281.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект РНФ 24-43-00022).

БРОМИРОВАНИЕ НАФТО[2,3-с][1,2,5]ТИАДИАЗОЛ-4,9-ДИОНА

Константинова Л.С.^а, [Чечулина А.С.^а](#), Обручникова Н.В.^а,
Князева Е.А.^а, Ракитин О.А.^а

*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 47,
e-mail:aaalexche@gmail.com*

Одним из перспективных билдинг-блоков для органических фотоэлектрических устройств является нафто[2,3-с][1,2,5]тиадиазол-4,9-дион **1**. Для введения донорных заместителей в конденсированный с 1,2,5-тиадиазолом бензольный цикл используются дибромпроизводные, в которых атомы брома находятся в бензольном цикле в пара-положении друг к другу¹. С целью синтеза 5,8-дибромнафто[2,3-с][1,2,5]тиадиазол-4,9-диона **Br₂-3**, который может быть использован в качестве компонента для построения нефуллереновых акцепторов для солнечных ячеек с объемным гетеропереходом, нами было изучено бромирование нафто[2,3-с][1,2,5]тиадиазол-4,9-диона **1**.

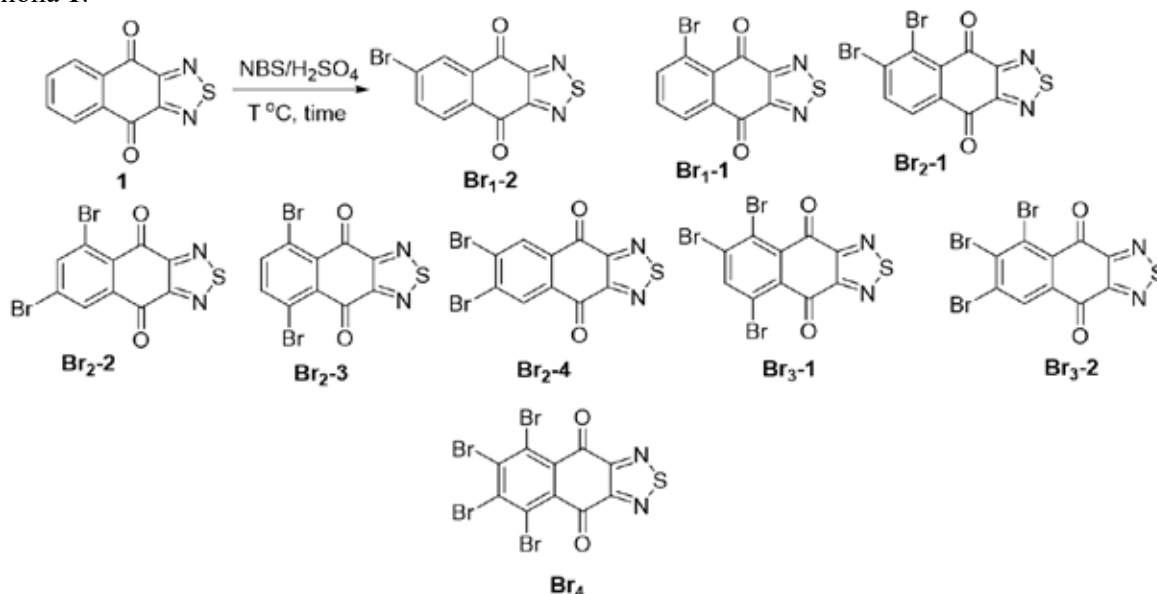


Схема 1. Бромирование нафто[2,3-с][1,2,5]тиадиазол-4,9-диона **1**

Была показана неселективность бромирования соединения **1**. Тем не менее нам удалось найти условия селективного получения некоторых бромпроизводных нафто[2,3-с][1,2,5]тиадиазол-4,9-диона **1** и выделить и охарактеризовать их в индивидуальном виде.

Литература

1. Z. Li, C. Jiang, X. Chen, G. Song, X. Wan, B. Kan, T. Duan, E. A. Knyazeva, O. A. Rakitin, Y. Chen, J. Mater. Chem. C, 2023, 11, 6920–6927.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект РНФ 24-43-00022).



СИНТЕЗ СОЛЕЙ ЧЕТВЕРТИЧНОГО АММОНИЯ АЛКИЛИРОВАНИЕМ АНЕСТИЗИНА С АРЕНОВЫМИ ЭФИРАМИ МОНОХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Чориев А.У.,^а Абдуллаев М.Г.,^б Абдушукуров А.К.,^в Нормуродов И.У.^г

