

ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО BiVO_4 ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ H_2S И ЕГО СРАВНЕНИЕ С V_2O_5

Я. М. Можаров¹, А. В. Марикуца²

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

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия. E-mail: yarik.mozh@gmail.com

Газовые сенсоры имеют большое практическое значение. Полупроводниковые газовые сенсоры обладают преимуществами высокой чувствительности к следовым концентрациям газов, стабильности, дешевизны и простоты эксплуатации. Основная проблема полупроводниковых газовых сенсоров – недостаток селективности определения газов. На данный момент газовая чувствительность многих полупроводниковых сложных оксидов остаётся не изученной. Цель данной работы — определение влияния состава оксида на газовую чувствительность на примере V_2O_5 и BiVO_4 и определение механизма взаимодействия BiVO_4 с газами-восстановителями. Задачи, поставленные в работе: синтез образцов состава BiVO_4 и V_2O_5 и характеристика кристаллической структуры, микроструктуры и свойств поверхности; исследование газовой чувствительности, установление механизма взаимодействия с газами-восстановителями с помощью метода *in situ* инфракрасной спектроскопии.

Методами гидротермального синтеза и соосаждения были получены образцы BiVO_4 -НТ, BiVO_4 -СР, соответственно, а также V_2O_5 с размером кристаллитов 15-25 нм и удельной площадью поверхности до 8 м²/г.

Методом термопрограммируемого восстановления водородом установлено, что образцы BiVO_4 активнее восстанавливаются, чем V_2O_5 , а в образце BiVO_4 -НТ наблюдается восстановление V^{+5} до V^{+2} . Методом термопрограммируемой десорбции аммиака установлено, что кислотность поверхности образца BiVO_4 -НТ ниже, чем у образцов BiVO_4 -СР и V_2O_5 , кислотность поверхности которых примерно одинакова.

На основе образцов были изготовлены газовые сенсоры и проведены измерения газовой чувствительности для различных газов-восстановителей в сухой и во влажной среде. Показано, что сенсоры на основе BiVO_4 селективны к H_2S при температуре 100-200 °С и имеют высокую чувствительность к H_2S и ацетону при температуре 300 °С.

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

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

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

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

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

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

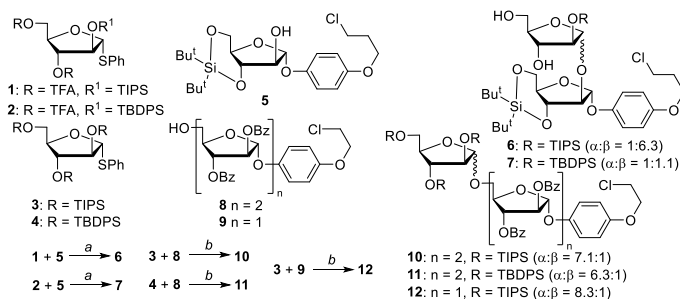


Схема 1. Реагенты и условия: *a.* 1) NIS, AgOTf, CH₂Cl₂, молекулярные сита 4Å, –30 °С, 2) MeOH, Et₃N, CH₂Cl₂, 24 °С (80% **6**, 59% **7**). *b.* NIS, Et₃SiOTf, CH₂Cl₂, молекулярные сита 4Å, –20 °С (74% **10**, 80% **11**, 69% **12**).

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

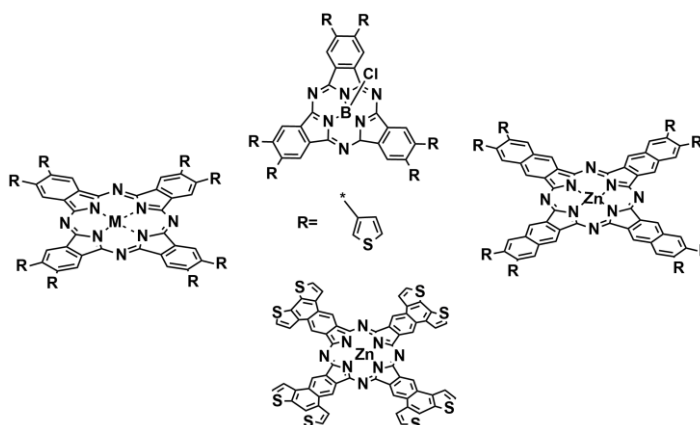
ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ТИЕНИЛЬНЫЕ ФРАГМЕНТЫ

А. А. Петухова, Т. В. Дубинина

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

119991 Москва, Ленинские горы, 1. E-mail: arisha.petukhova@mail.ru

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



ПЕРОКСИДИРОВАНИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ В-ДИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ТРЕТ-БУТИЛГИДРОПЕРОКСИДОМ В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ

МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

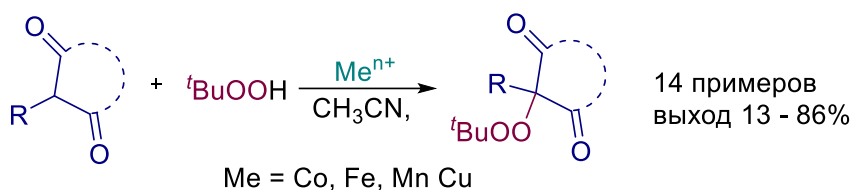
П.Ю. Сердюченко, О.В. Битюков, В.А. Виль, А.О. Терентьев

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

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

В настоящей работе представлена реакция присоединения *трет*-бутилгидропероксида к циклическим 1,3-дикарбонильным соединениям (циклогексан-1,3-дионам, 4-гидрокси-2(5*H*)-фуранонам и кислотам Мельдрума). В ходе оптимизации реакционных условий было установлено, что CoCl_2 является наилучшим катализатором, однако образование целевого пероксида также наблюдается при использовании солей Fe(III), Mn(III), Cu(II). Продемонстрирована универсальность разработанного метода: получен широкий ряд пероксидов из замещённых (алкил/арил) циклических 1,3-дикарбонильных соединений.



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

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

Список литературы:

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

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОКСИДОВ

К.В. Скокова^{1,2}, О.В. Битюков¹, В.А. Виль^{1,2}, А.О. Терентьев¹

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

119991, Москва, Ленинский проспект, д. 47

²Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии,

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

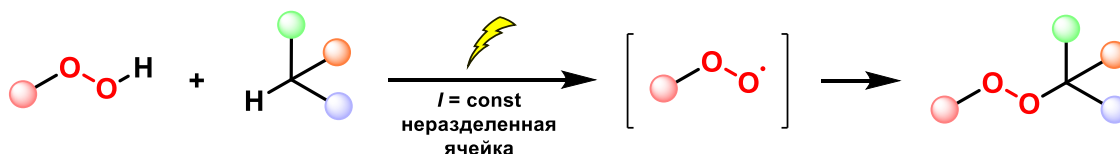
5

E-mail: kskokova@ioc.ac.ru

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

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

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



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

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ Pd/NHC_F КОМПЛЕКСОВ

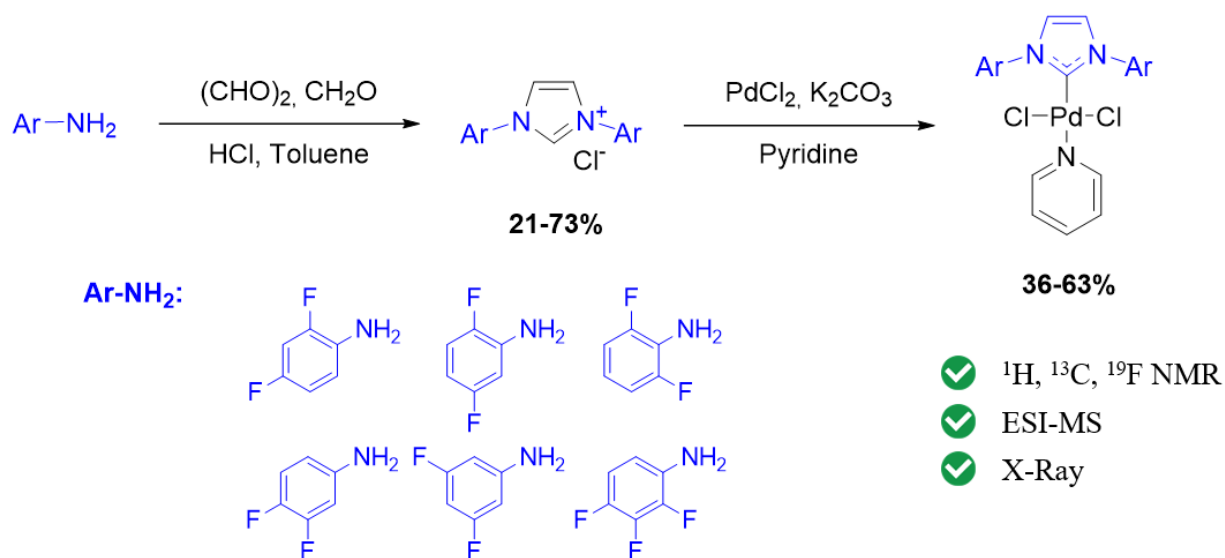
И. Р. Тарабрин^{1,2}, Р. О. Паньков¹, Д. О. Прима¹, В. П. Анаников¹

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

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

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

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



Работа выполнена при поддержке гранта Научной Школы НШ-5199.2022.1.3

Список литературы:

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

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

Тохтобин Е.Д.^{1,2}, Зайцев А.К.², Саликов Р.Ф.²

¹ВХК РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047 Москва, Миусская пл. 9

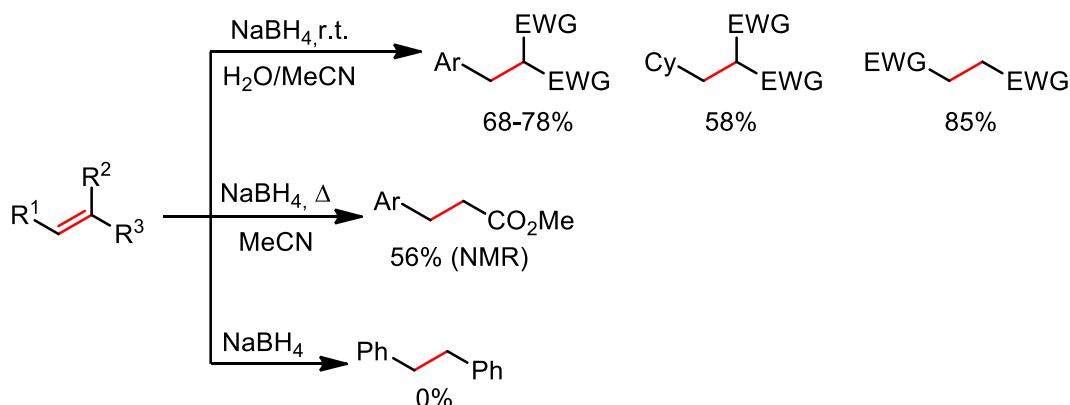
²Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

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

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

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



Список литературы:

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

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

М.В. Чиркина¹, М.Б. Сокол¹, Н.Г. Яббаров¹, М.Р. Моллаева¹, Т.А. Подругина², А.С.
Павлова², В.В. Темнов², Е.Д. Никольская¹

¹*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН*

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

²*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова*

119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3

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

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

Были выбраны лиганды: линейные алкильные (Крт4, Крт3), бензильный (Крт1), адамантильный (Крт2), и проведено молекулярное моделирование взаимодействия с PLGA. Энергия связи всех производных была ниже, чем у Крт, что указывает на улучшенное сродство новых производных к полимеру. Оценка PASS показала, что производные Крт обладают противоопухолевой активностью. Кроме того, был проведен анализ цитотоксической активности в отношении клеток немелкоклеточной карциномы легкого человека линии A549. МТТ-тест показал, что алкильный радикал Крт3 способствовал значительному увеличению активности (IC₅₀ для Крт и Крт3 составили 39,70 мкМ и 7,32 мкМ, соответственно).

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

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

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

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

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

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



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

Список литературы

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

***g*-C₃N₄-КАТАЛИЗИРУЕМЫЙ ФОТОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ФТОРАЛКИЛИРОВАННЫХ ГЕМ-ДИФТОРАЛКЕНОВ**

А. А. Шарыгин¹, А. О. Устюжанин², С. А. Павельев², Г. И. Никишин², А. О. Терентьев²

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

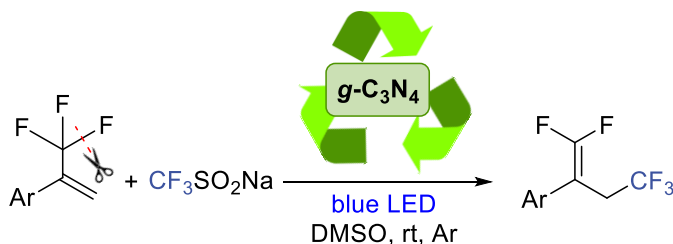
²Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: aleksei.sharygin@chemistry.msu.ru

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

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

Большинство фотокаталитических процессов основаны на использовании гомогенных фотокатализаторов, в частности комплексов переходных металлов. Более доступной и экологичной альтернативой им являются гетерогенные катализаторы на основе полупроводниковых материалов, среди которых особое место занимает графитоподобный нитрид углерода *g*-C₃N₄, являющийся благодаря своей высокой эффективности при облучении видимым светом, а также мощным окислительным и восстановительным свойствам, крайне перспективным фотокатализатором [1-2].



В данной работе трифторметильные радикалы, образующиеся при гетерогенном фотокатализе на *g*-C₃N₄, используются для селективного фторалкилирования α -трифторметилстиролов с образованием фторалкилзамещенных гем-дифторалкенов.

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

Список литературы:

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

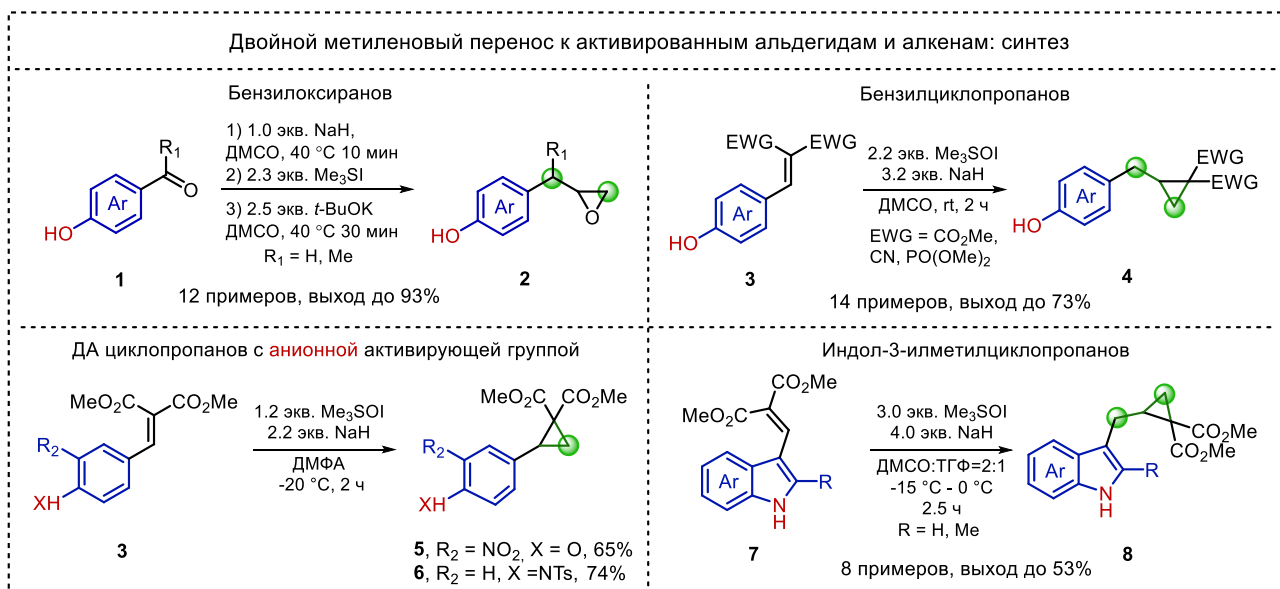
ДВОЙНОЙ МЕТИЛЕНОВЫЙ ПЕРЕНОС К АКТИВИРОВАННЫМ АЛЬДЕГИДАМ И АЛКЕНАМ: СИНТЕЗ БЕНЗИЛОКСИРАНОВ И БЕНЗИЛЦИКЛОПРОПАНОВ

В. В. Шорохов¹, А. А. Николаева¹, С. С. Жохов¹, И. В. Трушков², О. А. Иванова¹

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

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

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



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

Список литературы:

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

ПОСТЕРНЫЕ ДОКЛАДЫ

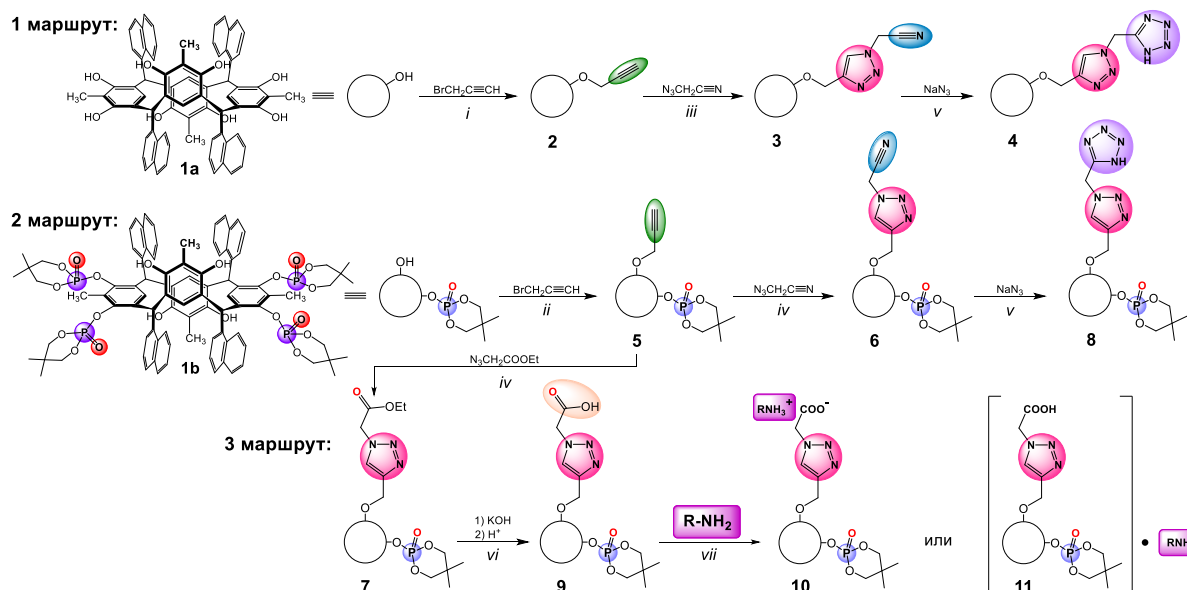
ДИЗАЙН ГИБРИДНЫХ АЗОЛ-СОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ RCTT ОРТО-МЕТИЛ-ТЕТРА-С-НАФТИЛ- РЕЗОРЦИНКАЛИКС[4]АРЕНА

А. В. Азиева, В. В. Глушко

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

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

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



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

Список литературы:

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

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

Д.А. Алехина,^{1,2} Т.Н. Чмовж,^{1,3} Т.А. Кудряшев^{1,4}, О.А. Ракитин¹

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

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

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

⁴ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

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

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

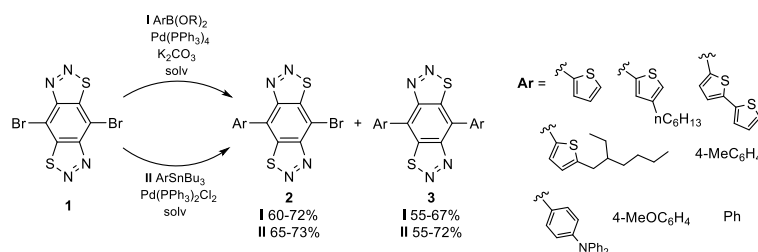


Схема 1.

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

ПОЛУЧЕНИЕ 4,4-ДИХЛОРДИФЕНИЛСУЛЬФОНА: МОНОМЕРА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИФЕНИЛСУЛЬФОНА

А. Алтахла¹, Л. И. Мусин², Р. М. Ахмадуллин², И. С. Антипин¹

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

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

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

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

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

Список литературы:

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

Новый подход к синтезу 1,3-дикетонов

^{1,3} Аль Муфти А.М., ^{1,2} Молчанова М. В, ¹ Михайлов А.А.¹

¹ Институт биоорганической химии им. Академиков М. М. Шемякина и Ю. А.