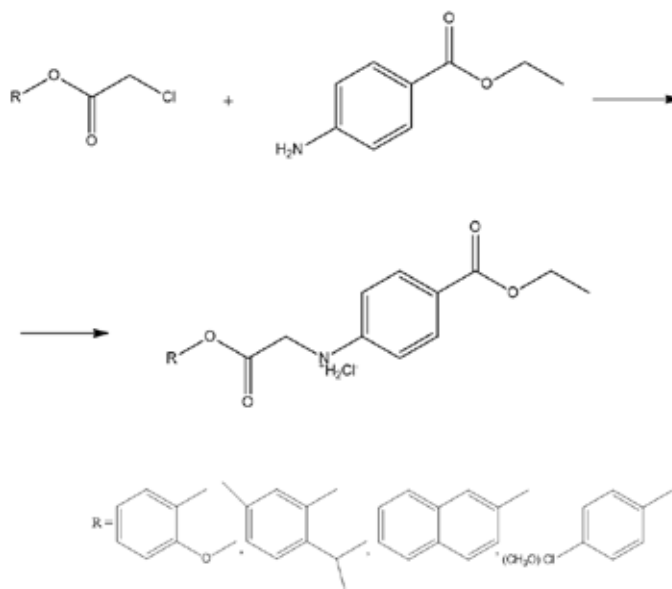
^аКаршинский государственный университет,
180103, Карши, ул. Кучабоз 17,
e-mail: azimjon-organik@mail.ru

^бДагестанский государственный университет,
367001, Махачкала, ул. М. Гаджиева 43а,
e-mail: mahram-ivgu@rambler.ru

^вНациональный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
100174, Ташкент, ул. Университетская 4,
e-mail: abdushukurov-ximik@mail.ru

^гШахрисабзский филиал Ташкентский химико-технологический институт,
Шахрисабз, ул. Узбекистан,
e-mail: ilyosnormurodov50@gmail.com

Активно ведутся исследования по синтезу поверхностно-активных и бактерицидных веществ на основе солей четвертичного аммония, получаемых алкилированием аминов применяемых в сельском хозяйстве, медицине и ветеринарии¹. Цель настоящей работы определение оптимальных условий взаимодействия анестизина (этиловый эфир п-аминобензойной кислоты) с гваяколовыми, тимоловыми, нафтоловыми, 4-метоксифениловыми, 4-хлорфениловыми эфирами монохлоруксусной кислотой и сравнение активности эфиров монохлоруксусной кислоты в этих реакциях. Общая схема протекания реакции имеет следующий вид:



Строение полученных веществ установлено методами ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Литература

1. Ахмедов К.Н. и др. Журн. общ. хим, 2007. 77, 1256.

СИНТЕЗ АЛЛИЛСОДЕРЖАЩИХ КАРБАМАТОВ

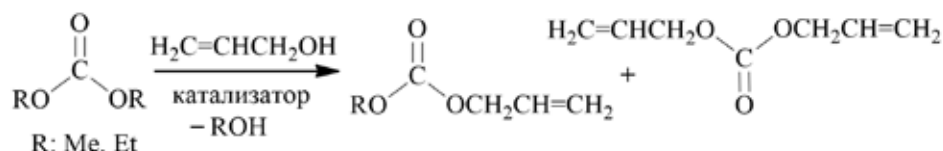
Шамагулова К.А.,^а Пестов А.В.^{а,б}

^аУральский федеральный университет, 620002, Екатеринбург, Мира, 19,
e-mail: kshamagulova@gmail.com

^бИнститут органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
620108, Екатеринбург, Софьи Ковалевской, 22

В настоящее время органические карбаматы играют ключевую роль в различных промышленных применениях благодаря своим уникальным химическим и физическим свойствам. Аллилсодержащие соединения, в частности аллилсодержащие карбаматы, представляют особый интерес из-за своей высокой реакционной способности и потенциальной многофункциональности. Их изучение может привести к созданию новых материалов с особыми свойствами, что открывает широкие перспективы для использования карбаматов в таких областях, как фармацевтика, полимерные материалы, биотехнологии и тд.

Кроме того, их использование в производстве полимеров и композитов требует разработки новых продуктов и новых методов синтеза. Таким образом, целью работы является разработка метода синтеза аллилсодержащих карбаматов путем амидирования аллилсодержащих карбонатов на примере пропиламина.



Состав и строение полученных карбонатов подтверждали данными элементного анализа, газо-жидкостной хроматографии, ИК- и ЯМР ¹H спектроскопии. Реакционную способность аллилсодержащих карбонатов оценивали в реакциях нуклеофильного присоединения-отщепления с участием пропиламина. Продукты реакции идентифицировали по данным ГЖХ и ЯМР ¹H спектроскопии.



В результате образуется смесь продуктов. Реакция осуществляется не только по одной аллильной группе. Реакционной способности хватает, чтобы получить симметричную дипропилмочевину.



ФОТОХИМИЧЕСКОЕ C-C СОЧЕТАНИЕ АЛЬДЕГИДОВ И АЗОМЕТИН-ИМИНОВ

Шарыгин А.А.,^{a,б} Сегиди О.О.,^б Павельев С.А.,^б Терентьев А.О.^б

^aМГУ им. М. В. Ломоносова, Химический ф-т, 19991 Москва, Ленинские горы 1-3,

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

119991 Москва, Ленинский просп. 47

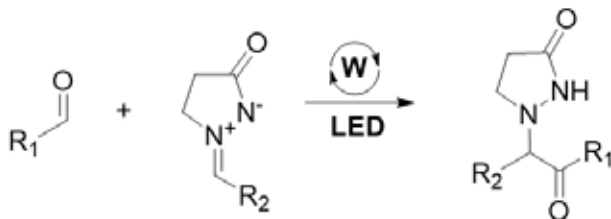
e-mail: alexseysharygen@yandex.ru

С момента своего появления, фотокатализ видимым светом превратился в мощный инструмент современной органической химии, позволяющий решать такие сложные задачи, как селективное образование sp^2 - sp^2 , sp^2 - sp^3 , sp^3 - sp^3 C-C связей, а также различных связей углерод-гетероатом.¹

Крайне удобными для активации C-H связей, обладающих высокой энергией разрыва (C-H связи в алканах и альдегидах) оказались декавольфраматы щелочных металлов и алкиламмония, поскольку они, в сравнении с традиционными фотокатализаторами характеризуются низкой стоимостью и простотой получения при сопоставимой эффективности.

Недавно в нашей группе было показано², что для синтеза 1,3-енаминов может быть применен фотохимический подход, заключающийся в облучении смеси винилазида и альдегида в присутствии декавольфрамата.

Присоединение по двойной C=C и C=Net связи является одной из актуальных тем в органической химии. При этом для субстратов с двойной связью C=Net⁺ известно крайне мало подобных радикальных превращений. Азометин-имины являются ярким примером подобных соединений, однако их химия ограничена преимущественно реакциями циклоприсоединения³.



В данной работе обнаружено, что ацильные радикалы, образующиеся при окислении альдегида на вольфрамовом катализаторе, могут быть использованы для селективной функционализации азометин-иминов.

Литература

1. Burkhard König. *EurJOC*, 2017, **2017**, 1979.
2. Stanislav A. Paveliev, Oleg O. Segida, Olga M. Mulina, Igor B. Krylov, Alexander O. Terent'ev. *Organic Letters*, 2022, **24**, 8942.
3. Ani Deepthi, Noble V. Thomas, S. L. Sruthi. *New J. Chem.*, 2021, **45**, 8847

Работа выполнена при поддержке РНФ, проект 24-13-00310.

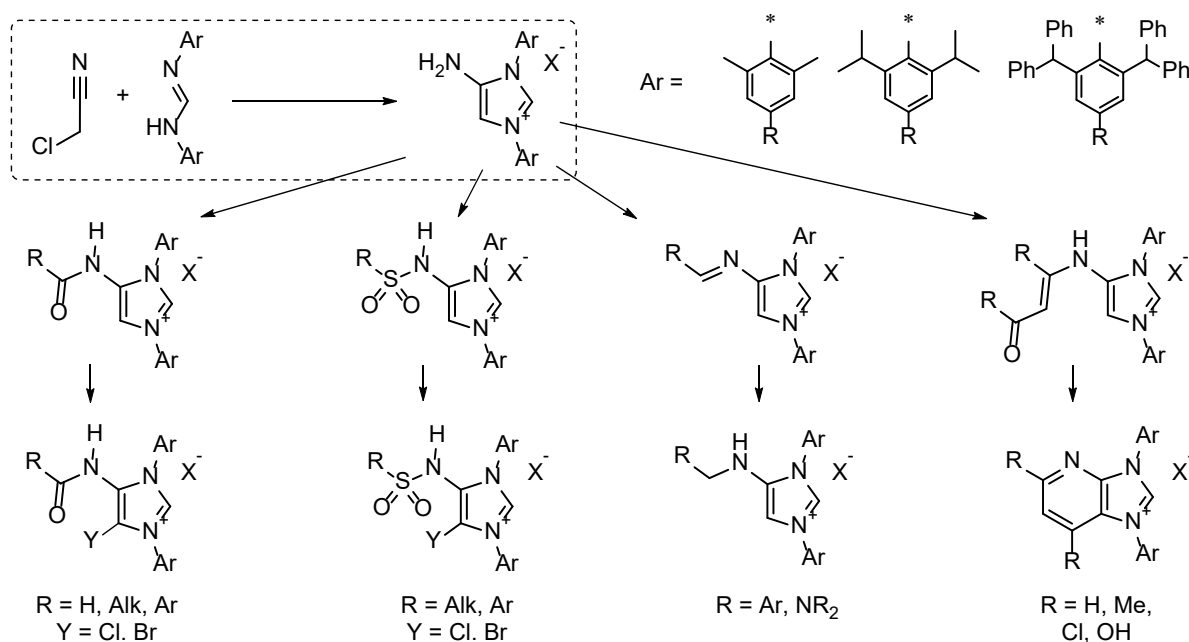
ПОЛУЧЕНИЕ И ТРАНСФОРМАЦИИ СОЛЕЙ 4-АМИНО-1,3-ДИАРИЛИМИДАЗОЛИЯ

Шевченко М.А., Шепеленко К.Е., Чернышев В.М.