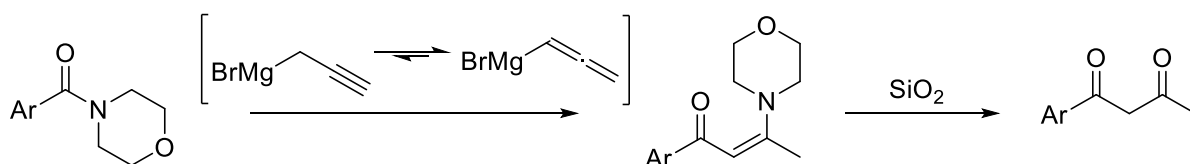
Овчинникова РАН. 117997, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 16/10.

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

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

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

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



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

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

Список литературы:

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

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

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

Уральский федеральный университет

им. первого Президента России Б. Н. Ельцина

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

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

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

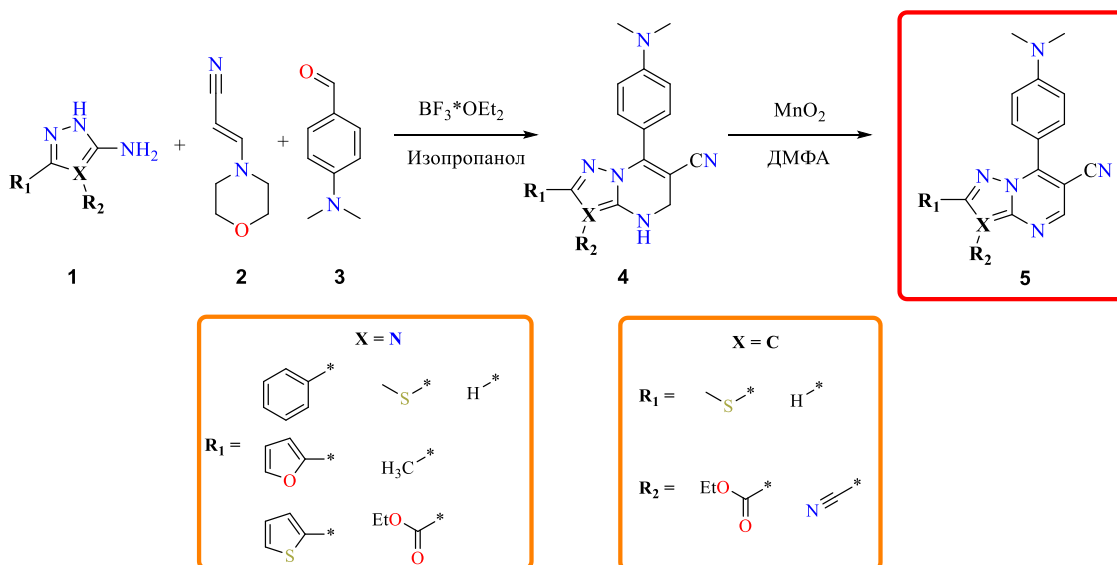


Схема 1 – Синтез 7-(4-(диметиламино)фенил)-азолопиримидин-6-карбонитрилов

Дальнейшие исследования фотофизики и биологических свойств полученных соединений позволяют рассматривать такие структуры как объекты с различными областями применения в медицине, оптике и промышленности.

СИНТЕЗ ПЕРВЫХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ ИМИДАЗОИМИДАЗОТИАЗОЛИДИНОНОВ НА ОСНОВЕ ТИОГЛИКОЛЬУРИЛОВ

Астахова М.К.^{1,2}, Галочкин А.А.¹, Баранов В.В.¹, Кравченко А.Н.¹

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

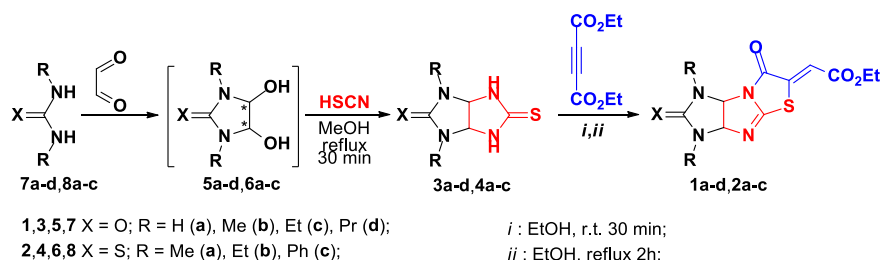
119991 Москва, Ленинский просп. 47.

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

125047 Москва, Миусская пл., 9. E-mail: 2001astahova@gmail.com

Гликольурилы и их гетероаналоги представляют большой интерес для химиков. Это обусловлено рядом полезных свойств (например, противогрибковая и противоопухолевая активность) данного класса соединений. Тиазолидиноновый фрагмент также является важным для медицинской химии и входит в состав молекул лекарственных противогрибковых средств, например, микозидина. Поэтому синтез первых представителей имидазоимидазотиазолидинонов – гибридных молекул, содержащих два фармакофорных фрагмента (тиогликольурильный и тиазолидиноновый), является перспективной задачей.

Целевые соединения **1a-d, 2a-c** получены каскадной реакцией присоединения-аннелирования тиогликольурилов **3a-d, 4a-c** с этиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты (выходы 54-77%). Исходные тиогликольурилы **3a-d, 4a-c** синтезировали оригинальной двухстадийной одnoreакторной конденсацией из мочевины **7a-d, 8a-c** с глиоксалем с дальнейшим взаимодействием полученных диолов **5a-d, 6a-c** (без выделения) с HSCN.



Соединения **1a-d** и **2a-c** испытаны на противогрибковую активность (*Venturia inaequalis* (V.i.), *Rhizoctonia solani* (R.s.), *Fusarium oxysporum*, *Fusarium maniliforme*, *Sclerotinia sclerotiorum* (S.s.), *Bipolaris sorokiniana*). Соединение **2b** проявило самую высокую активность среди изученных соединений (94% ингибирования в отношении R.s., 65% в отношении S.s. и 60% в отношении V.i.), превосходящую активность препарата сравнения (R.s. - 43%, S.s. - 61%, V.i. - 41%).

ПОЛУЧЕНИЕ 4-АЦЕТИЛФЕНИЛЦИКЛОАЛИФАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ И ИХ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ

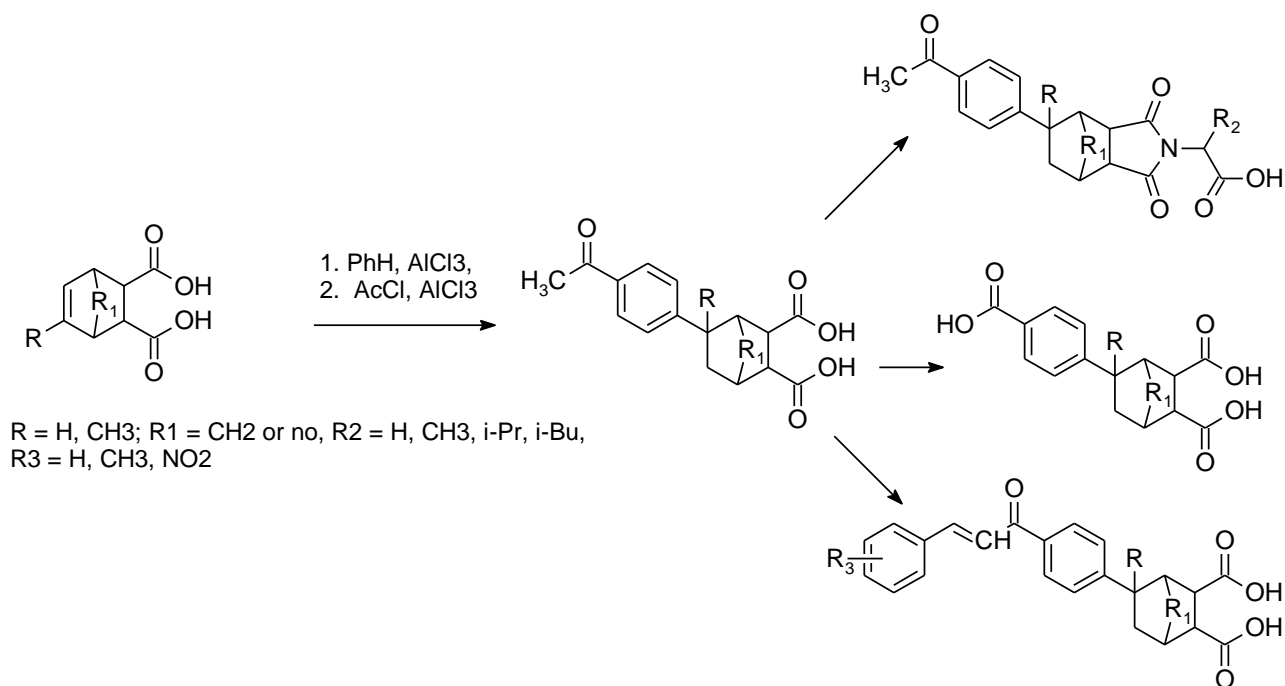
Е. А. Бажан, Е. А. Барыкина, А. А. Фирстова, А. Ф. Бетнев, Е.Р. Кофанов

Ярославский государственный технический университет

150023, г. Ярославль, Московский проспект, 88. E-mail: firstova.a.a@mail.ru

В настоящее время все большее применение находят материалы на основе полимеров. Их используют в следующих областях: в медицине, в строительстве машин, военной бытовой технике, в ракетостроении, а также играют немаловажную роль в оргтехнике, электронике и т. д. В данной работе рассмотрен синтез перспективных мономеров, которые благодаря наличию циклоалифатического фрагмента могут улучшить растворимость, изменить температуру стеклования, повысить термическую стабильность и механические свойства полимеров.

Целью нашей работы является получение 4-ацетилфенилциклоалифатических кислот и дальнейшая функционализация.



В качестве реагентов были использованы доступные и производимые в промышленных масштабах непредельные циклоалифатические дикарбоновые кислоты – циклогекс-4-ен-1,2-дикарбоновая кислота, норборн-5-ен-2,3- дикарбоновая кислота, 4-метилциклогекс-4-ен-1,2-дикарбоновая кислота. Синтез 4-ацетилфенилциклоалкандикарбоновых кислот проводили без выделения промежуточного продукта, что позволяло сократить потери и соответственно увеличить выход целевых продуктов. Общий выход продуктов 72-80%.

АММОНИЕВАЯ И ГИДРАЗИНIEВАЯ СОЛИ 5-НИТРАМИНО-[1,2,3]ТРИАЗОЛО[4,5-с][1,2,5]ОКСАДИАЗОЛА

С.П. Балабанова^а, А.А. Воронин^а, И.В. Федянин^б, А.М. Чураков^а, М.С. Кленов^а, А.В. Тартаковский^а

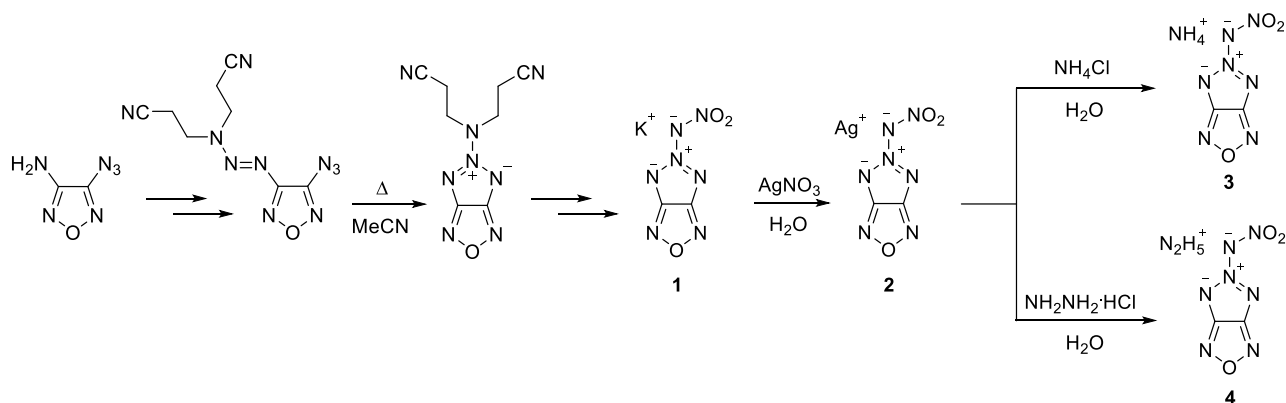
^аИнститут органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47.

^бИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,

119991 Москва, ул. Вавилова, 28. E-mail: spbalabanova@edu.hse.ru

Ранее нами была разработана оригинальная стратегия синтеза К-соли 5-нитрамино-[1,2,3]триазоло[4,5-с][1,2,5]оксадиазола (триазолофуразана) **1**. [1]



Аммониевая и гидразиниевая соли этого триазолофуразана могли бы представлять интерес в качестве компонентов смесевых твердых ракетных топлив (СТРТ). Эти соли получены из К-соли **1** через промежуточную Ag-соль **2**. Аммониевая соль **3** термически стабильна ($T_{\text{разл.}} = 149\text{ }^{\circ}\text{C}$), имеет приемлемую плотность ($d = 1.719\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$) и высокую расчетную энтальпию образования ($\Delta H_f^{\circ} = 642\text{ ккал}\cdot\text{кг}^{-1}$), а также оптимальное содержание активного кислорода ($\alpha = 0.5$). Гидразиниевая соль **4** обладает более высокими значениями плотности ($d = 1.795\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$) и расчетной энтальпии образования ($\Delta H_f^{\circ} = 738\text{ ккал}\cdot\text{кг}^{-1}$), но при этом уступает аммониевой соли **3** в термостабильности ($T_{\text{разл.}} = 97\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 22-13-00089)

Список литературы:

1. Voronin, A.A.; Balabanova, S.P.; Fedyanin, I.V.; Churakov, A.M.; Pivkina, A.N.; Strelenko, Yu.A.; Klenov, M.S.; Tartakovsky, V.A. *Molecules*, **2022**, *27*, 6287.

СИНТЕЗ 2-АЛКИЛ-1,2,4-ТРИАЗЕПИН-3,5-ДИОНОВ

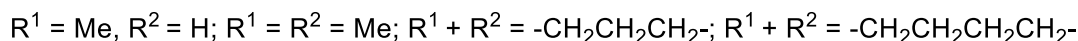
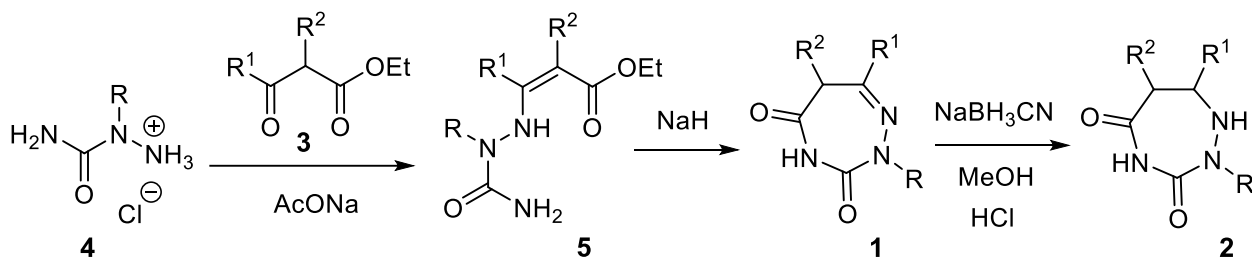
П. Э. Банщиков, А. Д. Шуталев

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: chatrapati2011@bk.ru

Разработка общих подходов к редким классам гетероциклических соединений, изучение их структуры и реакционной способности представляют значительный интерес для синтетической, теоретической и медицинской химии. Одним из примеров такого типа гетероциклов являются 1,2,4-триазепины, в частности, 1,2,4-триазепин-3,5-дионы. До настоящего времени в литературе отсутствовали методы синтеза последних. В настоящем сообщении мы описываем новый общий метод получения 3,4,5,6-тетрагидро-2*H*-1,2,4-триазепин-3,5-дионов **1** на основе легкодоступных соединений, а также превращение триазепинов **1** в ранее неизвестные 1,2,4-триазепан-3,5-дионы **2**.

Реакция гидрохлоридов 2-алкилзамещенных семикарбазидов **4**, полученных согласно ранее разработанному нами методу, с различными β-оксоэфирами **3** в присутствии ацетата натрия в воде или смеси этанол-вода с высокими выходами приводила к образованию соответствующих этиловых эфиров β-(семикарбазидо)-α,β-непредельных карбоновых кислот **5**. При нагревании соединений **5** в сухом ацетонитриле в присутствии двух эквивалентов гидрида натрия протекало внутримолекулярное ацилирование NH₂ группы, в результате чего были получены тетрагидро-2*H*-1,2,4-триазепин-3,5-дионы **1** с хорошими выходами.



Триазепины **1** являются полифункциональными веществами и могут быть широко использованы в синтезе разнообразных соединений триазепинового ряда. Так, нами показано, что при обработке соединений **1** цианоборгидридом натрия в метаноле в слабокислой среде протекает селективное восстановление двойной связи C=N с образованием 1,2,4-триазепан-3,5-дионов **2** с высокими выходами.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (АНФ_а 20-53-14002).

ПОЛУЧЕНИЕ АЗОЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 5-ИМИНО-1,2,3-ДИТИАЗОЛОВ

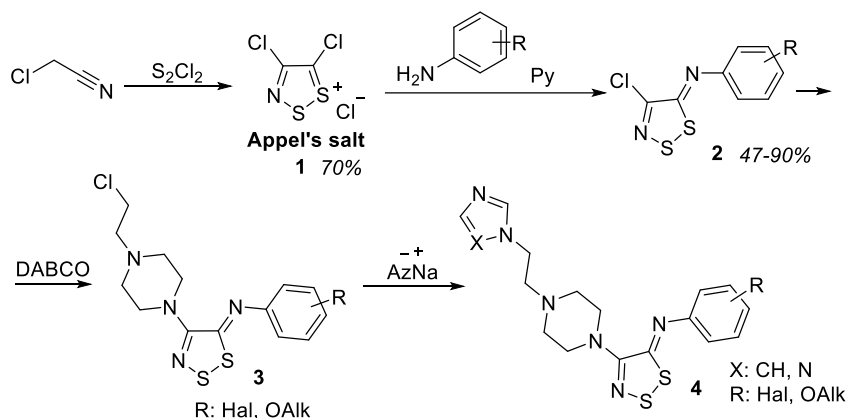
Е. И. Башкалова, Г. В. Цаплин, С. В. Попков

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

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

E-mail: elizaveta.b01@yandex.ru

Азол содержащие соединения с фунгицидной активностью являются одними из важнейших препаратов и нашли широкое применение в медицине и в сельском хозяйстве. Они обладают системным действием. Нашей задачей является создание новых действующих веществ в рядах азолов, содержащих в своей структуре два гетероциклических фрагмента: 1,2,4-триазол и 1,2,3-дителиазольный фрагменты. Для получения заявленных соединений нами было изучено взаимодействие соли Аппеля **1** с многими различными азол содержащими нуклеофилами. Наиболее удачный вариант синтеза целевых соединений представлен на схеме ниже.



Различные замещенные 4-хлор-N-арил-1,2,3-дителиазол-5-имины **2** получали по описанной методике [1]. Далее их вводили в реакцию типа *ANRORC* с DABCO (триэтилендиамином) в хлорбензоле при кипячении [2]. Затем азолы алкилировали 4-(4-(2-хлорэтил)пиперазин-1-ил)-N-арил-1,2,3-дителиазол-5-имины **3**, с образованием продуктов **4**, которые не были описаны в литературе и получены нами впервые. Наличие в структуре азольного, пиперазин содержащего линкерного фрагмента сходно с известными азольными препаратами и позволяет предположить наличие у соединений **4** потенциальной фунгицидной активности.