Южно-Российский Государственный Политехнический Университет им. Платова (НПИ),
346428, Новочеркасск, ул. Просвещения 132
e-mail: maxshevch@yandex.ru

В связи с широкой востребованностью комплексов M/NHC в таких областях как гомогенный катализ и металлофармакология, проблема дизайна структуры карбена сохраняет свою актуальность¹. Введение различных заместителей, в том числе функциональных, в положения 4,5 имидазольного ядра широко распространенных NHC типа IPr, IMes и т.д., оказывает существенное влияние на каталитические свойства соответствующих комплексов. В частности, 4-(RNH)- (R = Alk, Ar) и 4,5-бис(Alk₂N)-замещенные комплексы показывают существенно более высокую катактивность по сравнению с незамещенными аналогами в реакции Бухвальда-Хартвига².

В работе рассмотрено получение и синтетический потенциал солей 1,3-диарилимидазолия со свободной группой NH₂ в положении 4, впервые синтезированных нашим коллективом³. Отдельно рассмотрены особенности синтеза пространственно-затрудненных солей с (2,6-дибензгидрил)фенильными заместителями на эндоциклических атомах азота (аналогов известных IPr* и IPr*OMe).



Показана применимость полученных солей для постфункционализации в реакциях с электрофильными реагентами и дальнейших трансформациях, а также для металлирования по карбеновому атому углерода с образованием комплексов M/NHC (M = Pd, Ni, Au, Cu, Ru и т.д.). Продемонстрирована возможность использования и высокая активность полученных комплексов палладия и никеля в качестве катализаторов реакций кросс-сочетания – Бухвальда-Хартвига, Сузуки-Мияуры и др.

Литература

1. Bellotti, P.; Koy, M.; Hopkinson, M. N.; Glorius, F., *Nat. Rev. Chem.*, 2021, **5**, 711.
2. Danopoulos A.A., Massard A., ..., Braunstein P., *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2018, **57**, 14550
3. Шевченко М.А., Пасюков Д.В., ..., Чернышев В.М., *Доклады РАН*, 2024, в печати.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 24-23-00426.



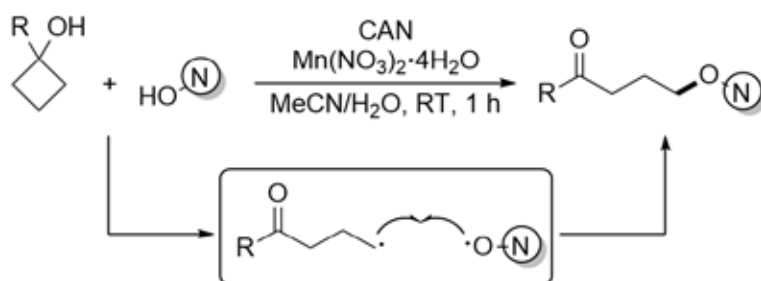
СИНТЕЗ ω -ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ КЕТОНОВ ИЗ ЦИКЛИЧЕСКИХ СПИРТОВ ПУТЕМ РАСКРЫТИЯ ЦИКЛА С ПОСЛЕДУЮЩЕЙ КРОСС-РЕКОМБИНАЦИЕЙ АЛКИЛЬНЫХ И *N*-ОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

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

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук,
119334, Москва, Ленинский проспект 47,
e-mail: mishashev4enko@yandex.ru

Активация инертных химических связей $C(sp^3)-C(sp^3)$ с последующей селективной функционализацией представляет собой сложную и актуальную задачу в современной органической химии. Надежной стратегией для ее решения является β -расщепление алкоксирадикалов в циклоалканолах. Данный подход лежит в основе синтеза карбонильных соединений, содержащих различные функциональные группы в ω -положении. Как правило, подобные превращения ограничены реакциями радикального присоединения образующихся алкильных радикалов по кратным $C=C$ связям, либо реакциями гоморекомбинации или внутримолекулярной циклизации.

В настоящей работе представлена реакция окислительного $C-O$ сочетания циклических спиртов с *N*-гидроксиимидами с образованием ω -функционализированных кетонов. Предложенная окислительная система позволяет генерировать *N*-оксильные радикалы и C -центрированные радикалы в оптимальных концентрациях, что позволяет избежать побочных процессов самораспада или гоморекомбинации радикальных частиц. Разработанный подход применим к различным циклобутанолам и циклопропанолам и открывает доступ к широкому спектру β - и γ -функционализированных кетонов. Полученные продукты могут быть использованы в качестве исходных веществ для синтеза важных гетероциклических структур, а также ω -гидроксилированных кетонов.



Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 24-13-00310.