Список литературы:

1. Appel R. et al. Synthese und Reaktionen des 4,5-Dichlor-1,2,3-dithiazolium-chlorids //Chemische Berichte. – 1985. – Vol. 118, №. 4. – P. 1632-1643.
2. Koyioni M., Manoli M., Koutentis P. A. The Reaction of DABCO with 4-Chloro-5 H-1,2,3-dithiazoles: Synthesis and Chemistry of 4-[N-(2-Chloroethyl) piperazin-1-yl]-5 H-1,2,3-dithiazoles //The Journal of Organic Chemistry. – 2016. – Vol. 81, №. 2. – P. 615-631.

Каталитическая конверсия гидролизного лигнина на Ru/C катализаторе в среде 1,4-диоксана

Н.А. Боброва^{1,2*}, И.И. Мишанин^{1,2}, Т.В. Богдан^{1,2}, А.Е. Коклин², В.И. Богдан^{1,2**}

*1 – Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия*

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

*E-mail: * nat.bobrowa@yandex.ru ** vibogdan@gmail.com*

В современном мире одним из главных исследовательских направлений по нахождению замены нефти для получения ряда ценных продуктов является изучение биомассы в качестве источника сырья. И лигнин рассматривается как такой материал. Лигнин нерегулярный ароматический гетерополимер растительного происхождения. Полимер обладает сетчатой структурой, состоящей из фенилпропановых единиц, соединенных через С-С или эфирные С-О связи. Целью настоящей работы являлось исследование каталитической конверсии гидролизного лигнина на катализаторе Ru/C в среде 1,4 диоксана.

Для целей практического использования лигнина каталитическую конверсию проводят в две стадии. Первая – получение жидких экстрактов; вторая – каталитическая конверсия полученных экстрактов. Получение экстрактов проводили в 1,4-диоксане (15 г на 350 мл) в инертной среде (Ar) в автоклаве (250°C, давление 13 МПа). Далее осуществляли каталитическую конверсию образовавшихся мономеров и олигомерных фрагментов без их предварительного выделения (1 г катализатора Ru/C, 250 °С, давление H₂ 10 МПа). Продукты превращения анализировали методами газовой хроматографии, хромато-масс-спектрометрии, ВЭЖХ.

Первичным процессом является деполимеризация гидролизного лигнина с образованием моно-, ди- и олигофенолов. Затем протекают каталитические превращения фенолов с участием водорода: гидрирование бензольного кольца в циклогексанол и гидрогенолиз С-О и С-С связей. В газовой фазе в процессе каталитической гидрогенизации лигнина обнаружен ряд лёгких алифатических и циклических углеводородов C₁-C₆. В жидкой фазе экстрактов обнаружены гваяцил- и фенолпроизводные с преобладанием гваяцила.

НОВЫЕ ГЕМИНАЛЬНЫЕ ПАВ НА ОСНОВЕ АЗИДСОДЕРЖАЩИХ СОЛЕЙ БИС-ИМИДАЗОЛИЯ

И.М. Богданов¹, В.А. Бурилов¹, Р.И. Гарипова¹, Д.А. Миронова¹, Э.Д. Султанова¹,
С.Е. Соловьева², И.С. Антипин^{1,2}

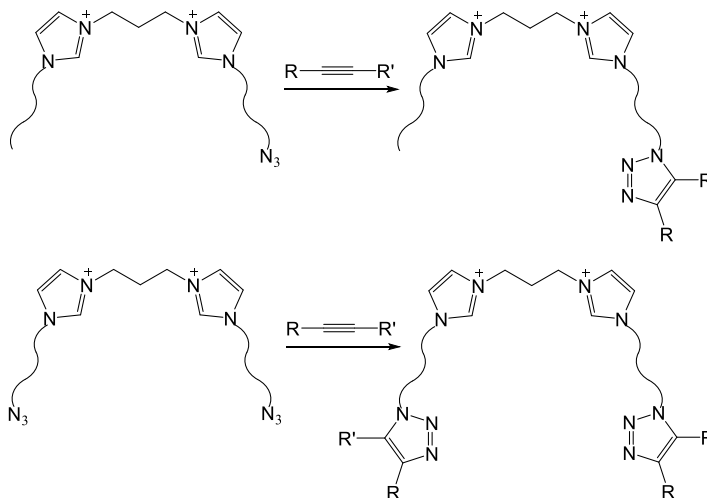
¹Казанский Федеральный Университет, 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18

²ИОФХ имени А.Е. Арбузова, 420088, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8

E-mail: ilshat.bogdanov.2018@mail.ru

Соли бис-имидазолия имеют широкий спектр применения. В частности данные соединения, имея в своей структуре положительно заряженные головные группы и гидрофобные фрагменты, проявляют поверхностно-активные свойства. На сегодняшний день известно большое количество работ по симметричным производным бис-имидазолия, но в то же время очень мало сведений, касающихся синтезов и изучения агрегационного поведения несимметричных бис-имидазолов.

В данной работе сообщается о получении серии несимметричных солей бис-имидазолия, содержащих на одной головной группе алкильные радикалы, на другой – алкил/оксиэтилазидные фрагменты. Кроме того, в ходе работы были синтезированы симметричные азид-производные бис-имидазолия. Полученные соединения далее были введены в клик-реакцию с ацетилендикарбоновой кислотой, *O*-пропаргилдиэтиленгликолем, а также ди-*трет*-бутиловым эфиром *N*-пропаргиламинодиуксусной кислотой. Структуры новых соединений были доказаны и охарактеризованы набором физических методов исследования.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 23-23-00291

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ СОЧЕТАНИЕ СЕРАОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Е. Д. Бокова^{1,2}, О. М. Мулина², М. М. Доронин², А. О. Терентьев^{1,2}

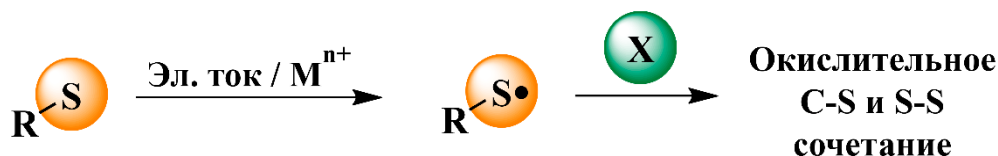
¹Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

²Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия E-mail:

EDBokova@gmail.com

В последнее время значительное внимание исследователей уделяется классам соединений, которые в относительно мягких условиях окислительного сочетания способны образовывать S-центрированные радикалы для получения продуктов, содержащих связь сера-углерод или сера-гетероатом. S-радикалы различной природы крайне удобны для функционализации предельных [1] и непредельных [2] соединений. В таких процессах могут быть использованы как традиционные вещественные окислители, например, соли переходных металлов, так и нематериальные окислители, такие как видимый свет и электрический ток [3].

В данной работе разработаны методы окислительного C-S и S-S сочетания, протекающие как в электрохимических условиях, так и под действием солей металлов переменной валентности.



Обнаруженные превращения протекают в мягких условиях и совместимы с широким кругом исходных субстратов.

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

Список литературы:

1. Yang C. L. et al. *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, 2022, 5.
2. Lai M. et al. *J. Org. Chem.* **2019**, 84, 17, 11135-11149.
3. Shatskiy A., Lundberg H., Kärkäs M. D. *ChemElectroChem.* **2019**, 6, 16, 4067-4092.

Синтез 2-фосфорилбензотиазолов S₈-промотируемой циклоконденсацией 2-аминотиофенолов с 2-хлорметилфосфорилами

К. М. Большаков,^{1,2} М. А. Козлов,¹ Ю. А. Волкова,¹ И. В. Заварзин¹

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

119991 Москва, Ленинский просп., 47.

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

125047 Москва, Миусская площадь, 9. E-mail: bolshakov.konstantyn@yandex.ru

Фосфорорганические соединения находят широкое применение в материаловедении, медицинской химии и агрохимии. В частности, гетарилзамещенные органофосфаты могут проявлять противоопухолевую активность [1], используются в качестве пестицидов, обладающих свойствами ингибиторов ацетилхолинэстеразы [2], а также рассматриваются в качестве перспективных противопаразитарных средств [3]. Таким образом, поиск новых методов получения фосфорилзамещенных гетероциклических соединений является актуальным направлением научных исследований.

С опорой на результаты, ранее полученные нами по синтезу бензоти(окс)азол-2-карбоксамидов [4], были предложены и изучены реакции ряда 2-хлорзамещенных метилфосфориллов с 2-аминотиофенолами в условиях промотирования молекулярной серой (схема 1). Показано, что реакция не требует использования сильных окислителей или металлсодержащих катализаторов, и носит общий характер для фосфамидов и фосфинокидов. Серия функционализированных 2-фосфорилбензотиазолов была синтезирована с выходами от 16 до 72%.

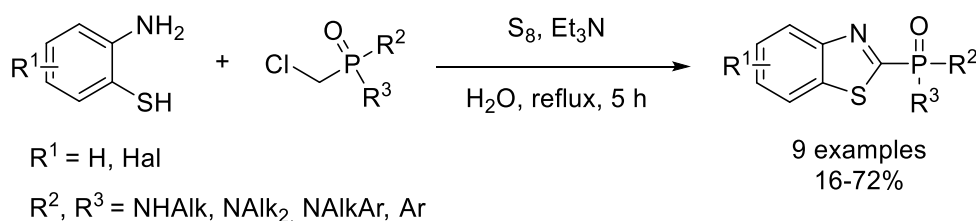


Схема 1. Синтез 2-фосфорилбензотиазолов

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

Список литературы:

1. Chistyakov, V. V. et al. *Pharm. Chem. J.*, **1988**, 22(10), 721-725.
2. Ganie S. Y. et al. *Toxicology.*, **2022**, 153181.
3. Sayed, A. A. et al. *Nat. med.*, **2008**, 14(4), 407-412.
4. Kozlov M. A. et al. *Eur. J. Org. Chem.*, **2022**, 2022(30), e202200586.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ И ПОСТСИНТЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РЕГУЛИРОВАНИЯ ДОЛИ ПАРНЫХ КИСЛОТНЫХ ЦЕНТРОВ ЦЕОЛИТА MF1.

Д.В. Брутер¹, В.С. Павлов²

¹. ИИХС РАН, Москва, 119991, Ленинский проспект, 29

². МГУ им. М.В. Ломоносова, Хим. факультет, Москва, 119991, Ленинские горы, 1-3.

pavlov@ips.ac.ru

Распределение атомов алюминия по каркасу цеолитов представляет в настоящее время большой научный и практический интерес. Это распределение бывает различных типов: по объёму кристалла, по неэквивалентным кристаллографическим позициям и по взаимному расположению атомов алюминия. Влияние последнего фактора, в частности, доли парных центров (последовательностей Al-(Si)_n-Al с n = 2, 3) на каталитические свойства образцов при постоянстве прочих параметров цеолитного катализатора было показано для таких реакций, как олигомеризация алкенов, крекинг алканов и др. Однако, независимое регулирование содержания парных центров и других параметров цеолита на данный момент сопряжено со значительными трудностями, и, соответственно является актуальной задачей.

В рамках представленного исследования доля парных центров цеолита MF1 регулировали с использованием как синтетических (добавление хлорида натрия в синтетическую смесь), так и постсинтетических инструментов (деалюминирование с помощью азотной кислоты и гексафторсиликата аммония (ГФСА)). Было показано, что ионы натрия значительно снижают долю парных центров с 40% до 15% в цеолите MF1 при сохранении прочих физико-химических свойств. В свою очередь, образцы, полученные при деалюминировании образца, содержащего 40% парных центров ГФСА и азотной кислотой, содержали 45% и 15% парных центров соответственно. При этом прочие физико-химические свойства образцов совпадали, что позволяет рассматривать деалюминирование в качестве эффективного метода регулирования содержания парных центров при постоянстве прочих физико-химических свойств цеолита. Сравнение каталитических свойств, полученных образцов в реакции конверсии метанола в углеводороды показало, что стабильность образцов тем меньше, чем выше общее содержание алюминия и абсолютная концентрацией изолированных центров.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-00005, <https://rscf.ru/project/23-73-00005/>

ДИЗАЙН ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ ИЗ 5-ГИДРОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛА

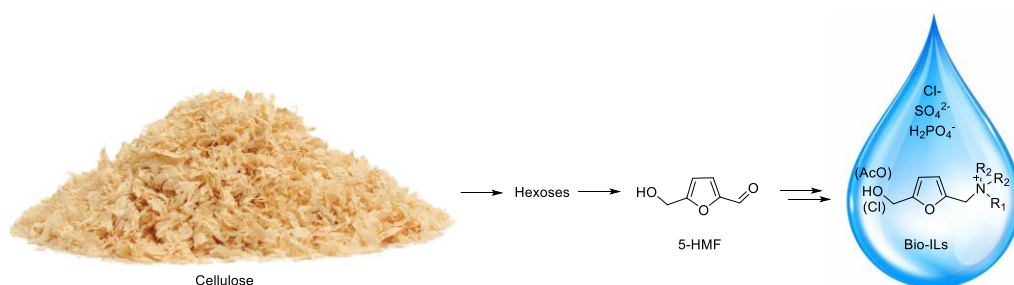
А. В. Вавина, М. М. Сейткалиева, В.П. Анаников

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Ионные жидкости (ИЖ) – это органические легкоплавкие соли ($T_{пл} \leq 100^\circ\text{C}$), стабильные в жидком состоянии. Физические и физико-химические параметры ИЖ сильно зависят от структуры, что дает возможность «настраивать» растворители под конкретные задачи. В настоящее время ионные жидкости применяются в качестве реакционных сред, экстрагентов, поверхностно-активных веществ, электролитов, смазочных материалов. Однако, высокая стоимость и трудная регенерация являются большим препятствиями на пути массового применения ИЖ в промышленности. Для снижения стоимости производства и экологической нагрузки необходим переход к получению ионных жидкостей из биовозобновляемого сырья. Хорошей альтернативой не возобновляемым ароматическим прекурсорам является 5-гидроксиметилфурфурол (5-НМФ) (соединение-платформа), получаемый напрямую из целлюлозы. [1] Различные функциональные группы, расположенные в α -положениях, позволяют производить функционализацию фуранового фрагмента ортогонально в двух направлениях.

Разработаны методы дизайна катионов аммонийных ИЖ из 5-НМФ, позволяющие получать протонные и апротонные ИЖ. Процесс создания катионного центра включает в себя два этапа: восстановительное аминирование и последующее протонирование или кватернизацию. Гидроксиметильная группа может быть оставлена без изменений, защищена ацетатной группой или заменена на атом хлора. [2]



Работа выполнена при поддержке гранта Научной Школы НШ-5199.2022.1.3

Список литературы:

1. Galkin K.I.; Ananikov V. P. *ChemSusChem*. **2019**, *12*, 2976.
2. Seitkalieva M.M.; Vavina A.V., Posvyatenko A.V.; Egorova K.S.; Kashin A.S.; Gordeev E.G.; Strukova E.N.; Romashov L.V., Ananikov V. P. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2021**, *9*, 3552.

СИНТЕЗ И МИРОБИОЛОГИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ТРИС-ЧАС НА ОСНОВЕ ИЗОЦИАНУРОВОГО ЛИНКЕРА

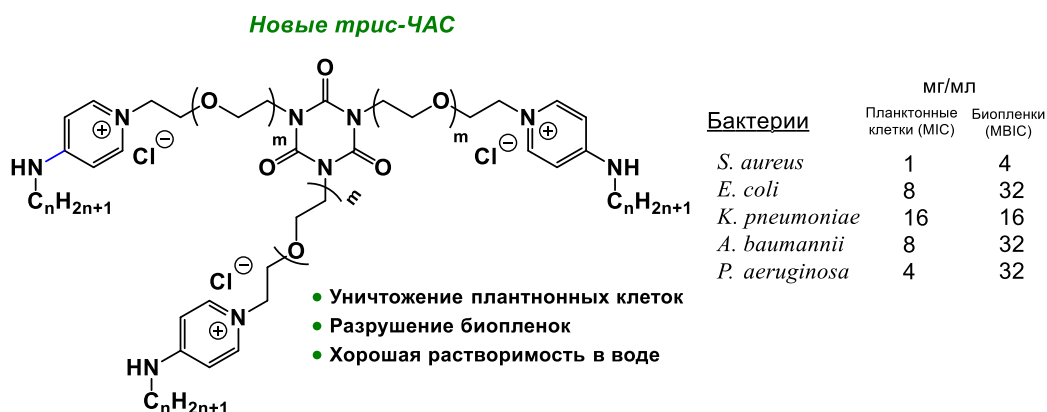
А. Б. Валеев^{1,3}, М. А. Сефeryн¹, Н.А. Фролов¹, Е.А. Саверина^{1,2}, А.Н. Верещагин¹

¹Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, 47; ² Тульский государственный университет, 300012, Тула, пр. Ленина, 92;

³ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь, 9. E-mail: valeev@ioc.ac.ru

Одной из основных постпандемических проблем является развитие бактериальной резистентности к коммерческим биоцидам из-за их чрезмерного использования. Это приводит к резкому снижению эффективности лечебно-профилактических мероприятий в стационарах и способствует распространению летальных инфекций.

Примером широко используемых антимикробных агентов, являются четвертичные аммониевые соединения (ЧАС). Они представляют собой класс катионных поверхностно-активных веществ, дестабилизирующих клеточную мембрану бактерий, приводя к быстрому лизису клеток. Исследования показали, что повышенное количество заряженного азота и алкильных хвостов благоприятны для биоцидного эффекта. Немало важным фактором, определяющим безопасность применения новых ЧАС в медицине и хозяйстве, является их растворимость в воде. Использование водных растворов, содержащих ЧАС, значительно безопаснее для человека, чем спиртовых.



В данном исследовании мы сообщаем о синтезе и микробиологической оценке новых водорастворимых трис-ЧАС на основе изоцианурового линкера с эфирными фрагментами. Соединения испытаны на широком спектре патогенных микроорганизмов, в том числе на биопленках и высокорезистентных клинических штаммах. Данный подход обеспечил создание эффективных противомикробных препаратов нового поколения из доступных ресурсов.

ВЛИЯНИЕ ЛИГАНДНОГО ОКРУЖЕНИЯ В КОМПЛЕКСАХ ТИПА ХОВЕЙДЫ-ГРАББСА НА ИХ КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ

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

Российский университет дружбы народов

117198 Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6. E-mail: kivi404@ya.ru

Данная работа посвящена разработке эффективных методов синтеза новых металлокомплексов типа Ховейда-Граббса с неизученным лигандным окружением для исследования их каталитической активности в реакции метатезиса олефинов.

Исходя из конечного этапа сборки катализатора (Схема 1) была проведена работа по получению α -замещенных стиролов, для введения их в реакцию с ранее описанным комплексом Ind II для получения новых металлокомплексов типа Ховейда-Граббса.

Для получения 2-винилбензиламинов в качестве предшественника использовались 1-алкил-3,4-дигидроизохинолины, которые последовательно алкилировали диалкилсульфатами и восстанавливали с получением соответствующих 1-алкил-N-алкил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов (THQs). После чего проводили повторное алкилирование атома азота с последующим расщеплением по Гофману [1].

Для «сборки» металлокомплексов стиролы, полученные в первой части работы, вводили в реакции с инденилиденовым комплексом в инертной атмосфере аргона при нагревании в абсолютном толуоле.

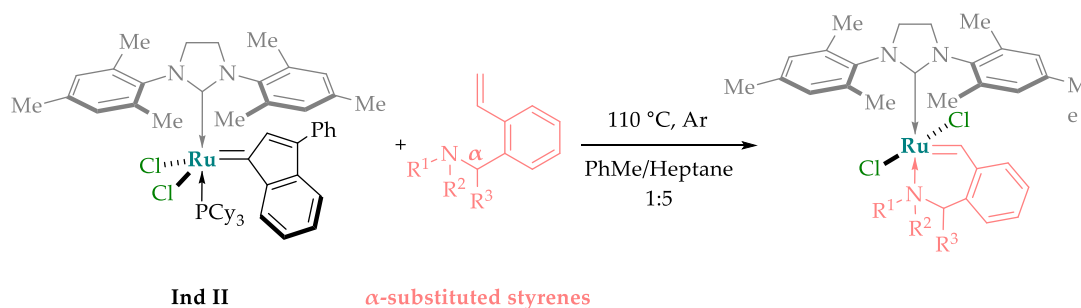


Схема 1. Синтез дикоординированных рутениевых катализаторов

В заключительной части работы были изучены каталитические свойства полученных комплексов рутения в модельных реакциях метатезиса с образованием цикла (RCM) для оценки их эффективности.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 22-23-00490

Список литературы:

1. Vasilyev, K. A., Antonova, A. S., Volchikov, N. S., Logvinenko, N. A., Nikitina, E. V., Grigoriev, M. S., Novikov, A. P., Kouznetsov, V. V., Polyanskii, K. B., Zubkov, F. I. *Molecules*. **2023**, *28*, 1188.