БИС(N,N-ДИМЕТИЛ-О-ТОЛУИДИНОВЫЕ) КАТИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЗЭ. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИЯХ ГИДРОФОСФИНИРОВАНИЯ И ДЕГИДРОСОЧЕТАНИЯ

Шумский Г.К.^{1,2}, Кисель А.А.²

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

e-mail: shumskii.gleb.16@yandex.ru

²Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

Катионные алкильные производные редкоземельных металлов демонстрируют высокую каталитическую активность во многих органических реакциях и являются перспективными кандидатами для разработки новых синтетических методик на основе металлокомплексного катализа [1, 2]. Существенным ограничением в использовании данных соединений является их недостаточная стабильность при высоких температурах, поэтому синтез новых типов катионных комплексов, способных сохранять свою структуру и активность при нагревании представляет собой актуальную задачу.

Была получена и структурно охарактеризована серия катионных бис(аминобензиловых) комплексов редкоземельных металлов $[\text{Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{-o}]_2\text{Ln}(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\kappa^1\text{-Ph})\text{BPh}_3$ (Ln = Y(1), Gd(2), Dy(3), Ho(4), Tb(5), Er(6), Lu(7)) по реакции трис(N,N-диметил-о-толуидиновых) соединений с $[\text{HNEt}_3][\text{BPh}_4]$ в толуоле.

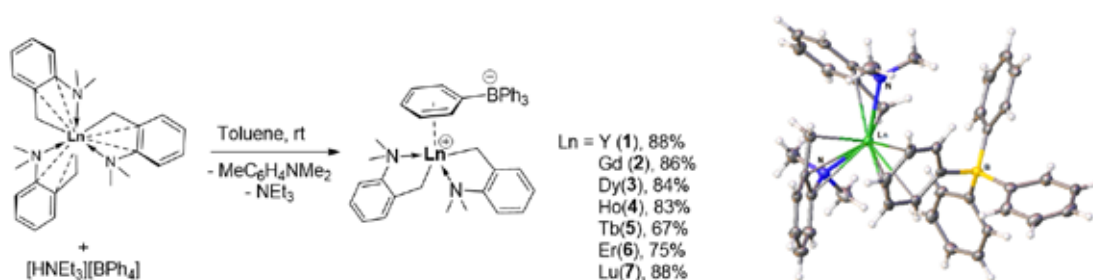


Схема 1. Синтез бис(N,N-диметил-о-толуидиновых) комплексов РЗЭ 1-7.

Полученные катионные производные 1-7 были исследованы в реакциях межмолекулярного гидрофосфинирования олефинов. Каталитические тесты проводились без использования растворителя при температуре 60°C. За 24 часа конверсия реакции достигала 99%. Во всех случаях наблюдалось образование продукта присоединения против правила Марковникова. Также катионные комплексы были использованы в качестве катализаторов дегидросочетания аминов и гидросиланов. Было продемонстрировано образование силанов с количественным выходом.

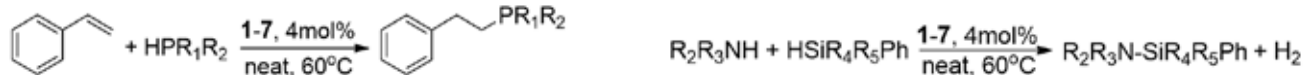


Схема 2. Каталитические реакции гидрофосфинирования и дегидросочетания.

Литература

1. Zimmerman M., Anwender R. Homoleptic Rare-Earth Metal Complexes Containing Ln–C σ -Bonds// Chem. Rev. 2010 Vol. 110 P. 6194–6259.
2. Arndt S., Okuda J. Cationic Alkyl Complexes of the Rare-Earth Metals: Synthesis, Structure, and Reactivity// Adv. Synth. Catal. 2005 Vol. 347 P. 339–354.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 23-13-00323



Анаников В.П.	7	Аксенов Д.А.	43	Чусов Д.А.	77
Карасик А.А.	8	Балова И.А.	44	Шепеленко К.Е.	78
Коптюг И.В.	9	Бурилов В.А.	45	Шматова О.И.	79
Кукушкин В.Ю.	10	Васильев А.В.а,б	46	Яровая О.И.	80
Кучин А.В.	11	Вацадзе С.З.	47	Абронина П.И.	82
Синяшин О.Г.	12	Верещагин А.Н.	48	Агарков А.С.	83
Стороженко П.А.	13	Волчо К.П.	49	Адыгамов М.Ш.	84
Трифонов А.А.	14	Данагулян Г.Г.	50	Адюков И.С.	85
Федюшкин И.Л.	15	Иванова О.А.	51	Акулов А.А.	86
Чарушин В.Н.	16	Каманина О.А.	52	Алексеев Н.В.	87
Антипин И.С.	18	Кинжалов М.А.	53	Андреев И.А.	88
Артемьев А.В.	19	Климочкин Ю.Н.	54	Антаньязов М.Р.	89
Брылев К.А.	20	Козлова Е.А.	55	Антонова Ю.А.	90
Вербицкий Е.В.	21	Краснов В.П.	56	Антропов С.М.	91
Воскресенский Л.Г.	22	Львов А.Г.	57	Афанасьев О.И.	92
Громов С.П.	23	Масливец А.Н.	58	Арутюнян А.С.	93
Дильман А.Д.	24	Мироненко Р.М.	59	Бажин Д.Н.	94
Злотин С.Г.	25	Мкртчян А.Ф.	60	Баранов В.В.	95
Иванов А.В.	26	Новиков Р.А.	61	Бастраков М.А.	96
Карлов С.С.	27	Нючев А.В.	62	Белозёрова Д.Н.	97
Морозов Д.А.	28	Осипов С.Н.	63	Бирюков К.О.	98
Ненайденко В.Г.	29	Парфенова Л.В.	64	Богданов И.М.	99
Нифантьев Н.Э.	30	Перекалин Д.С.	65	Бойченко М.А.	100
Пономаренко С.А.	31	Пискунов А.В.	66	Боронин Е.Н.,	101
Постников П.С.	32	Родыгин К.С.	67	Бугаенко Д.И.	102
Салоутин В.И.	33	Розенцвейг И.Б.	68	Буев Е.М.	103
Стрельников В.Н.	34	Ростовский Н.В.	69	Буравлев А.А.	104
Терентьев А.О.	35	Рубцов А.Е.	70	Бургарт Я.В.	105
Третьяков Е.В.	36	Трушков И.И.	71	Бурмистров В.В.	106
Федоров А.Ю.	37	Унанян Л.С.	72	Бычкова А.Н.	107
Чернышев В.М.	38	Ферштат Л.Л.	73	Вернигора А.А.	108
Яхваров Д.Г.	39	Хаширова С.Ю.	74	Виль В.А.	109
Абаев В.Т.	41	Хризанфоров М.Н.	75	Винокуров А.Д.	110
Адонин Н.Ю.	42	Чернышева Д.В.	76	Волкова Ю.А.	111



АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Воробьев А.Ю.а	112	Парамонова П.С.	146	Виноградова Е.Е.	181
Газиева Г.А.	113	Пасюков Д.В.	147	Галашев Р.Н.	182
Гайнанова Г.А.	114	Портнов С.В.	148	Галеев А.Р.	183
Глебов Е.М.	115	Рыжикова О.В.	149	Галимуллина В.Р.	184
Грудова М.В.,	116	Савельев Г.К.	150	Гнатюк И.Г.	185
Данилкина Н.А.	117	Сафинская Я.В.	151	Гнедина Е.С.	186
Дубовцев А.Ю.	118	Сегиди О.О.	152	Голубь А.О.	187
Ерохин К.С.	119	Семаков А.В.	153	Горелова Е.А.	188
Жарков М.Н.	120	Стеблецова И.А.	154	Гребенников Н.О.	189
Зубков М.О.	121	Титов А.А.	155	Дворецкий А.	190
Илькин В.Г.	122	Трифонов А.Л.	156	Девнозашвили Д.Н.	191
Ильющенко М.К.	123	Утепова И.А.	157	Деев С.Л.	192
Кленов М.С.	124	Ушаков П.Ю.	158	Дельцов И.Д.	193
Клюев Ф.	125	Фролов Н.А.	159	Деревнина А.О.	194
Комогорцев А.Н.	126	Хазипов О.В.	160	Джарлкасов Р.И.	195
Кононов Л.О.	127	Шаферов А.В.	161	Дмитриева В.Е.	196
Крылов И.Б.	128	Шлапаков Н.С.	162	Дьяченко В.С.	197
Кудряшова Е.С.	129	Ярёменко И.А.	163	Ерофеева А.В.	198
Лагунова О.В.	130	Авагян К.А.	165	Жуков И.А.	199
Ларин А.А.	131	Аликин Н.А.	166	Зазерин К.С.	200
Ларионов В.А.	132	Андреева А.А.	167	Заправдина Д.М.	201
Лукоянов А.А.	133	Аракелян Л.А.	168	Захаренко В.М.	202
Мартьянов Т.П.	134	Бакулева Н.А.	169	Захаров А.В.	203
Митрофанов А.Ю.	135	Бахметьев И.М.	170	Иваненко Т.Ю.	204
Мороз А.А.	136	Беспалов И.А.	171	Иванов С.Н.	205
Морозков Г.В.	137	Бикмеева А.Х.	172	Иванова Е.С.	206
Мошкин В.С.	138	Бирюкова М.С.	173	Икромов М.С.	207
Мячин И.В.	139	Бородин Н.И.	174	Исобаев М.Д.	208
Нефедова А.А.	140	Бояндин А.Н.	175	Исхакова З.Э.	209
Никитина П.А.	141	Буев Е.М.	176	Кабирозода З.О.	210
Обыденнов Д.Л.	142	Бухалин В.В.	177	Капустин Р.В.	211
Отвагин В.Ф.	143	Важенин Б.В.	178	Катранова А.Ю.	212
Очереднюк Е.А.	144	Вахнин К.О.	179	Кашапов Р.Р.	213
Панова М.В.	145	Виндижева А.С.	180	Климчук И.А.	214