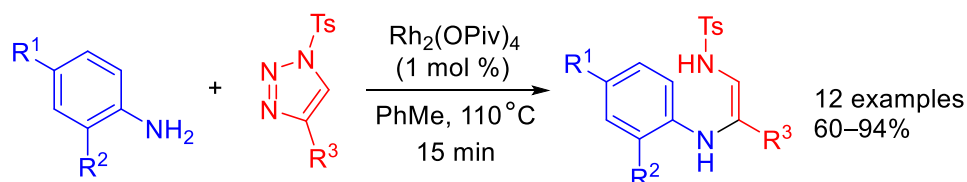
СИНТЕЗ ЭТЕН-1,2-ДИАМИНОВ РОДИЙ(II)-КАТАЛИЗИРУЕМОЙ РЕАКЦИЕЙ 1-ТОЗИЛ-1,2,3-ТРИАЗОЛОВ С ПЕРВИЧНЫМИ АНИЛИНАМИ

Д. С. Васильченко, Н. В. Ростовский

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

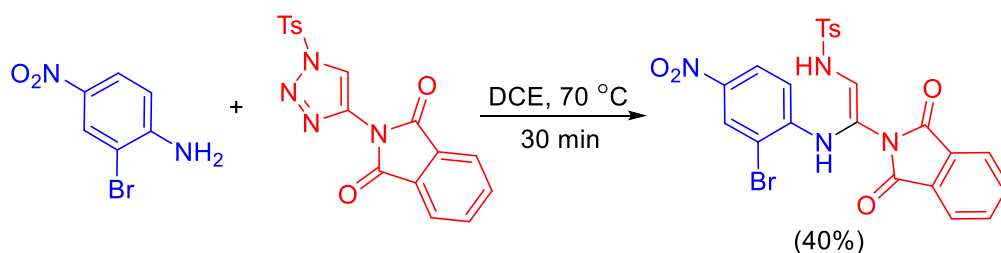
E-mail: dima.vasilchenko.06@mail.ru

1-Сульфонил-1,2,3-триазолы являются удобными прекурсорами для генерирования реакционноспособных азавинилкарбенов (α -иминокарбеноидов), которые могут быть использованы для синтеза широкого набора уникальных гетероциклических и ациклических соединений, что отражено в недавней обзорной статье [1]. В рамках нашего исследования мы разработали подход к ранее неизвестным (*Z*)-*N*-арил-*N'*-тозилэтен-1,2-диаминам путем реакции *N*-*H*-внедрения родиевых азавинилкарбенов, образующихся из 1-тозил-1,2,3-триазолов, с незамещенными по азоту анилинами.



$R^1 = \text{H, NO}_2, \text{Me, OMe}; R^2 = \text{Br, I, NO}_2$

$R^3 = \text{Ph, } p\text{-Tol, } m\text{-Tol, } 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4, 3,4\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 4\text{-BrC}_6\text{H}_4, 2\text{-thienyl}$



Аналогичная реакция 1-(тозил)-4-фталимидо-1*H*-1,2,3-триазола с 2-бром-4-нитроанилином протекает при нагревании без использования родиевого катализатора, что является первым примером реакции *N*-*H*-внедрения 1-сульфонил-1,2,3-триазолов, происходящей без металлокатализатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 19-73-10090.

Список литературы:

1. Akter, M.; Rupa, K.; Anbarasan, P. *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 13108.

СИНТЕЗ СПИРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПИРРОЛИДИНОВ: ОТ ХИМИЧЕСКОГО РАЗНООБРАЗИЯ К БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

Л.В. Виноградова, К.Ю. Комарова, А.Ю. Лукин

МИРЭА – Российский технологический университет, институт тонких химических технологий им. М.В.Ломоносова, проспект Вернадского, д. 86, г. Москва, 119571, Российская Федерация; E-mail: ylv010599@andex.ru

В последние годы спироциклические соединения вызвали значительный интерес в медицинской химии из-за их многочисленной биологической активности, связанной, прежде всего, с их универсальностью и структурным сходством с важными фармакофорными центрами [1]. Нами были разработаны простые способы синтеза новых спироциклических пирролидинов (2-9) с широким набором гетероциклических заместителей за пределами скаффолда. Широкое варьирование природы заместителей и каркаса спироцикла позволило получить библиотеку «привилегированных» строительных блоков, которая успешно была использована нами для поиска новых антибактериальных соединений.

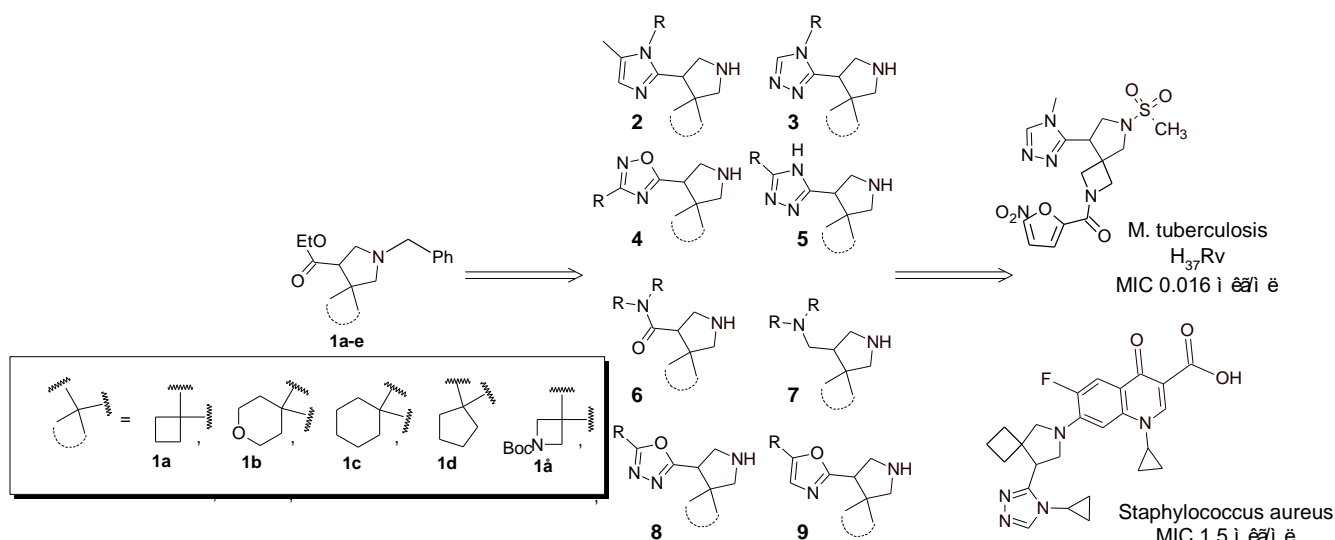


Схема 1. Синтез спироциклических пирролидинов.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (грант FSFZ-2023-0004).

Список литературы:

[1] Chupakhin E., Babich O, Prosekov A, Asyakina L, Krasavin M. Spirocyclic Motifs in Natural Products. *Molecules*. 2019 Nov 17;24(22):4165.

ПОИСК УСЛОВИЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ 1,5 ЗАМЕЩЕННЫХ ПИРАЗОЛОВ

Ю. С. Власова^{1,2}, М. Г. Медведев², В.П. Анаников^{1,2}

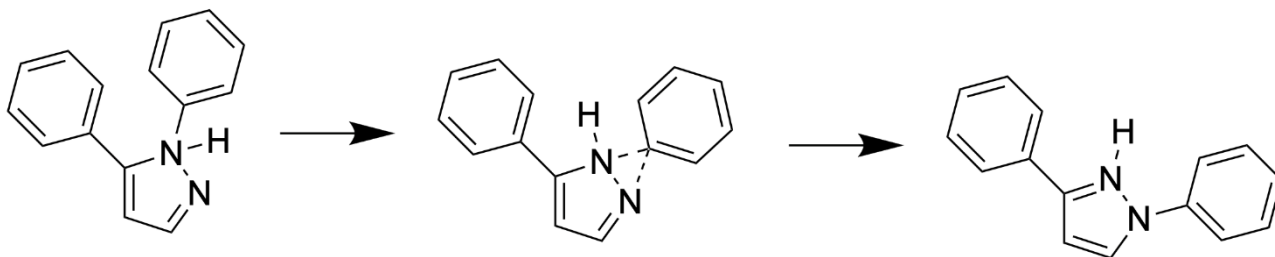
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

119991 Москва, Ленинские горы, дом 1 стр. 3

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Интерес к синтезу производных 1,2-азолов не утихает несколько последних десятилетий благодаря проявляемой ими активности в области сельского хозяйства, фармацевтики, пищевой и косметической промышленности. Для увеличения региоселективности получаемых соединений было разработано множество эффективных методик [1], однако нет упоминаний об изомеризации выделенных соединений. Существуют исследования, направленные на проведение 1,2 миграции заместителя, но для других молекул [2], поэтому в этой работе был проведен поиск условий миграции заместителя по связи между 2 атомами азота в пиразольном кольце.



В ходе работы были получены значения энергий и барьеров активации реакции, изображенной на рисунке. Кроме того, были проверены различные пути снижения энергетических параметров. Все расчеты производились в программном пакете ORCA версии 5.0.3 [3] с использованием функционала PBE0 с дисперсионной поправкой D3, базиса TZVP и неявной модели растворителя CPCM. Расчеты квантификаторов проходили в программе Multiwfn (версия 3.7) [4].

Список литературы:

1. Fustero, S. et al. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 11, 6984-7034.
2. Snape, T.J. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1823-1842.
3. Neese F. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 1, 73-78.
4. Lu, T.; Chen, F. *J. Comp. Chem.* **2011**, *33*, 580-592.

Синтез и изучение строения новых рутениевых дикоординированных катализаторов типа Хovejды-Грaббса для реакции метатезиса олефинов

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

Российский университет дружбы народов

115419 Москва, ул. Орджоникидзе 3. E-mail: volchkovns@gmail.com

Ранее нашей научной группой были описаны шестичленные хелатные комплексы рутения, хорошо проявившие себя в реакции метатезиса в качестве катализаторов. В литературе описаны комплексы, содержащие тридентатные бензилиденовые лиганды, которые находят свое применение в различных областях химии, а также привлекают исследователей своим необычным строением. Данное исследование направлено на разработку методов получения новых лигандов с различными заместителями, а также выявлении зависимости, описывающей изменение каталитической активности при варьировании таких координирующих атомов р-элементов, как O, S, N.

Полученные лиганды были введены в реакцию с известным прекурсорным комплексом **Ind III**, целевые катализаторы были выделены в виде зеленых порошков с хорошими выходами.

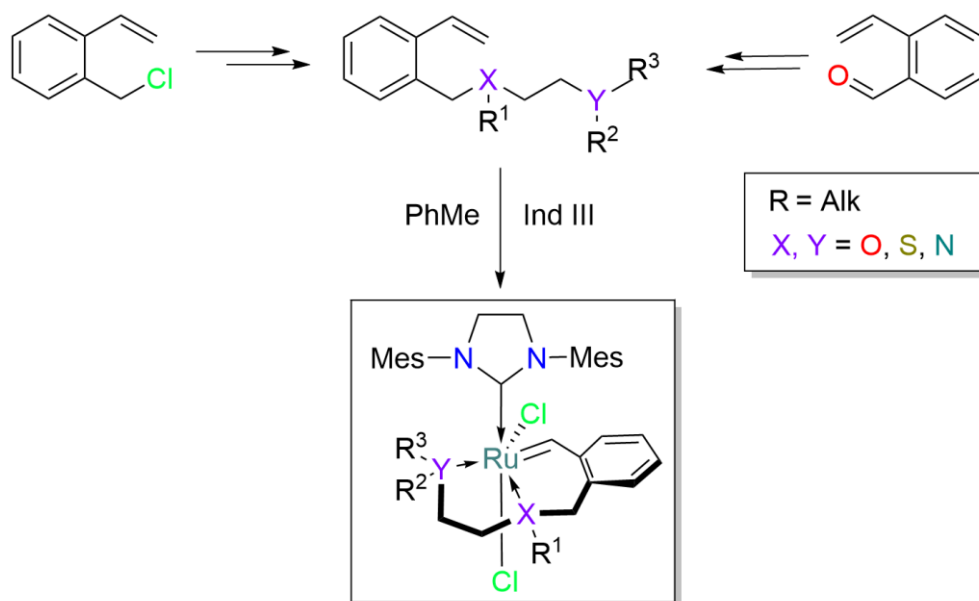


Схема 1. Синтез дикоординированных рутениевых катализаторов

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ КОМПОЗИТА ИЗ ПОЛИГИДРОКСИБУТИРАТА С ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТОМ РАЗЛИЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

К. Г. Гаспарян, П. М. Тюбаева

¹*Российский экономический университет им. Г. В. Плеханова
117997 Москва, Стремянный пер. 36. E-mail: gasparyan.kr@yandex.ru*

²*Институт биохимической физики имени Н.М. Эмануэля РАН
119334 Москва, Косыгина 4. E-mail: polina-tyubaeva@yandex.ru*

В данной работе было исследовано, как введение α -трикальцийфосфата (ТКФ) в матрицу биополимера полигидроксibuтирата (ПГБ) влияет на его морфологию и на структуру. Метод получения нетканого волокнистого материала- электроформование, были рассмотрены материалы из чистого ПГБ, с добавлением 3% ТКФ и с добавлением 10% ТКФ. Были использованы электронная микроскопия и метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Полученные данные представлены в таблице 1.

Таблица 1. Структурный анализ материалов

Материал	Микроскопия		ДСК
	Диаметр волокон, мкм	Диаметр дефектов, мкм	Кристалличность,%
ПГБ чистый	от 1.08 до 3.23	от 18.86 до 59.46	57.07
ПГБ + 3% ТКФ	от 0.9 до 2.34	от 15.27 до 42.21	57.44
ПГБ + 10% ТКФ	от 1.20 до 2.19	от 9.72 до 25.37	53.07

Можем предположить, что добавление ТКФ повлияло на морфологию микросфер у ПГБ, частицы ТКФ могут действовать как кристаллизационные центры [1], увеличивая кристалличность композита. Также наблюдается уменьшение дефектов, что может улучшить физико-механические свойства материала.

Подводя итог, ТКФ представляет собой биоактивный, биосовместимый, остеоиндуктивный и биорезорбируемый материал [2], следовательно, есть потенциал для применения в инженерии костной ткани. Внедрение ТКФ положительно влияет на структуру ПГБ и на морфологию композита.

Список литературы:

1. J.M. Lane, O.A. Shonuga Tricalcium Phosphate // Comprehensive Biomaterials. - 2011
2. Азарова О.А., Азарова Е.А., Харитонов Д.Ю., Шевченко Л.В. Современные аспекты применения остеопластических материалов в хирургической стоматологии // Биотехнологии в медицине. – 2019.

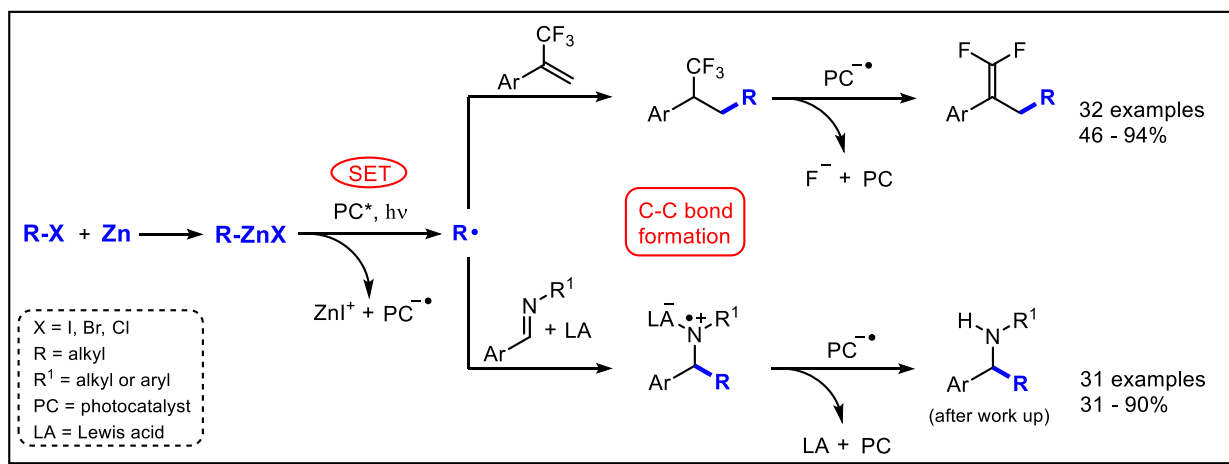
ФОТОРЕДОКС АКТИВАЦИЯ ЦИНКОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В РЕАКЦИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ СВЯЗИ С-С

А.А. Гладков, В.В. Левин, А.Д. Дильман

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: gladkov-antosha21@mail.ru

Появление фоторедокс-катализа ознаменовало собой новый этап развития органического синтеза. Действительно, процессы, которые формально можно рассматривать как сочетание нуклеофила и электрофила, могут активироваться в фотокаталитических условиях и идти по радикальному механизму. Одна из механистических возможностей для проведения таких реакций основана на первоначальном одноэлектронном окислении (SET) углерод-центрированного нуклеофильного реагента с образованием радикала. Нами было показано, что в роли источника радикала можно успешно использовать цинкорганические реагенты, генерируемые *in situ* из алкилгалогенидов и металлического цинка. Главными преимуществами использования цинкорганических реагентов для создания новых С-С связей является их пониженная нуклеофильность, что сказывается на толерантности по отношению к функциональным группам.



Наши исследования показали, что цинкорганические реагенты при фоторедокс-активации эффективно сочетаются с α -трифторметилстиролами, *N*-арил- и даже *N*-алкилзамещенными имидами, давая соответствующие продукты с хорошими выходами.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 21-73-20121.

Список литературы:

1. A. A. Gladkov, G. N. Chernov, V. V. Levin, V. A. Kokorekin, A. D. Dilman, *Org. Lett.* **2021**, 23, 9645–9648.
2. A. A. Gladkov, V. V. Levin, A. D. Dilman, *J. Org. Chem.* **2023**, 88, 1260–1269.

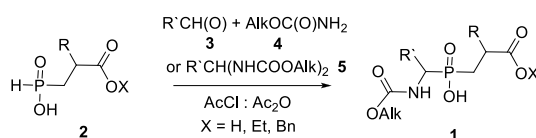
Амидоалкилирование фосфонистых карбоновых кислот

С. Р. Головащ, Д. Е. Иванов, В. В. Рагулин

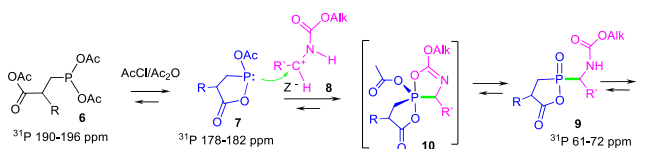
Институт физиологически активных веществ ФГБУН ФИЦ проблем химической физики
и медицинской химии Российской академии наук (ИФХВ РАН)

142432 Черноголовка Московской обл., Северный пр.1. E-mail: s.morgunova@inbox.ru

Фосфиновые пептиды **1**, содержащие негидролизуемый Zn-хелатирующий фосфиновый фрагмент, связывающий две аминокислотные компоненты дипептида, являются эффективными ингибиторами Zn-металлопротеиназ, вовлеченных во множество разнообразных биологических процессов [1]. В данной работе обсуждаются результаты синтеза фосфиновых пептидов **1** путем амидоалкилирования фосфонистых карбоновых кислот **2** с использованием альдегидов **3** и алкилкарбаматов **4** или продуктов их взаимодействия, N,N'-алкилиденбискарбаматов **5**. Изучение 2-х и 3-х компонентных версий реакции проводили в среде AcCl/Ac₂O (1:4÷1:1), обладающей сильными ацилирующими и дегидратирующими свойствами [1].



Исследования показали, что фосфонистые карбоновые кислоты **2** (X=H) обладают значительно большей реакционной способностью в сравнении с эфирами **2** (X=Et, Bn). Мы обнаружили, что фосфонистые карбоновые кислоты в условиях реакции подвергаются ацилированию и дегидратации с образованием соединений линейного **6** и циклического **7** строения, что подтверждается характерными для соединений трехкоординированного фосфора сигналами в спектрах ³¹P ЯМР реакционной смеси. Для карбоновых эфиров **2** (X=Et, Bn) наблюдаются только сигналы линейной формы **6** в области 190-196 м.д. ³¹P ЯМР спектра. Вероятно, смешанный фосфокарбонный ангидрид, фосфолактон **7** является интермедиатом, непосредственно участвующим в образовании искомой P-C связи в результате атаки заряженного шиффова катиона **8**, генерируемого *in situ* из алкилиденбискарбамата **5** [1].



В работе обнаружен фосфолактон **9**, последний интермедиат этой реакции, и показан обратимый характер его превращения в фосфиновый пептид **1**. Предложена гипотеза образования спирофосфорана **10** в процессе образования фосфор-углеродной связи связи [1].

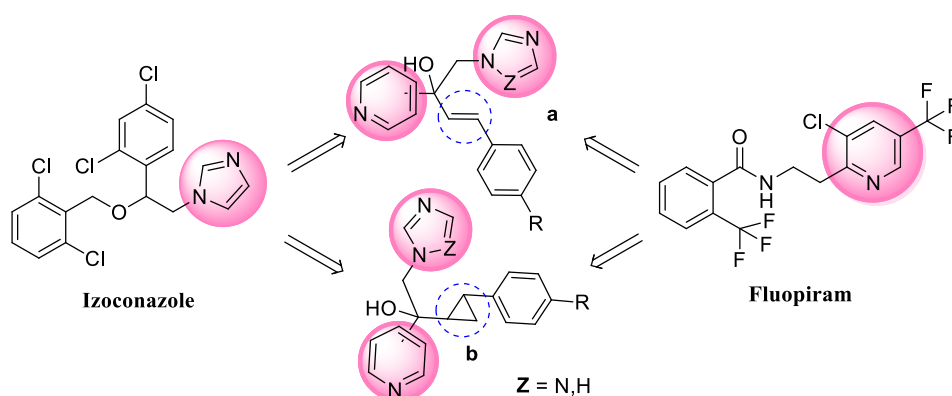
1. M. Dmitriev, S. Golovash, A. Borodachev, V. Ragulin. *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 593-600.

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ФУНГИЦИДНАЯ АКТИВНОСТЬ 2-АЗОЛИЛ-1-ПИРИДИЛЭТАНОЛОВ

А.С. Гончарова, С.В. Попков

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
Факультет химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов,
Москва, Россия. E-mail: angonml@yandex.ru

При сочетании в химическом соединении пиридинового фрагмента с азольным расширяется ряд антимикотических препаратов, увеличивается их взаимодействие с водой, а также повышается возможность к расширению спектра их фунгицидной активности.



Самый оптимальный способ получения 2-азолил-1-пиридилэтанолов – это синтез с получением на промежуточной стадии оксиранов по реакции Кори-Чайковского [1]. Этот метод позволяет с минимальным количеством стадий синтезировать необходимую молекулу.

В настоящей работе, при воспроизведении синтезов ранее полученных 1-(2-арилвинил)-2-азолил-1-пиридилэтанолов (а) [1], удалось повысить выход целевых соединений, а также выделить и охарактеризовать ряд нестабильных оксиранов. Предложена модифицированная схема синтеза 2-азолилпиридилэтанолов с включением последовательного метилирования по C=C и C=O связям пиридилстирилкетонов по реакции Кори-Чайковского. Таким образом были получены целевые 2-(1-азолил)-1-пиридил-[2-арилциклопропил]этанолы (b). Результаты исследований полученных соединений на фунгицидную активность в отношении ряда фитопатогенных грибов позволят сравнить по фунгитоксичности аналоги из двух рядов 2-азолил-1-пиридилэтанолов и выбрать наиболее перспективные соединения для создания новых антимикотиков.

Список литературы:

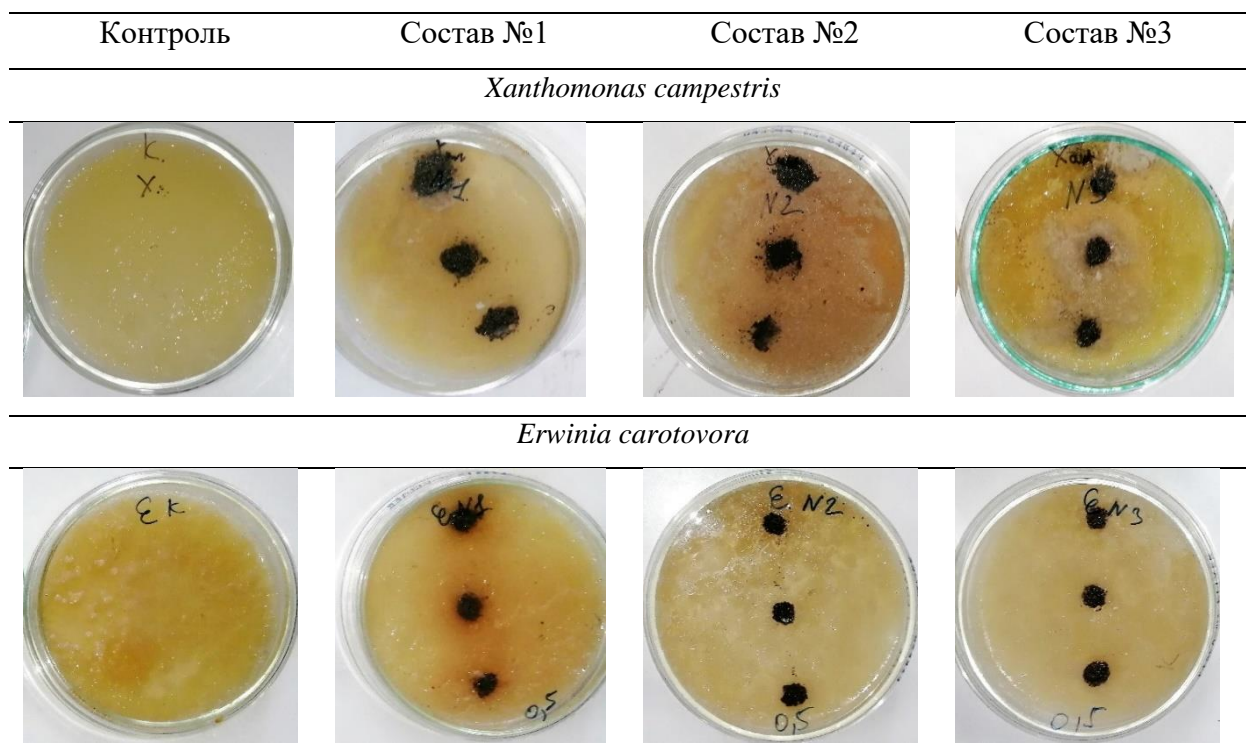
1. Zakharychev V.V.; Kuzenkov A.V. *Chem. Het. Comp.* **2007**, 43, 1167-1174.

АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВ ИЗ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ 03X17H10M2 С СЕРЕБРОМ

Горбенко А. Д., Каплан М. А., Конушкин С. В., Насакина Е. О., Сергиенко К. В., Баикин
А. С., Иванников А. Ю., Севостьянов М.А.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН
119334 Москва, Ленинский просп. 49. E-mail: artemgorbenk@yandex.ru.ru

При проведении операций по протезированию существует вероятность бактериального заражения в прооперированной области. Такая проблема может привести к необходимости вмешательства из-за ухудшившегося состояния пациента или возникновения аллергической реакции. Один из способов избежать этого – внедрение серебра, нарушающего метаболизм бактерий и приводящего к их гибели, в материал имплантатов. Для выявления антибактериальных свойств у порошков из Ag-модифицированной 03X17H10M2 были получены три образца порошков (№1 – 0% Ag по массе, 2 - 0,2%, №3 - 0,5%). Исследование антибактериальной активности проводилось на бактериях родов *Erwinia carotovora* и *Xanthomonas campestris*.



По результатам опыта по выявлению антибактериальных свойств у порошков 3X17H10M2, легированных серебром в количестве 0,2% и 0,5% по массе, установлено, что содержания Ag в 0,5% достаточно, чтобы материал подавлял развитие вредоносных бактерий родов *Xanthomonas campestris* и *Erwinia carotovora*.

НОВЫЕ ПОЛИКОМПЛЕКСЫ, ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ДЛЯ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

И.В. Григорян^{1,2}, К.В.Потапенков¹, В.В.Спиридонов¹, И.В.Таранов², Г.Б.Хомутов^{1,2}

¹*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова 119991 Москва,
Ленинские горы, 1*

²*Институт радиотехники и электроники имени В.А. Котельникова РАН, 125009, Москва,
ул. Моховая 11, корп.7 E-mail: grigorian.iv19@physics.msu.ru*

В данной работе представлены новые коллоидные носители лекарственных соединений, представляющие собой магнитные поликомплексы на основе молекул полиакриловой кислоты различной молекулярной массы и биогенного полиамина спермина.

Для определения свойств поликомплексов были использованы разнообразные методы полимерной и коллоидной химии. Методом динамического светорассеяния были определены гидродинамические диаметры поликомплексов. Для разных соотношений между числом звеньев полимера и числом молекул сшивателя были определены электрофоретические подвижности систем. Методом статического светорассеяния была определена молекулярная масса полимерных систем. Была продемонстрирована возможность включения в поликомплексы лекарственных соединений на примере противоопухолевого антибиотика доксорубицина.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 23-12-00125)

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КРЕМНИЙОКСИУГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ СИНТЕЗОМ

И. С. Гришин¹, Н. Н. Смирнов¹, Д. Н. Смирнова²

¹ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»

153000 Иваново, Шереметевский просп. 7. E-mail: grish.in.03.97@gmail.com

²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук

153045 Иваново, ул. Академическая, 1

Кремнийоксиуглеродные композиты представляют собой материалы сложного строения. Их ключевым компонентом являются оксикарбиды кремния, которые формально могут быть описаны как продукты внедрения углерода в сетевую структуру силикатов. Часть углерода находится в sp^3 -гибридизации (карбидный углерод), а часть представлена в виде сильно разупорядоченного, турбостратного углерода, имеющего sp^2 -гибридизацию.

Уникальная структура оксикарбидов кремния и композитов на их основе определяет все их свойства, в частности, высокую прочность, химическую и термическую устойчивость. На основе кремнийоксиуглеродных композитов можно получать различные типы материалов, например, покрытия, трубки, волокна и т.д. Особый интерес вызывают пористые структуры, которые хорошо подходят на роль адсорбентов и носителей каталитически активных металлов.

Оксикарбиды кремния и композиты на их основе чаще всего получают посредством высокотемпературного пиролиза кремнийорганических соединений. В настоящее время разрабатываются и другие методы получения. Одним из наиболее перспективных считается механохимический синтез.

Механохимический синтез проводился посредством механической обработки ряда смесей активированного угля и гидратированного оксида кремния с различным массовым соотношением. Структура полученных композитов изучалась с помощью сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии. Химическое строение поверхности анализировали посредством потенциометрического титрования.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ДИ- И ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ ТРИАЗИНИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

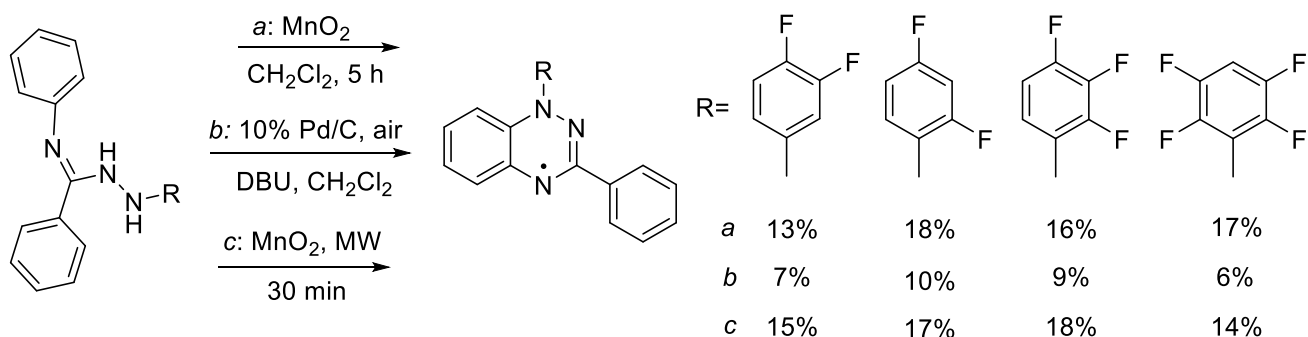
Д. А. Гуляев,¹ Г. В. Романенко,² Е. В. Третьяков¹

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

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

²Институт «Международный томографический центр» СО РАН

Триазинильные радикалы (радикалы Блаттера) – один из наиболее востребованных классов органических парамагнетиков в области молекулярного дизайна магнитных материалов, конструирования высокоспиновых систем, компонентов спинтроники, гибридных материалов и молекулярных сенсоров. Несмотря на широкий ряд ранее синтезированных радикалов Блаттера, сведения об их фторированных производных скудны. Вместе с тем, высокая энергия связи C–F, присущие ей высокая прочность и большой дипольный момент обуславливают уникальные эффекты атома F как заместителя. В ходе систематического исследования влияния этих эффектов на свойства радикалов Блаттера, синтезированы их фторированные производные. Соединения полностью охарактеризованы, в том числе методом рентгеноструктурного анализа.



ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ СОЧЕТАНИЕ СУЛЬФОНИЛГИДРАЗИДОВ И ВИНИЛАЗИДОВ

Гупта К. Н.^{1,2,*}, Мулина О. М.², Терентьев А.О.²

¹Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова

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

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

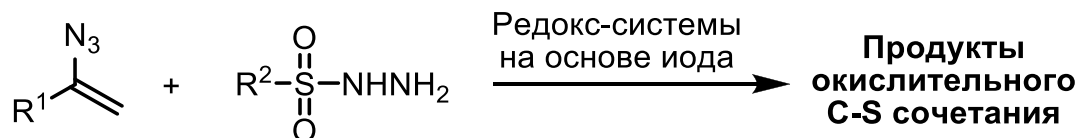
119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: karina_gupta@mail.ru

В последние годы активно исследуются реакции окислительного сочетания, позволяющего под действием окислителей *in situ* генерировать из исходных субстратов реакционноспособные частицы, взаимодействие которых приводит к продукту сочетания. Подобный подход не требует предварительной функционализации стартовых реагентов, но зачастую такие реакции сопровождаются значительным количеством побочных процессов переокисления и фрагментации.

Сульфонильная группа – ключевой фрагмент различных агрохимических и медицинских агентов. Молекулы, содержащие сульфонильный рагмент, используются в реакциях арилирования, олефинирования и для получения различных гетероциклических соединений.

В настоящем исследовании нам удалось разработать метод получения N-незамещённых енаминоссульфонов. Эти структуры являются перспективными полупродуктами для получения азотсодержащих гетероциклических соединений и хиральных аминов. Нами было обнаружено, что N-незамещённые енаминоссульфоны образуются в реакции винилазидов с сульфонилгидразидами в присутствии редокс-системы $\text{NH}_4\text{I}/\text{H}_2\text{O}_2$. Было исследовано влияние соотношения исходных реагентов, различных растворителей и времени синтеза на эффективность реакции.

Нами также было обнаружено, что направление реакции может быть изменено путем замены источника иода в редокс-системе. Было обнаружено, что использование системы $\text{I}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ приводит к образованию соответствующих кетосульфонов.



Работа выполнено при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-23-00476).

СИНТЕЗ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА НОВОГО КОМПЛЕКСА С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА В РЯДУ *o*-ХИНОНА

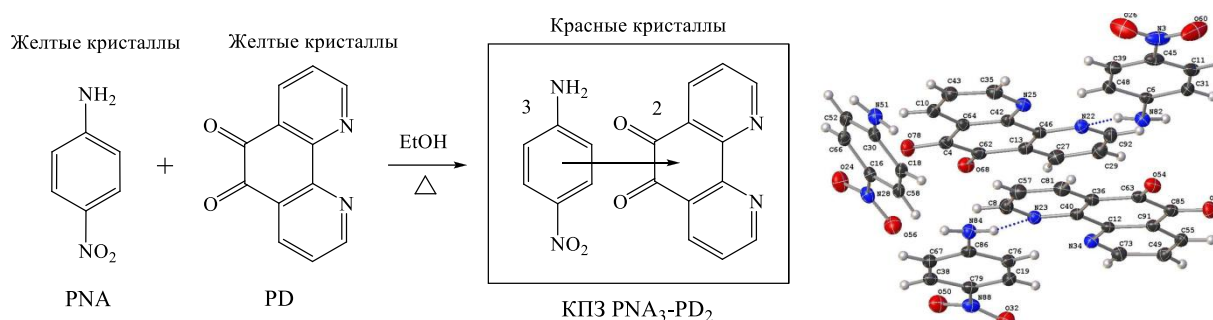
Е.А. Гусаков, И.О. Тупаева, Ю.А. Саяпин, Т.А. Красникова, Е.В. Ветрова

Южный федеральный университет, Институт физической и органической химии

344090, г. Ростов-на-Дону, Стачки просп. 194/2. E-mail: gusakovevgeniy@mail.com

Широкое изучение комплексов с переносом заряда (КПЗ) связано с их уникальными физико-химическими свойствами и возможностью их применения в различных областях, таких как органические полупроводники и солнечные элементы, оптоэлектроника и оптическая связь, а также фармакология (антибактериальная и противовоспалительная активность).

Исследование реакционной способности *o*-хинонов показало, что при взаимодействии [1,10]-фенантролин-5,6-диола (PD) с *n*-нитроанилином (PNA) образуется стабильный комплекс с переносом заряда в кристаллическом состоянии. Полученный комплекс представляет собой первый пример изолированного промежуточного соединения в реакции конденсации *o*-хинонов с анилинами, обычно приводящей к образованию соответствующих хинониминов.



Структура комплекса PNA₃-PD₂ была определена с помощью РСА, который показал, что соотношение донора (PNA) и акцептора (PD) составляет 3:2. ИК-спектроскопия и квантово-химические расчеты показали реализацию нескольких типов донорно-акцепторных связей аминогруппы PNA с нитрогруппой другой молекулы PNA, карбонильных групп PD и гетероциклических атомов азота. Спектр диффузного отражения комплекса PNA₃-PD₂ характеризуется длинноволновой слабоструктурированной полосой поглощения до 650 нм, что характерно для КПЗ. Согласно данным квантово-химических расчетов, полученный комплекс PNA₃-PD₂ обладает свойствами прямозонных полупроводников.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание в сфере научной деятельности, проект № FENW-2023-0017).

АЦЕТОНИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ДИПИРАЗОЛИЛ-1,2,4-ОКСАДИАЗОЛОВ

П. К. Гущина, Т. Э. Хоранян, И. Л. Далингер

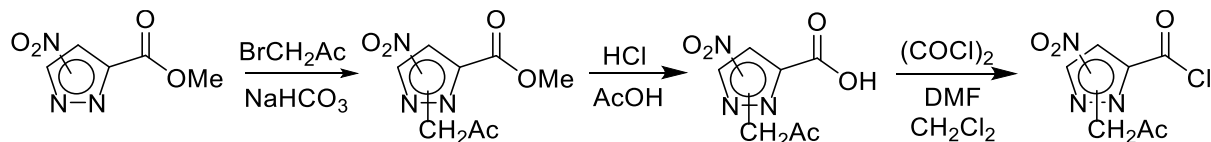
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: grass2011@mail.ru

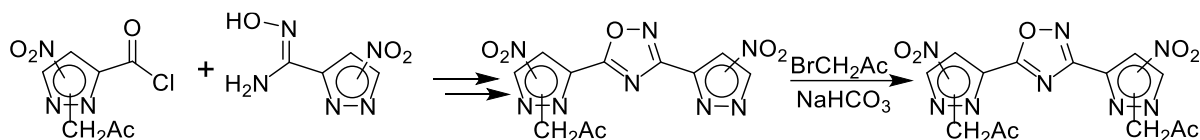
N-ацетонилазолы широко применяются в качестве высокореакционноспособных строительных блоков в гетероциклической химии. Одним из важных направлений использования N-ацетонилазолов является их деструктивное нитрование, приводящее к практически важным энергоемким N-полинитрометилазолам.