Коблов И.А.	215	Милютин К.В.	249	Тихонов Т.П.	283
Козлов К.С.	216	Моисеева Н.В.	250	Тишков А.А.	284
Кожушная А.Б.	217	Николаева Д.В.	251	Толканов Д.К.	285
Колесников А.Э.	218	Нуждин И.В.	252	Тырков А.Г.	286
Конкин П.А.	219	Опарина А.Д.	253	Тюкина С.П.	287
Корабельникова В.А.	220	Остарков С.Н.	254	Тютин А.А.	288
Коринский Н.А.	221	Патиль Е.Д.	255	Усков Ф.А.	289
Коровина А.В.	222	Перевалова Д.С.	256	Усова С.Д.	290
Коротеев П.С.	223	Печень Д.Ю.	257	Устюжанин А.О.	291
Кручинин А.А.	224	Полоник С.Г.,	258	Федин В.В.	292
Кряж В.В.	225	Попов А.А.	259	Филиппов А.А.	293
Кубасов А.С.	226	Потороченко А.Н.,	260	Филькина М.Е.	294
Кудинова А.С.	227	Провоторова Д.В.	261	Хакимов Д.В.	295
Кузнецов В.В.	228	Путилин К.В.	262	Ханов М.И.	296
Кузнецов Я.П.	229	Пушкарева Е.А.	263	Хардина П.А.	297
Кузнецова А.Н.	230	Пятаченко А.С.	264	Хина А.Г.	298
Кузнецова Ю.В.	231	Раджабзода С.И.	265	Цветкова М.Р.	299
Кузьмин А.В.	232	Рахимкулов Д.М.	266	Цыкина К.А.	300
Кулешов А.В.	233	Рябов А.А.	267	Чечулина А.С.	301
Куликов А.А.	234	Сайфутдинова Ю.М.	268	Чечулина А.С.	302
Кушатов Т.А.	235	Самандарзода Н.Ю.	269	Чориев А.У.	303
Гнатовская В.В.	236	Самороднова А.П.	270	Шамагулова К.А.	304
Ларин А.А.	237	Семенова Ю.Д.	271	Шарыгин А.А.	305
Ларин А.А.	238	Сеньков В.С.	272	Шевченко М.А.	306
Лебедев Д.С.	239	Сердюченко П.Ю.	273	Шевченко М.И.	307
Лущеев С.И.	240	Середа В.А.	274	Шумский Г.К.	308
Максакова П.И.	241	Смородина А.А.	275		
Мамедова В.Л.	242	Соколова А.Д.	276		
Мамедова С.В.	243	Солодянкина О.В.	277		
Мамиргова З.З.	244	Сонин И.В.	278		
Маркин Г.В.	245	Столетов П.А.	279		
Марков О.Н.	246	Султанова Р.М.	280		
Махкамова Б.Х.	247	Титенкова К.Ю.	281		
Мигулин А.В.	248	Тихомиров А.Д.	282		



АО «ФАРУС» - компания, специализирующаяся на инновационных и технологических решениях для нефтегазовой и нефтехимической отраслей. Компания является членом Российского союза промышленников и предпринимателей, Российского Союза Химиков, а также входит в Ассоциацию товаропроизводителей «Национальный совет по парфюмерии, косметике и бытовой химии».

В целях укрепления технологического суверенитета Российской Федерации компания активно занимается разработкой критически важных для отечественной промышленности технологий и продуктов, которые в нашей стране не производятся. АО «ФАРУС» является стратегическим партнером Института органической химии имени Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Института элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова Российской академии наук, сотрудничает с ведущими институтами страны, а также имеет собственный научно-инжиниринговый центр и аттестованную лабораторию, оснащенную современным оборудованием.

Компания имеет большой опыт в разработке реагентов для добычи и подготовки нефти. На протяжении 5 лет АО «ФАРУС» производит по собственной разработанной технологии нейтрализаторы сероводорода и меркаптанов, ингибиторы, деэмульгаторы, бактерициды для таких компаний, как ООО «Регион-нефть», ООО «УДС Нефть», ООО «ННК-Самаранефтегаз», ТПП «РИТЭК-Самара-Нафта» и др.

Главной разработкой компании является технология производства синтетических высших жирных спиртов (ВЖС), на основе которой АО «ФАРУС» на территории ОЭЗ «Алга» Республики Башкортостан реализует проект «Завод синтеза высших жирных спиртов по технологии ФАРУС». В разработке технологии также принимал участие Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН – стратегический партнер АО «ФАРУС». Данный проект внесен в «Перечень приоритетных проектов по производству малотоннажной и среднетоннажной химической продукции, которые оказывают существенное влияние на развитие смежных отраслей экономики», утвержденный Заместителем Председателя Правительства Российской Федерации Д.В. Мантуровым 2 августа 2023 года №7007п-П9. В 2022 году в качестве поддержки со стороны государства было выделено на проведение НИОКР 600 млн. рублей.