Классическим методом синтеза N-ацетонилазолов является алкилирование N-незамещенных азолов. Однако такие электрофильные реакции по N-атому пиразолов часто идут не селективно, например, попытки прямого алкилирования дипиразолилоксадиазолов приводят к смеси четырех изомеров, разделение которых крайне затруднено.

Для получения таких N-замещенных ди(нитропиразолил)-1,2,4-оксадиазолов нами предложен альтернативный подход, в котором одну из ацетонильных групп вводили в пиразольный фрагмент до формирования оксадиазольного цикла. Соответствующие синтоны - хлорангидриды нитропиразолкарбоновых кислот - были синтезированы на основе метил нитропиразолкарбоксилатов.



Синтез ди(нитропиразолил)оксадиазолов проводили по разработанному нами ранее двухстадийному методу: амидоксимы нитропиразолов ацилировали хлорангидридами кислот, содержащих N-ацетонильный фрагмент, а затем подвергали циклизации [1]. Для получения диацетонильных продуктов мы проводили второе алкилирование полученных соединений. В результате образуются лишь два изомера, которые удалось успешно отделить друг от друга.



Список литературы:

1. Khoranyan T. E., Shkineva T. K., Vatsadze I. A., Shakhnes A. K., Muravyev N. V., Sheremetev A. B., Dalinger I. L. Regioisomeric 3,5-di(nitropyrazolyl)-1,2,4-oxadiazoles and their energetic properties // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. – 2022. – Т. 58, № 1. – С. 37-44.

ПОРЦИОННО-ИНЖЕКЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЧЕВОЙ КИСЛОТЫ И КРЕАТИНИНА НА ЭЛЕКТРОДЕ С ЭЛЕКТРО- ОСАЖДЕННОЙ БИНАРНОЙ СИСТЕМОЙ ЗОЛОТО-КОБАЛЬТ

Добрынина Ю.П., Челнокова И.А., Шайдарова Л.Г.

Казанский федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова

420008 Казань, Кремлевская д.18. E-mail: juliad99@mail.ru

Мочевая кислота (МК) и креатинин (Кр) являются важными биологически активными соединениями. Отклонение от нормы уровня МК у человека может быть причиной многих заболеваний, к которым относят подагру, диабет, заболевания почек и сердечно-сосудистой системы. При аномальном содержании Кр в биологических жидкостях у человека развивается нарушение функции почек, мышц.

В связи с необходимостью определения МК и Кр в биологических жидкостях изучена возможность их совместного порционно-инжекционного (ПрИ-) амперометрического определения на планарном электроде (ПЭ), модифицированном бинарной системой Au-Co (Au-Co-ПЭ). Получены зависимости тока от налагаемого потенциала (E), объема инжестируемой пробы (V) и скорости инъекции (u), на основе которых выбраны рабочие условия регистрации аналитических сигналов в ПрИ-системе. Измерения проводили в потенциостатических условиях при V = 300 мкл и u = 50 мл/мин, E 0.45 и 1.05 В для МК и Кр соответственно. Разность потенциалов окисления анализируемых веществ составляет 600 мВ, что позволяет проводить двухкомпонентный анализ. Зависимость тока окисления от концентрации МК и Кр линейна в диапазоне от 5×10^{-7} до 5×10^{-2} М.

Селективное определение МК и Кр проводили на двойном планарном электроде (ДПЭ) с иммобилизованной бинарной системой Au-Co (Au-Co-ДПЭ). Рассчитанные значения S_f для тока окисления органических веществ не превышают 2.0 %. Теоретическая производительность анализа в условиях ПрИ анализа достигает 360 определений/ч.

Разработанный способ селективного амперометрического определения МК и Кр на Au-Co-ДПЭ в ПрИ-системе может быть рекомендован для диагностики заболеваний. Преимуществом проведения анализа в ПрИ-системе с модифицированными планарными электродами по сравнению с другими проточными методами является малый расход фонового электролита, отсутствие насоса и коммуникаций, рост чувствительности, воспроизводимости и экспрессности метода анализа.

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета («Приоритет-2030»).

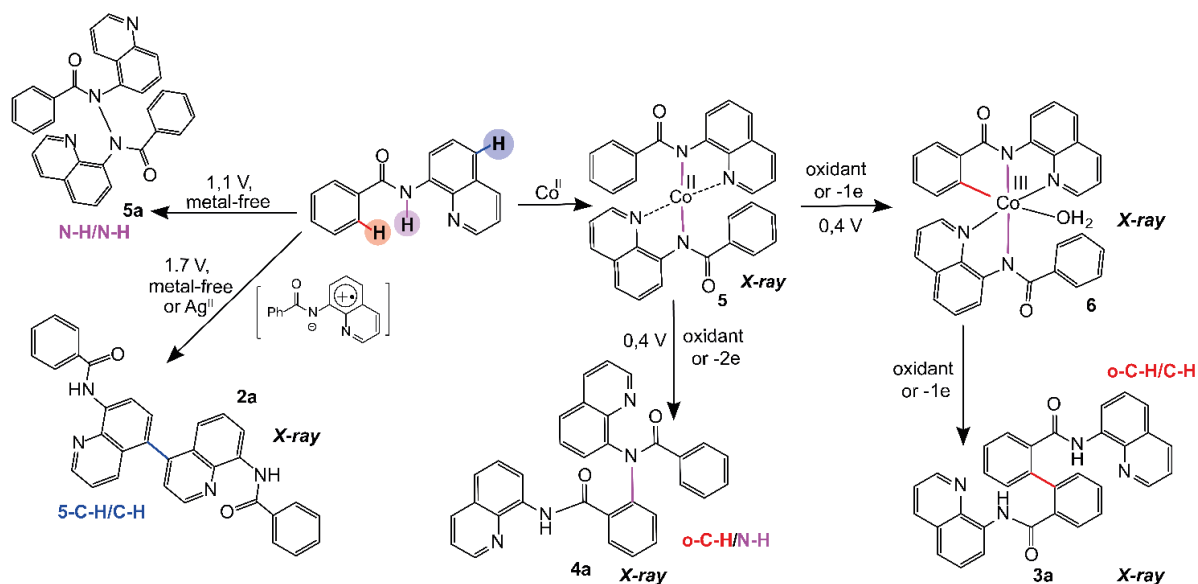
КОНТРОЛИРУЕМАЯ С-Н/Н-Н РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТЬ РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕНИЯ N-(ХИНОЛИН-8-ИЛ)БЕНЗАМИДА

Доленговский Е.Л., Дудкина Ю.Б., Будникова Ю.Г.

Институт органической и физической химии им А.Е.Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, Казань, Россия 420088, Россия, г. Казань, ул.

Академика Арбузова, д. 8. e-mail: dolengovski@gmail.com

Прямая функционализация С-Н связей привлекает к себе большое внимание как атом-экономный, одностадийный метод синтеза [1-3]. Лигандонаправленные превращения отличаются большей селективностью, поскольку протекают через циклометаллированные интермедиаты. Однако на сегодняшний день изучено очень мало циклометаллированных комплексов с переходными металлами, так как выделение, доказательство структур таких металлациклов, изучение их свойств является актуальной проблемой.



Показано, что контроль параметров электроокисления в отсутствие или в присутствии кобальтового катализатора позволяет получать региоселективно различные продукты окислительного сочетания N-(хинолин-8-ил)бензамида (*орто* или *пара*-C-H/C-H; C-H/N-H; либо N-H/N-H). Циклометаллированные комплексы Co(II) и Co(III) - ключевые интермедиаты выделены, установлены их структура и свойства (методами РСА и ЦВА).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 22-13-00017.

Список литературы:

1. Chandra, D et al. *Catalysis Reviews*. **2022**, 64 (4), 716–788.
2. Jeganmohan, M. et al. *Adv Synth Catal*. **2022**, 364 (13), 2113–2139.
3. Jiang J. J. et al. *Organic letters*. **2019**. 21. 16. 6289-6294.

АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ ПРОТИВОГРИБКОВЫЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ НАНОЧАСТИЦЫ Ag/Cu

Евдокимова А.В.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской Академии наук
153045, Россия, г. Иваново, ул. Академическая, д. 1. E-mail: anastasia.eudokimova@mail.ru*

По мере роста спроса на материалы с антимикробными свойствами постоянно расширяются новые методы получения металлических наночастиц. Наночастицы серебра и меди используются в качестве добавок для усиления биоцидной активности медицинских материалов, текстиля, красок и лаков, пластмасс и других материалов. Из-за неисследованных механизмов взаимодействия наночастиц с клетками требуется непрерывное тестирование потенциального вредного воздействия на организмы, включая определение их фитотоксических, цитотоксических и генотоксических свойств.

Наиболее широко описанными наноматериалами являются наночастицы серебра, которые высокоэффективны против бактерий и могут быть найдены во многих коммерческих продуктах. Несмотря на множество преимуществ наносеребра, таких как низкие концентрации, достаточные для ограничения размножения бактерий, широкий спектр активностей и простые методы получения стабильных суспензий, также ведутся поиски материалов, которые хорошо работали бы в качестве биоцида, ограничивая негативные эффекты наносеребра. Примерами частиц с аналогичными эффектами являются наночастицы меди, которые также обладают высокой антимикробной активностью, особенно противогрибковой. Кроме того, Cu более доступен по цене, чем Ag. Основным недостатком использования Cu является сложность получения стабильной суспензии с концентрацией наночастиц, обеспечивающей достаточную биоцидную активность. Процесс получения Cu занимает много времени, а сами наночастицы обычно имеют больший размер по сравнению с Ag, что также может снижать биоцидную активность Cu.

Комбинацией методов сжигания и соосаждения в растворе получены биметаллические частицы Ag/Cu/Cu₂O. Методами XRD, SEM, выявлено влияние pH синтеза на элементный состав, структуру и морфологию этих частиц. Обнаружено, что при pH=7 формируются частицы с фибриллярной структурой, когда pH=9 способствует к образованию частиц со сферической и кубической формы.

Была исследована фунгицидная активность растворов синтезированных частиц и установлено, что БНЧ Ag/Cu/Cu₂O, полученные при различных pH проявляют высокую фунгицидность по отношению фитопатогенов *Fusarium oxysporium* 280, формируя стерильную зону $\Delta d=27\pm 1$ мм и $\Delta d=24\pm 1$ мм, соответственно.

МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ DFT ВЛИЯНИЯ ХИРАЛЬНЫХ ФОСФИНОВЫХ ЛИГАНДОВ НА ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНОСТЬ АЛЛИЛИРОВАНИЯ НОРБОРНАДИЕНА

К. Т. Егiazарян, Р. С. Шамсиев

МИРЭА – Российский технологический университет,

Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова

119571 Москва, просп. Вернадского, 86. E-mail: mscibas369@gmail.com

Взаимодействие аллилформиата и норборнадиена (НБД) в присутствии трифенилфосфиновых комплексов Pd позволяет получать в одну технологическую стадию перспективные полициклические структуры [1]. Моделирование механизма аллилирования НБД [2] позволило оценить активационные параметры и определить стадии отвечающие за различные уровни селективности. Особый интерес представляет до сих пор не проводимый асимметрический синтез продуктов аллилирования, поскольку потенциально энантиомерно чистые аллилнорборненовые соединения могут найти применения в медицине и в химии полимеров.

Методом DFT- ω B97X-D3BJ проведено моделирование влияния хиральных алкиларилфосфиновых лигандов ($PR^1R^2R^3$, где R^{1-3} – Me, Prⁱ, Buⁱ, Ph, *n*-Tol, Cy) на энантиоселективность реакции [3], которая определяется на стадии формирования первой связи C-C между аллильным и НБД лигандами. Согласно расчетам два энергетически взаимобратных фактора влияют на распределение энантиомеров в смеси продуктов: стабилизирующее СН- π взаимодействие с участием арильных групп фосфина и дестабилизирующее стерическое взаимодействие лигандов между собой. Показано, что в присутствии PPh(Buⁱ)(Prⁱ), PPh(Prⁱ)Me и P(Buⁱ)(Prⁱ)Me реакция может протекать региоселективно по отношению к экзо-продуктам аллилирования. Во всех рассмотренных случаях наблюдается преобладание одного из энантиомеров экзо-продукта, а при использовании PPh(Prⁱ)Me может быть получен максимальный *ee* = 96%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 23-73-00123.

Список литературы:

1. Durakov, S. A.; Shamsiev, R. S.; Flid, V. R. *Russ. Chem. Bull.* **2021**, 70, 1290.
2. Shamsiev, R. S.; Egiазaryan, K. T.; Flid, V. R. *Russ. Chem. Bull.*, **2022**, 71, 905.
3. Egiазaryan, K. T.; Shamsiev, R. S.; Flid, V. R. *Russ. Chem. Bull.*, **2023**, 72, 838.

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПОЛИПРОПИЛЕНА

И.В. Елохин, А.П. Михайловская

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и
дизайна*

Россия, 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, д.18, ivaneloxin@gmail.com

Полипропилен (ПП) – это инертный гидрофобный материал с высоко упорядоченной структурой. Однако ранее нами было установлено, что обработка ПП волокна водными растворами четвертичных аммониевых солей (ЧАС) с длинным алифатическим радикалом увеличивает сорбционную способность полимера по отношению к воде и дисперсному красителю. Для дальнейших исследований, целью которых является исследование основных фазовых переходов модифицированного полипропилена, для обработки ПП были выбраны поверхностно-активные вещества (ПАВ) различной ионной природы: триметилгексадециламмония бромид (катионный), триметилдодециламмония бромид (катионный), кокоамидопропилбетаин (амфотерный), лаурилсульфат натрия (анионный). ПП пленку толщиной 20 мкм обрабатывали водным раствором ПАВ концентрацией 1 г/л в течение 60 мин при температуре 99 ± 1 °С. Обработанные пленки разделили пополам, одну половину промыли водой. Изменение характера фазовых переходов ПП изучали на приборе DSC 204 F1 Phoenix в диапазоне от -25 до 210 °С со скоростью нагрева 10 К/мин.

Необработанный образец характеризуется максимумом эндотермического пика плавления на ДСК-кривой при 163 °С, наибольшее смещение эндопика наблюдается для образцов, обработанных водными растворами ПАВ с последующей промывкой. Область плавления образцов, обработанных водными растворами КПАВ, характеризуется более широким пиком плавления с двумя максимумами и наибольшим по сравнению с другими образцами значением поглощаемой теплоты (125 Дж/г). Область стеклования всех исследуемых образцов находится в интервале температур 42-62 °С. Сегментарная подвижность макромолекул в аморфных областях необработанного образца начинается при 47 °С, для образцов, обработанных водными растворами ПАВ с последующей промывкой, – при 42-44 °С. Экзотермический пик кристаллизации ПП для всех образцов наблюдается при 111-112 °С.

Таким образом, проведенные исследования показали, что тепловая обработка ПП пленки водными растворами ПАВ приводит к изменению аморфно-кристаллической структуры полимера. Наибольшие изменения вызывает обработка водным раствором ПАВ катионного типа (триметилцетиламмония бромида).

ЦИКЛИЗАЦИЯ АРИЛ-НАЗАРОВА В РАСТВОРИТЕЛЯХ С ГЛУБОКОЙ ЭВТЕКТИКОЙ

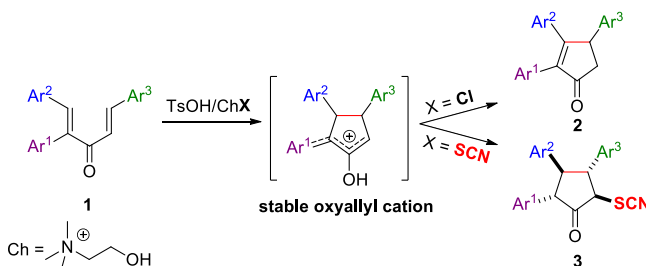
А. Е. Еремченко^{1,2}, А. В. Ядыков¹, В. З. Ширинян¹

¹Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук,
119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47

²Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
125047, г. Москва, Миусская площадь, 9 E-mail: artem.19042003@mail.ru

Реакция Назарова является универсальным методом синтеза замещённых пятичленных карбоциклов из дивинилкетонов. В современном органическом синтезе эта циклизация часто используется как в полных синтезах природных веществ, так и для получения малых биологически-активных молекул. Такому широкому применению предшествуют фундаментальные исследования, связанные с разработкой *эффективных* методов циклизации Назарова. Одна из главных задач таких подходов является снижение энергетического барьера циклизации, путём введения заместителей как в α -, так и в β -положения к карбонильной группе, а также разработка экологичных методов циклизации.

Исследование циклизации α -арилзамещённых дивинилкетонов представляет интерес не только с фундаментальной точки зрения, но и прикладной, поскольку образующиеся арилзамещённые циклопентеноны являются аналогами широкого ряда классов природных соединений, таких как комбретастатины и флаваглины. С целью разработки эффективного и экологичного метода циклизации нами была исследована реакция Назарова на широком ряде триарилдивинилкетонов в кислотном растворителе с глубокой эвтектикой. Впервые было показано, что в экологичных условиях может протекать не только *классическая* реакция Назарова, но и *прерванная* (с перехватом нуклеофила). Данный эффект оказался возможным за счёт стабилизирующих эффектов ароматических заместителей, главным образом сопряжения с образующимся в ходе циклизации карбокатионом. Благодаря этому были охарактеризованы с помощью ЯМР и УФ спектроскопии катионные интермедиаты реакции Назарова.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (18-13-00308П).

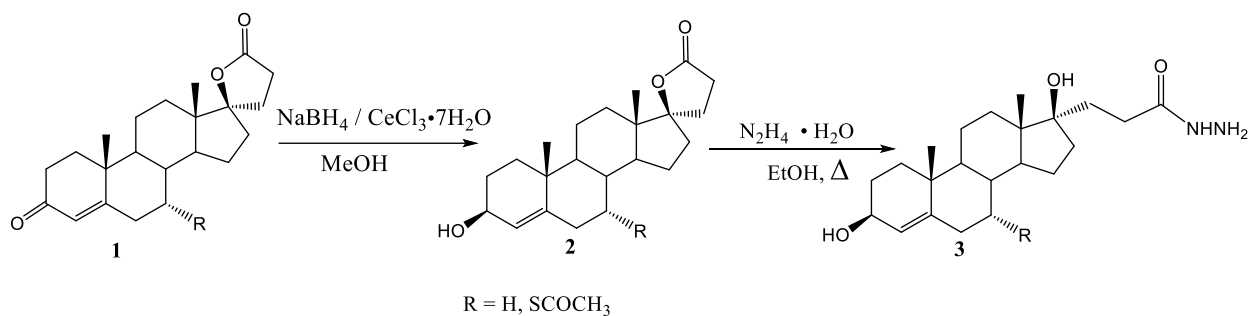
Синтез гидразида 3 β ,17 β -дигидрокси-прегн-4-ен-21-карбоновой кислоты из γ -лактона 17 β -гидрокси-3-оксопрегн-4-ен-21-карбоновой кислоты

Н. Д. Ерин, В. А. Воронова, Е.И. Чернобурова, А.И. Иловайский, И.В. Заварзин.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: nikita.erin2013@yandex.ru

Недавно нами был разработан подход к новым секостероидам, высокоактивным в отношении клеток рака молочной железы MCF-7, на основе раскрытия лактонного цикла 3-метокси-13 α -гидрокси-17 α -окса-17 α -гомоестра-1,3,5(10)-триен-17-онов гидразин гидратом с образованием гидразида 3-метокси-13 α -гидрокси-D-секо-эстра-1,3,5(10)триен-17-овой кислоты, модификация гидразидной группы которого открывает путь к широкому ряду D-секостероидов [1,2]. В продолжение наших исследований по синтезу полусинтетических стероидов и оценке их противоопухолевой активности, мы сосредоточились на производных спиролактонов для получения новых классов перспективных противораковых агентов. Исходный γ -лактон 17 β -гидрокси-3-оксопрегн-4-ен-21-карбоновой кислоты **1** подвергали селективному восстановлению 3-кетогруппы боргидридом натрия в присутствии хлорида церия. Далее γ -лактон 3 β ,17 β -дигидрокси-прегн-4-ен-21-карбоновой кислоты **2** превращали в соответствующий гидразид **3**.



Полученный гидразид является ключевым блоком для синтеза новых производных спиролактонов и изучения взаимосвязи структура-активность в полученных соединениях.