ВЖС являются реагентами многоцелевого назначения и одной из ключевых цепочек в химической промышленности. На данный момент они включены в План мероприятий по импортозамещению в отрасли химической промышленности Российской Федерации, утвержденный приказом Минпромторга России от 15 ноября 2022 года №4743, доля их собственного производства в стране составляет 0%.

В процессе синтеза в качестве сопутствующих образуются не менее ценные для промышленности продукты. Одним из них является высокочистый гидроксид алюминия, без которого невозможно получение высокочистого оксида алюминия и алюмооксидных носителей катализаторов, в наибольших объемах использующийся в процессах гидроочистки, гидрокрекинга и риформинга. От наличия в стране производства высокочистого гидроксида алюминия зависит работа предприятий нефтехимии и нефтепереработки. Вторым сопутствующим продуктом является триэтилалюминий, применяющийся в ВПК как пирофорный воспламенитель для ракетного топлива и компонент напалмовых смесей.



Понимая срочную необходимость развития отечественной промышленности, АО «ФАРУС» в целях формирования производственно-технологической цепочки занимается разработкой технологий получения продуктов передела ВЖС. Компания ведет научно-

исследовательские работы по получению алкилполиглицозидов (АПГ) - биоразлагаемых поверхностно-активных веществ нового поколения, которые входят в состав средств личной гигиены и бытовой химии. Ожидается, что рынок АПГ станет самым быстрорастущим в «зеленой химии».

Также АО «ФАРУС» начало разработки по получению депрессорно-диспергирующих присадок, играющих ключевую роль в улучшении характеристик топлива. Их производство в России также отсутствует, и отечественные НПЗ находятся в зависимости от импорта. Более того, ввиду санкций импорт определенных марок присадок уже запрещен, каналы параллельного импорта находятся под угрозой перекрытия, а китайские аналоги не отвечают требованиям по качеству.

Помимо этого, компания ведет коммерческую деятельность и обеспечивает различным химическим сырьем и оборудованием такие крупные нефтегазовые компании, как ПАО «ЛУКОЙЛ», ПАО «Транснефть», ПАО «СИБУР». ПАО «Татнефть», АО «ННК», ПАО «НК «Роснефть», ПАО «Газпром». Благодаря многолетнему плодотворному сотрудничеству, гибкой системе взаиморасчетов, а также выстроенным логистическим цепочкам, компания имеет возможность поставки продукции, в том числе включенной в санкционные списки, из европейских стран, стран Ближнего и Дальнего Востока, Южной и Северной Америки в самые сжатые сроки.

За последнее время АО «ФАРУС» значительно увеличило сотрудничество с китайскими производителями малотоннажной и среднетоннажной специальной химической продукции, кроме того, компания активно взаимодействует с крупнейшими компаниями Китайской Народной Республики – «Sinopec» и «CNPC». Благодаря этому АО «ФАРУС» удается удовлетворять запросы потребителей в аналогах ушедшей из РФ продукции производства «BASF», «Clariant», «Milliken», «Nouryon», «Arxada» и многих других.

В линейке поставляемой компанией продукции особо выделяются гексен-1, этиленбис-стеарамид, инициатор полимеризации этилена «Инициатор 301», антиоксиданты линейки «SONOX», стеараты цинка и кальция, растворитель «Tektive 100», диметилдисульфид, олеиновая и стеариновая кислоты, триэтилалюминий, тетрахлорид титана, катализаторы риформинга и пр.

Акционерное общество «ФАРГУС»

Адрес:

Тел.: +7 (495) 123-31-50

г. Москва, Котельническая наб., дом 17

E-mail: info@farus.su



МЫ ВСЕГДА НА СВЯЗИ



+7 (495) 845-40-77



info@biom-t.ru



<https://biom-t.ru/>



БИОМТЕХ

ХРОМАТОГРАФИЯ
И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ

ОБЩЕЛАБОРАТОРНОЕ
ОБОРУДОВАНИЕ

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТИВЫ
МИРОВЫХ БРЕНДОВ

МИКРОСКОПИЯ ВЫСОКОГО
РАЗРЕШЕНИЯ

ЛАБОРАТОРНАЯ ПОСУДА
И РАСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ



@BIOMTECH

**В НАЛИЧИИ!
СПЕЦИАЛЬНЫЕ
ЦЕНЫ!**

Действующие акционные предложения специально для химических лабораторий



heidolph RUS
research made easy

Специальные цены на магнитные мешалки Heidolph со склада в Москве



DLAB

Дозаторы по фиксированной цене 99\$



 **语瓶**
ELIMPIRES

Компактная моечная машина Eurping LW160 в наличии по специальной цене



DLAB

Специальные цены на DLAB. Поставка со склада в Москве



 **LEADFLUID**

Перистальтические насосы со склада по специальным ценам



 **RULLAB**

Специальные цены на стеклянные реакторы RULLAB Basic со склада в Москве

«МИЛЛАБ»

127247, Москва, Дмитровское ш., д. 100, стр. 2

Бизнес-центр «Норд Хаус»

T: +7 (495) 933-71-47 | info@millab.ru