Список литературы:

1. A.I. Povaisky, V.M. Merkulova, E.I. Chernoburova, M.A. Shchetinina, D.I. Salnikova, A.M. Scherbakov, I.V. Zavarzin, A.O. Terent'ev / Secosteroidal hydrazides: Promising scaffolds for anti-breast cancer agents // *J. Steroid Biochem. Mol. Biol.* – **2021**, - Vol. 214. – p. 106000.
2. A.I. Povaisky, A.M. Scherbakov, V.M. Merkulova, E.I. Chernoburova, M.A. Shchetinina, O.E. Andreeva, D.I. Salnikova, I.V. Zavarzin, A.O. Terent'ev / Secosteroid–quinoline hybrids as new anticancer agents // *J. Steroid Biochem. Mol. Biol.* – **2023**, - Vol. 228. – p. 106245.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАНИЦ РАЗДЕЛА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ФРИКЦИОННЫМ НАНЕСЕНИЕМ

А.Д. Есипова, Д.В. Слепов., Р.С. Михеев

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана», 105005, n.esipova2018@yandex.ru

Сталеалюминиевые композиции являются незаменимым функциональным материалом, нашедшим широкое применение во многих отраслях промышленности. Нанесение на поверхность стальной подложки тонкого сплошного слоя из алюминия или его сплавов в настоящее время можно производить с применением разных технологических процессов: твердофазными (пакетной прокаткой, специальными методами сварки), жидкофазными (технологиями литья, дуговой или плазменной наплавкой), а также газофазными (осаждение из газовой фазы) [1]. Однако, большинство из вышеуказанных технологических процессов все еще остается экономически- и трудозатратными. Другой важной особенностью, характерной для процессов получения неразъемных сталеалюминиевых соединений является активное развитие процесса реактивной диффузии при температурах нагрева выше плюс 753К [2]. Результатом этого является образование по границе раздела сталь-алюминий переходного диффузионного слоя, состоящего из интерметаллидов разного стехиометрического состава. Для предупреждения этого в настоящей работе опробован процесс фрикционного нанесения. Методами электронной микроскопии и рентгенофазового спектрального анализа определены структурно-фазовый состав и размеры диффузионного слоя, определяющие эксплуатационные свойства функциональной сталеалюминиевой композиции.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-29-00366, <https://rscf.ru/project/22-29-00366/>).

Список литературы

1. Mikheev R.S. Innovative processes of production functional gradient layered compositions with enhanced tribological properties // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2020. Vol. 934. № 012036. P. 1-6.
2. Rong J., Kang Z., Chen S., Yang D., Huang J., Yang J. Growth kinetics and thickness prediction of interface intermetallic compounds between solid steel and molten aluminum based on thermophysical simulation in a few seconds // Materials Characterization. - 2017. - Vol.132. - P. 413-421.

РЕАКЦИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ N-O-СВЯЗИ НИТРОНАТОВ КАК НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ЗАМЕЩЁННЫХ ДИГИДРОФУРАНОВ

А. В. Жиров,^{1,2} Б. С. Камидолла,^{1,3} Е. В. Поспелов,^{1,2} А. Ю. Сухоруков^{1,3}

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

119991 Москва, Ленинский просп. 47

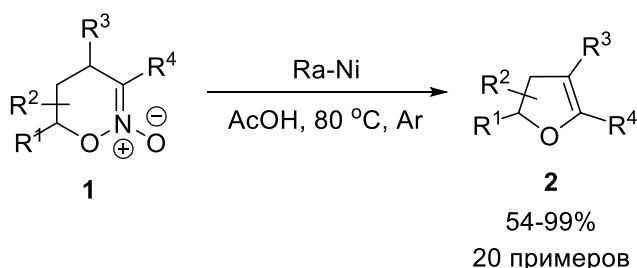
²Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический
факультет

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

³Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

125047 Москва, Миусская пл. 9 E-mail: zhirovav@ty.msu.ru

Дигидрофураны относятся к важному классу соединений, которые проявляют широкий спектр биологической активности и составляют структуру многих природных веществ, например, клеродина, азадирахтина и виниферифурана[1]. В связи с этим разработка новых эффективных методов их получения является важной задачей органического синтеза[2]. Недавно в нашей лаборатории был разработан новый метод получения замещённых дигидрофуранов с хорошими выходами. Ключевой стадией синтеза является восстановление оксазин-N-оксида **1** с раскрытием шестичленного кольца и последующая циклизация в устойчивый 2,3-дигидрофуран **2**. Необходимые для синтеза реакционноспособные соединения – нитронаты **1** были получены из соответствующих алкенов и нитроалкенов по реакции [4+2]-циклоприсоединения в присутствии кислоты Льюиса – SnCl₄[3].



R¹ = H, Me, Et, n-Pr, Ph
R² = H, Me, Ph, c-C₆H₈, c-C₅H₆
**R³ = 2-OMe-C₆H₅, 4-OMe-C₆H₅, 2-Cl-C₆H₅,
 4-Cl-C₆H₅, 4-F-C₆H₅, 3-O-c-C₅H₉-4-OMe-C₆H₄,
 3-N-Me-indole**
R⁴ = Me, Et, Ph, CH₂Ph, CH₂CH₂CO₂Me

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (МД-3478.2022.1.3).

Список литературы:

1. D. H. R. Barton, H. T. Chung, A. D. Gross, L. M. Jackman, *J. Chem. Soc.* **1961**, 5069.
2. Michael, J. P. *Nat. Prod. Rep.* **2000**, 17, 603-620.
3. Scott E. Denmark, Brenda S. Kesler, and Young Choon Moon *J. Org. Chem.* **1992**, 57 (18), 4912-4924.

ГИДРИРОВАНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА Ni- И Cu-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

В.С. Журавлева, А.А. Шестеркина

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: vickey.vi202@gmail.com

Целью настоящего исследования являлась замена благородного металла Pd, который традиционно является активным компонентом в составе классических катализаторов гидрирования связи $C\equiv C$ на экономически доступные неблагородные переходные металлы.

В связи с чем были разработаны методики приготовления Ni- и Cu-содержащих катализаторов методом осаждения термическим гидролизом мочевины и проведено сравнение с образцами, полученными методом пропитки носителя по влагоемкости. В качестве носителя использовали инертный SiO_2 ($S_{уд}=250$ м²/г). Катализаторы на основе филлосиликата никеля (меди), фаза которого была подтверждена методом РФА, были получены методом осаждения термическим гидролизом мочевины путем перемешивания суспензии, содержащей водный раствор нитрата никеля (II) (нитрата меди (II) в случае медных катализаторов), носитель и мочевины, в течение 6 часов при 93 °С при последующей сушке в роторном испарителе и прокаливании при 300 °С в атмосфере воздуха. Также были подготовлены монометаллические катализаторы методом пропитки носителя по влагоемкости водным раствором $Ni(NO_3)_2$ ($Cu(NO_3)_2$), содержащие фазу оксида никеля (II) (оксида меди (II)). Образцы были высушены при 90 °С и прокалены также при 300 °С в атмосфере воздуха.

Реакцию селективного гидрирования фенилацетилена (ФА) проводили в реакторе автоклавного типа при температурах 100-140 °С и давлении водорода 1.5 МПа в среде этанола при интенсивном перемешивании. Катализаторы на базе филлосиликата никеля (меди) показали лучшие каталитические свойства, в сравнении с образцами на основе оксида никеля (меди). За 1 час проведения реакции в присутствии никелевого катализатора на базе филлосиликата при конверсии ФА 89,6% селективность образования стирола составила более 90%. Также никелевый катализатор, который проявил наилучшие каталитические свойства, был дополнительно исследован в реакции селективного гидрирования дифенилацетилена (ДФА) до стильбена при тех же условиях. Было установлено, что за час проведения реакции при полной конверсии ДФА селективность образования стильбена составила 91%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (грант 075-15-2021-591).

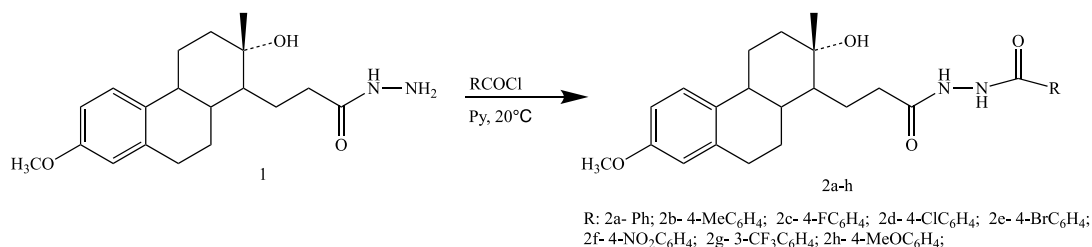
Синтез гидразида 13,17-секоэстра-1,3,5 (10)-триен-17-овой кислоты [N'-бензоил] из гидрида 13 α -гидрокси-3-метокси-13,17-секоэстра-1,3,5(10)-триен-17-овой кислоты

К.А. Журавлева, А.И. Иловайский, М.А. Щетинина, Е.И. Чернобурова, И.В. Заварзин

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: ksenia.juravleva2018@yandex.ru

D-секостероиды являются ингибиторами ароматазы – это свойство позволяет использовать их в составе лекарственных средств для лечения раковых заболеваний вызванных избытком эстрогенов. [1] Ранее нами была разработана методика получения новых секостероидов, на основе раскрытия лактонного цикла 3-метокси-17 α -окса-D-гомоэстра-1,3,5(10)-триен-17-он 80%-гидразин гидратом в спирте при нагревании с образованием гидразида 13 α -гидрокси-3-метокси-13,17-секоэстра-1,3,5(10)-триен-17-овой кислоты, который содержит реакционноспособной гидразидный фрагмент [2]. Дальнейшая работа основана на получении серии секостероидов и оценки их противоопухолевой активности. Проведена реакция гидразида 13 α -гидрокси-3-метокси-13,17-секоэстра-1,3,5(10)-триен-17-овой кислоты **1** с хлорангидами в пиридине при комнатной температуре, и при этом с хорошим выходом получена серия гидразидов 13,17-секоэстра-1,3,5 (10)-триен-17-овой кислоты [N'-бензоил] **2**.



Полученная серия веществ показала хорошую пролиферативную активность в отношении клеток рака молочной железы MCF-7.

Список литературы:

1. Ivana Kuzminac, Olivera R. Klisuric, Dusan Skoric, Dimitar Jakimov, Marija Sakac / Structural analysis and antitumor potential of novel 5,6-disubstituted-17 α -homo-17-oxa-androstane derivatives // *J. Structural Chemistry* -**2017**, - Vol. 28.- p. 567 – 576.
2. А.И. Иловайский, В.М. Меркулова, Е.И. Чернобурова, М.А. Щетинина, Д.И. Салникова, А.М. Шербаков, И.В. Заварзин, А.О. Терентьев / Secosteroidal hydrazides: Promising scaffolds for anti-breast cancer agents // *J. Steroid Biochem. Mol. Biol.* – **2021**, - Vol. 214. – p. 106000

ПИРИДОКСАЛЬ-5-ФОСФАТ ТИОФЕН-3-КАРБОГИДРАЗОН КАК СЕЛЕКТИВНЫЙ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ ХЕМОСЕНСОР НА ИОНЫ Ga³⁺ В РАСТВОРЕ

М. Н. Завалишин, Г. А. Гамов

*Ивановский государственный химико-технологический университет
15300 Иваново, Шереметевский просп. 7. E-mail: zavalishin00@gmail.com*

Галлий и его соли широко используются в промышленности. Значительное использование галлия в промышленности представляет потенциальный риск для окружающей среды и здоровья человека из-за его токсичности при высоких концентрациях. Поэтому разработка хемосенсоров, способных обнаруживать ионы Ga³⁺ в сточных водах и биологических образцах, представляет большой интерес. Целью настоящей работы является синтез, определение структуры и сенсорных свойств на ионы Ga³⁺ гидразона пиридоксаль-5-фосфата и тиофен-3-карбогидразида (хемосенсор **1**).

Синтез гидразона был осуществлен в водном растворе. Идентификация полученного соединения была проведена методами ¹H, ¹³C ЯМР, ИК-спектроскопии и MALDI TOF масс-спектрометрии. Хемосенсор **1** селективно усиливает флуоресценцию в присутствии ионов Ga³⁺ (рис.1) в растворе ДМСО/Tris-HCl, pH 7.4 (90:10 об. %).

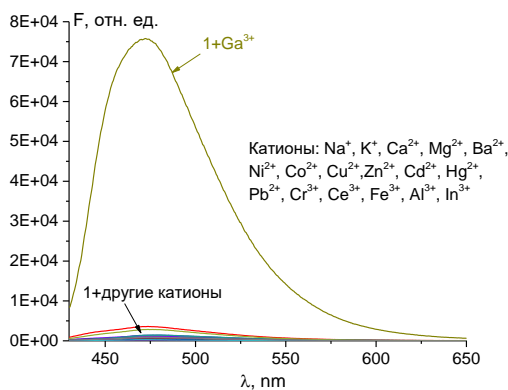


Рис. 1. Флуоресцентные спектры хемосенсора **1** (50 μM) с различными катионами металлов (50 μM) в растворе ДМСО/Tris-HCl, pH 7.4 (90:10 об. %).

Предел обнаружения ионов Zn²⁺ в растворе составляет 0.034 μM. Сенсор успешно протестирован на определение ионов галлия в речной воде.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FZZW-2023-0008) и совета по грантам Президента РФ (проект СП-1556.2021.4).

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ C-S И N-N СОЧЕТАНИЕ С УЧАСТИЕМ ВИНИЛАЗИДОВ

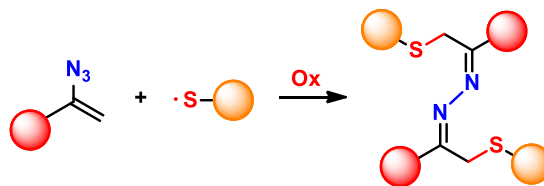
Ю. А. Иванов, М. М. Доронин, О. М. Мулина, А. О. Терентьев

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: derpio568@gmail.com

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

В последнее время активно исследуются процессы окислительного сочетания, так как они нередко позволяют сократить количество стадий и не вводить дополнительные функциональные группы [1]. В этих реакциях под действием окислителей образуются свободные радикалы, которые являются основными интермедиатами окислительного сочетания. Особенно интересны процессы с участием S-центрированных радикалов, так как они позволяют получать разнообразные сераорганические соединения [2]. Варьируя типы окислителей, источники и акцепторы радикалов можно тонко настраивать условия окислительного сочетания. В качестве таких перехватчиков радикалов могут быть использованы винилазиды, которые действием свободных радикалов претерпевают отщепление молекулярного азота с образованием высоко реактивных интермедиатов [3].



Для S-центрированных радикалов характерны процессы димеризации, которые осложняют протекание окислительного сочетания [4]. Нами был обнаружен процесс минуящий димеризацию S-радикалов и ведущий к последовательному образованию связей C-S и N-N в ходе перехвата S-центрированных радикалов винилазидом при окислении Ce(IV).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 22-23-00476

Список литературы:

1. Lei, A., Shi, W., Liu, C., Liu, W., Zhang, H., & He, C. *Oxidative cross-coupling reactions*. **2016**.
2. Mulina O M, Povaisky Alexey I., Parshin Vadim D., Terent'ev Alexander O. *Advanced Synthesis & Catalysis*. **2020**, 4579-4654.
3. Mulina, O. M., Povaisky, A. I., Opatz, T., & Terent'ev, A. O. *Tetrahedron Letters*. **2021**, 64, 152737.
4. Zheng Y., Qing F.-L., Huang Y., Xu X.-H. *Advanced Synthesis & Catalysis*. **2016**, 21, 3477-3481.

СЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ОКСИМОВ НА КАТАЛИЗАТОРЕ Pt/CeO₂-ZrO₂

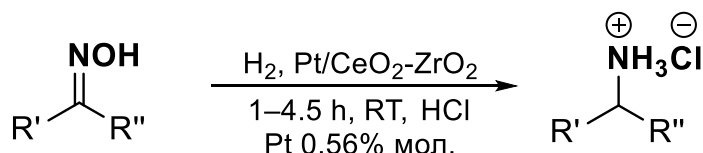
И.И. Иванова^{1,2}, Е.А. Редина¹

¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук,
119991 Москва, Ленинский просп., 47

²Высший химический колледж Российской академии наук,
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047 Москва, Миусская пл., 9 E-mail: inigiv022@gmail.com

Восстановление оксимов часто используется в лабораторной практике для введения аминогруппы в структуру различных соединений. Несмотря на высокое прикладное значение реакции, известно лишь несколько примеров селективного гидрирования оксимов в условиях гетерогенного катализа – наиболее экологичного и эффективного подхода к реакциям окисления и восстановления органических соединений [1].

Ранее было показано, что каталитическая система Pt/CeO₂-ZrO₂ позволяет проводить восстановление карбонильных и нитросоединений водородом при атмосферном давлении и комнатной температуре [2-3]. В данной работе была изучена возможность применения Pt/CeO₂-ZrO₂ в реакциях восстановления алифатических и ароматических оксимов.



На 7 примерах показано, что гидрирование оксимов на катализаторе Pt/CeO₂-ZrO₂ проходит в обычных условиях и с высоким выходом единственного продукта реакции (>99%), при этом катализатор сохраняет свою активность в течение как минимум трех последующих циклов повторного применения. Таким образом, был обнаружен новый эффективный способ селективного восстановления оксимов водородом на гетерогенном катализаторе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 22-73-00183).

Список литературы:

1. Redina E.A., Ivanova I.I., Arkhipova N.Y., Kustov L.M. *Catalysts*, **2022**, 12, 1614
2. Redina E.A., Vikanova K.V., Kapustin G.I., Mishin I.V., Tkachenko O.P., Kustov L.M., *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 4159–4170
3. Redina E.A., Vikanova K.V., *Russ. J. Phys. Chem.* **2018**, 92, 2374–2378

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФТОРЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОФЕНОНОВ.

Е.А. Ильин, И.Н. Иоффе, А.Д. Дильман

Институт Органической Химии им. Н. Д. Зелинского РАН

Возбужденные состояния проявляют уникальную реакционную способность, которая значительно отличается от реакционной способности соответствующих основных состояний. Так, молекула бензофенона (Схема 1, 1) при облучении фиолетовым светом переходит в триплетное состояние, способное катализировать реакции переноса протона и переноса энергии. Замена атома водорода на атом фтора в органической структуре может привести к существенному изменению реакционной способности веществ. В данной работе мы исследовали влияние атомов фтора на фотодинамические свойства бензофенона.

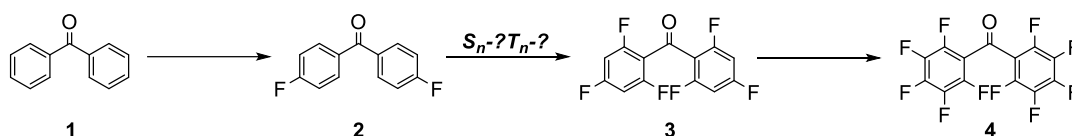


Схема 1. Исследуемые молекулы бензофенона.

Для выполнения квантово-химических расчетов использовались программные пакеты “Firefly” и “Orca”. Оптимизация геометрии основных состояний была проведена методом B2PLYPD3/def2-TZVPPD, оптимизация геометрии возбужденных состояний методом TD-PBE0/сс-pVTZ. Геометрия возбужденных состояний 1 не теряет группу симметрии C_2 , присущую геометрии основного состояния всех бензофенонов. При увеличении степени фторирования геометрия возбужденного состояния искажается, вплоть до перпендикулярности бензольных колец (Схема 2), симметрия C_2 теряется. Расчет константы интеркомбинационной конверсии (ISC) производился методом PBE0/сс-pVTZ. Полученные значения показывают, что увеличение степени фторирования существенно уменьшает константу ISC . Малое значение константы ISC перфторированного бензофенона вызывает вопрос о других безызлучательных переходах, значение констант которых должны быть меньше, чем ISC , поскольку для перфторированного бензофенона экспериментально наблюдается лишь фосфоресценция.

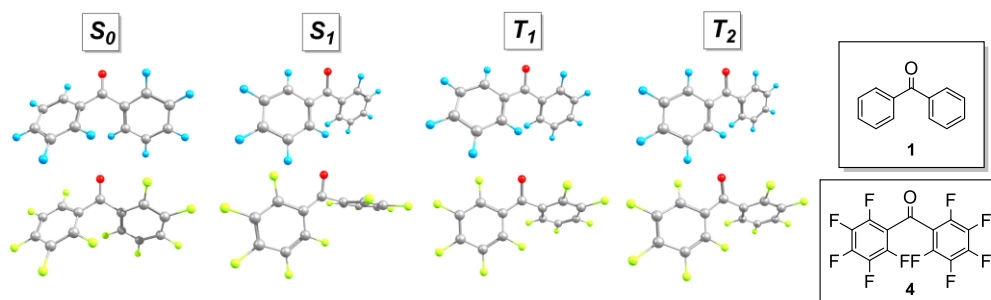


Схема 2. Геометрия электронных состояний бензофенонов.

ПРЕДОРГАНИЗОВАННЫЕ ОКТАФУНКЦИОналиЗированные Лиганды на основе кАликс[4]резорцинаренoв: синтез и экстРАКЦИоннАя СПосoбнoсть

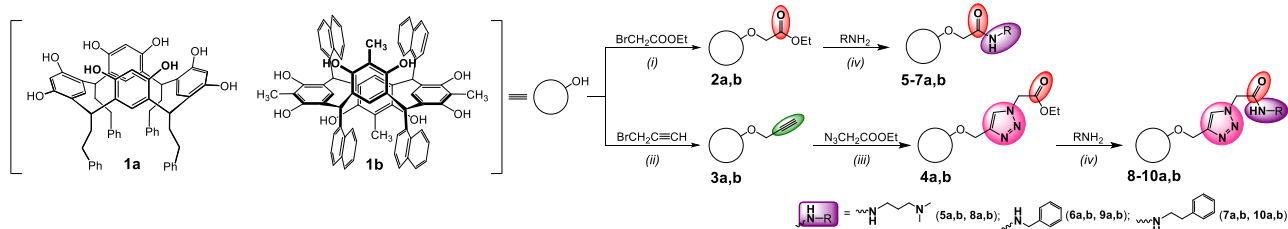
С. А. Исаева, В. В. Глушко, А. В. Камкина

Институт биологии и химии, Московский педагогический государственный университет

129164, Россия, г. Москва, ул. Кибальчича, 6. E-mail: vv.glushko@mpgu.su

С целью изучения влияния предорганизации макроциклической матрицы лиганда на способность к распознаванию и связыванию катионов s-, p-, d- и f-элементов были синтезированы две серии производных калекс[4]резорцинаренoв, содержащих терминальные сложноэфирные или амидные группы, связанные с полициклическим каркасом коротким метиленовым или более длинным триазольным спейсером.

Базисными соединениями выступали конформационно лабильный *rccc* тетра-С-фенетил-резорцинкаликс[4]арен **1a** и ригидный *rctt* тетра-С-нафтил-резорцинкаликс[4]арен **1b**. Для синтеза рецепторов использовали 2 подхода: в первом соединении **1a,b** алкилировали этил-бромацетатом (*i*), во втором – пропаргилбромидом (*ii*) с последующим циклоприсоединением к алкинам **3a,b** 2-азидоэтилацетата (*iii*); на завершающей стадии обоих маршрутов осуществляли аминолиз эфиров **2a,b** и **4a,b** N,N-диметилпропандиамином или бензил- и фенетиламинами (*iv*).



С использованием пикратного метода жидкостной экстракции было выявлено, что вне зависимости от предорганизации лиганда эфиры **2a,b** с коротким метиленовым спейсером не проявили активности по отношению к исследуемым катионам металлов. При переходе к амидам наиболее эффективными оказались **5a,b** с алифатическими амид-аминными фрагментами, при этом *rctt*-изомер **5b** был селективен по отношению к Pb^{2+} и Cu^{2+} , а для *rccc*-изомера **5a** максимум экстракции фиксировали для Ag^+ с достаточно высокими значениями степеней экстракции остальных ионов. Введение триазольного цикла в структуру лигандов наглядно продемонстрировало сродство *rccc*-резорцинаренoв **4a** и **8-10a** к Ag^+ и Hg^{2+} , тогда как для *rctt*-производных **4b** и **8-10b** максимум экстракции определялся природой терминальных заместителей.

СИНТЕЗ НЕПРИРОДНЫХ НУКЛЕОЗИДОВ НА ОСНОВЕ ТРИАЗОЛО[1,5-А] ПИРИМИДИНОВ И ИХ ДАЛЬНЕЙШИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ.

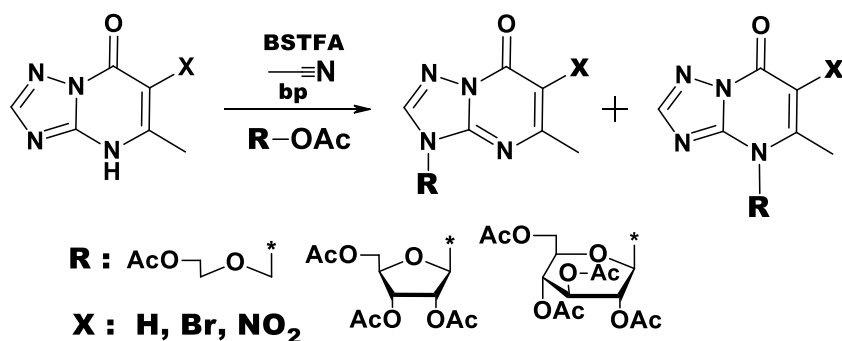
В.А. Ишимников, Е.Н. Уломский, В.В. Федотов, С.В. Аминов, А.О. Неймаш, В.Л. Русинов.

Уральский Федеральный университет, 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Синтез аналогов природных нуклеозидов является одним из актуальных направлений поиска противовирусных соединений. Особый интерес представляет использование в качестве азотистой компоненты азоло[1,5-а]пиримидинов, проявляющих противовирусное действие.

Для получения нуклеозидов на основе пиримидинов алкилированием используют серебряные или ртутные гетероциклические соли. Для 1,2,4-триазоло[1,5-а]пиримидинов такой метод оказался неприемлем из-за слишком низкой растворимости их ртутных и серебряных солей.

Нами был предложен метод синтеза состоящий в сплавлении гетероциклов с ацетатами углеводов: выход составляет 55-90 %.



Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, Государственный контракт № FEUZ-2020-0058 (H687/42Б.223/20).

МУЛЬТИКОМПОНЕНТНАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ САЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА, 2-АМИНОПРОП-1-ЕН-1,1,3-ТРИКАРБОНИТРИЛА И НИТРОМЕТАНА

В.М. Калашникова^{1,2}, Элинсон М.Н.¹, Рыжкова Ю.Е.¹

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

119991 Москва, Ленинский просп. 47.

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

125047 Москва, Миусская площадь, 9, стр. 6

E-mail: p.varvara2001@gmail.com

Диметилсульфоксид (ДМСО) – апротонный растворитель, отвечающий современным требованиям органической химии.

Мультикомпонентные реакции (МКР) являются современным экологически безопасным, технологичным и ресурсосберегающим методом органического синтеза.

Упомянутые выше преимущества МКР в сочетании с преимуществами ДМСО в качестве растворителя делают синтетический подход еще более эффективными.

Хромено[2,3-*b*]пиридины являются известным классом биологически активных соединений, которые обладают широким фармакологическим потенциалом.

Таким образом, соединения, включающие в себя фрагмент хромено[2,3-*b*]-пиридина, представляют особый интерес для фармацевтической химии.

В настоящей работе было проведено исследование мультикомпонентной трансформации салицилового альдегида **1**, 2-аминопроп-1-ен-1,1,3-трикарбонитрила **2** и нитрометана **3** непосредственно в 2,4-диамино-5-(нитрометил)-5*H*-хромено[2,3-*b*]-пиридин-3-карбонитрил **4** с выходом 73% в ДМСО (Схема 1).

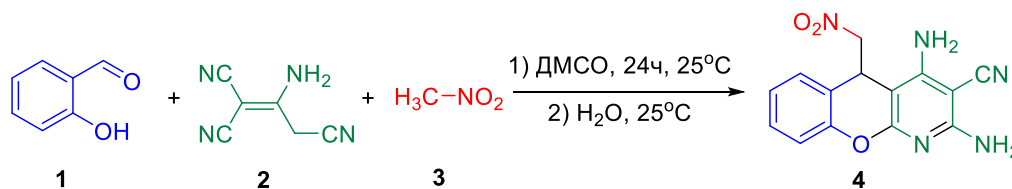


Схема 1. Синтез 2,4-диамино-5-(нитрометил)-5*H*-хромено[2,3-*b*]-пиридин-3-карбонитрила **4**

Этот метод является простым и эффективным, так как он проводится без катализатора и предполагает использование доступного оборудования и растворителя – ДМСО, а выделение целевого вещества представляет собой простую фильтрацию после добавления воды к реакционной смеси.

МУЛЬТИКОМПОНЕНТНАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ САЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА, 2-АМИНОПРОП-1-ЕН-1,1,3-ТРИКАРБОНИТРИЛА И НИТРОМЕТАНА

В.М. Калашникова^{1,2}, Элинсон М.Н.¹, Рыжкова Ю.Е.¹

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

119991 Москва, Ленинский просп. 47.

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

125047 Москва, Миусская площадь, 9, стр. 6

E-mail: p.varvara2001@gmail.com

Диметилсульфоксид (ДМСО) – апротонный растворитель, отвечающий современным требованиям органической химии.

Мультикомпонентные реакции (МКР) являются современным экологически безопасным, технологичным и ресурсосберегающим методом органического синтеза.

Упомянутые выше преимущества МКР в сочетании с преимуществами ДМСО в качестве растворителя делают синтетический подход еще более эффективными.

Хромено[2,3-*b*]пиридины являются известным классом биологически активных соединений, которые обладают широким фармакологическим потенциалом.

Таким образом, соединения, включающие в себя фрагмент хромено[2,3-*b*]-пиридина, представляют особый интерес для фармацевтической химии.

В настоящей работе было проведено исследование мультикомпонентной трансформации салицилового альдегида **1**, 2-аминопроп-1-ен-1,1,3-трикарбонитрила **2** и нитрометана **3** непосредственно в 2,4-диамино-5-(нитрометил)-5*H*-хромено[2,3-*b*]-пиридин-3-карбонитрил **4** с выходом 73% в ДМСО (Схема 1).

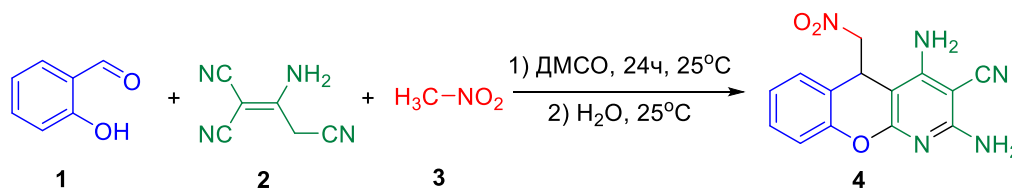


Схема 1. Синтез 2,4-диамино-5-(нитрометил)-5*H*-хромено[2,3-*b*]-пиридин-3-карбонитрила **4**

Этот метод является простым и эффективным, так как он проводится без катализатора и предполагает использование доступного оборудования и растворителя – ДМСО, а выделение целевого вещества представляет собой простую фильтрацию после добавления воды к реакционной смеси.

СИНТЕЗ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ НОВЫХ БИСПИРИДИНИЕВЫХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ МНОГОАТОМНОГО СПИРТА

Карпеев Д.А., Бардина М.А., Фролов Н.А., Саверина Е.А., Верещагин А.Н.

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

Тульский государственный университет

Кафедра химии

Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский проспект. 47. E-mail: danilakarpeev.karpeev@yandex.ru

Развитие медицины неизбежно приводит к эволюции микроорганизмов, и выработке ими устойчивости к традиционным методам лечения. Антимикробная резистентность является серьезным вызовом для научного сообщества, требующим разработки принципиально новых препаратов, эффективных в отношении клинических штаммов микроорганизмов и биопленок. Сегодня значительное внимание привлекают четвертичные аммониевые соединения (ЧАС), обладающие широким спектром противомикробного действия и относительно малой токсичностью.

В данной работе мы предлагаем оригинальный подход к синтезу биспиридиновых ЧАС (схема 1):

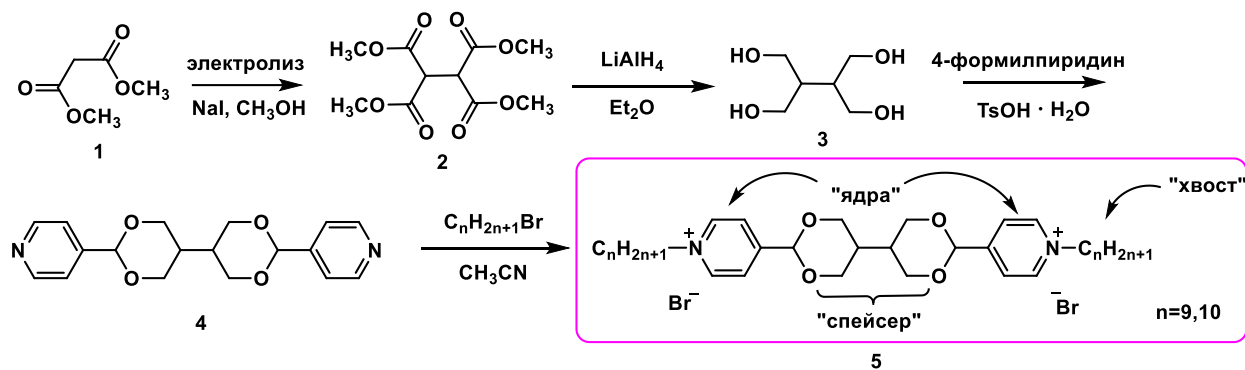


Схема 1. Получение бис-пиридиновых ЧАС

Полученные соединения продемонстрировали высокую активность в отношении широкого спектра бактерий и грибов. Важно отметить, что новые препараты были успешно протестированы в отношении мультирезистентных клинических штаммов патогенных микроорганизмов, а также эффективно предотвращали формирование микробных биопленок.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта ректора ТулГУ для обучающихся по образовательным программам высшего образования - программам магистратуры, № 8938ГРР_М.

ОДНОРЕАКТОРНЫЙ СИНТЕЗ 3-НИТРО-2H-ТИОПИРАНОВ

И. Д. Карпов, К. Л. Овчинников

Ярославский государственный технический университет

150999 Ярославль, Московский просп., 88. E-mail: pinselsch@gmail.com

Соединения, содержащие 2H-тиопирановый фрагмент, интересны своей биологической активностью. Среди замещенных 2H-тиопиранов обнаружены представители, обладающие антибактериальными, а также противораковыми свойствами [1]. Одним из наиболее эффективных методов синтеза 2H-тиопиранов является гетерореакция Дильса-Альдера енаминотиокетонов **1** с электронодефицитными диенофилами. В большинстве существующих методик енаминотиокетоны **1** предварительно получают и выделяют из реакционной смеси. Подход к синтезу 3-нитро-2H-тиопиранов включает в себя три стадии: тионирование енаминонов **2**, введение тиокетон в реакцию Дильса-Альдера с нитроалкенами и дезаминирование [2].

В данной работе нами представлен одnoreакторный метод синтеза 3-нитро-2H-тиопиранов, включающий тионирование енаминонов **2** реагентом Лавессона (LR) с последующим их введением в реакцию Дильса-Альдера с замещенными нитростиролами (Схема 1).

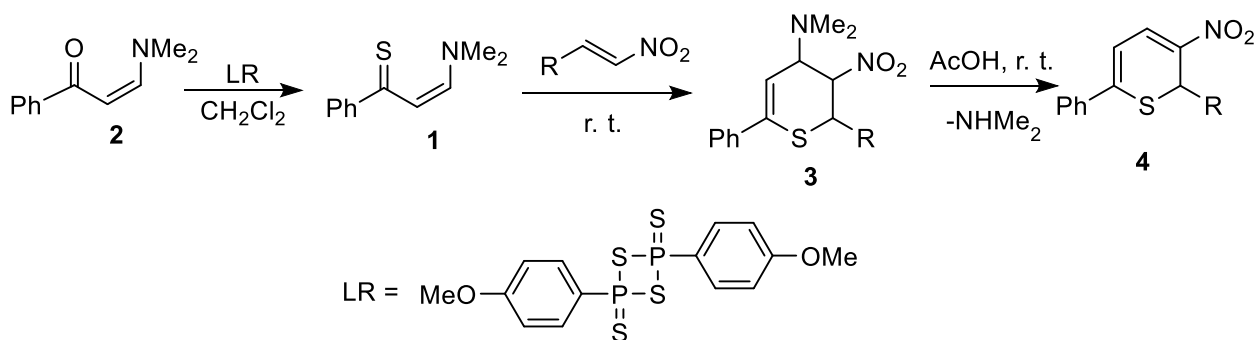


Схема 1

Показано, что реакции тионирования и Дильса-Альдера селективно протекают при комнатной температуре в дихлорметане. Обработка реакционной смеси уксусной кислотой приводит к дезаминированию образующегося интермедиата **3** и получению продукта **4** с высокими выходами.

Список литературы:

- Ortiz, C.; Echeverri, F.; Robledo, S; Lanari, D; Curini, M; Quiñones, W; Vargas, E. *Molecules*. **2020**, *25*, 800.
- Baruah, P. D; Mukherjee, S; Mahajan, M. P. *Tetrahedron*. **1990**, *46*, 1951.

ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОЗОЛЕЙ НАНОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ В ЖИДКОСТИ: СИНТЕЗ, ХАРАКТЕРИСТИКА И ПРИМЕНЕНИЕ

В. С. Катаев, М. А. Федотов

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова Российской академии наук
119334 Москва, Ленинский просп. 49. E-mail: vkataev@imet.ac.ru*

С развитием современной науки стали возникать новые физические методы, основанные на получении наночастиц и наноструктур. Особого внимания заслуживает лазерная абляция твердых мишеней в жидких средах, ключевыми особенностями которой является возможность получения химически чистых наночастиц на основе аблируемого материала, контроль получаемых размеров наночастиц и простота реализации процесса. Наиболее интересными с научной точки зрения являются наночастицы железа, которые благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам находят применение в таких приложениях, как: биомедицинская визуализация, система доставки лекарств, очистка воды, обогащение микроэлементами сельскохозяйственных культур и др.

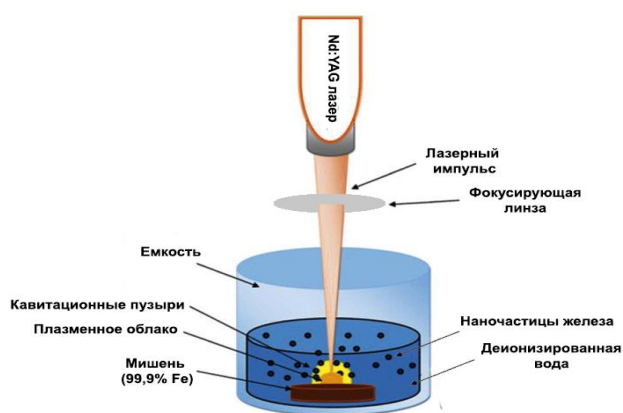


Рисунок 1 – Схема лазерной абляции твердой мишени железа в жидкой среде.

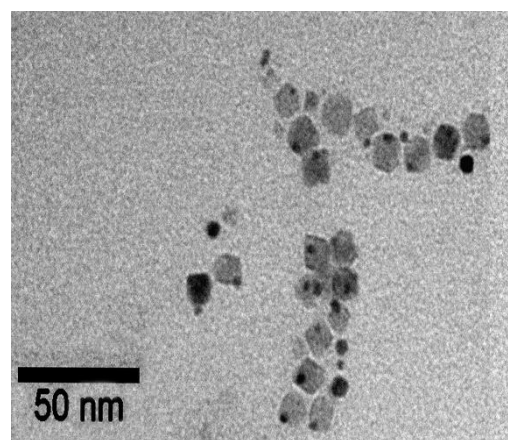


Рисунок 2 – Снимок ПЭМ коллоидных наночастиц железа.

С использованием лазерной абляции удается получать сферические аморфные наночастицы со средним размером 10 нм и агломераты на их основе до 200 нм. Важной особенностью гидрозолей железа является их стабильность в жидкой фазе, основанная на высоком значении дзета-потенциала наночастиц. На основе полученных морфологических особенностей, узкого распределения частиц и высокой стабильности коллоидные растворы железа имеют потенциальную возможность применения в разработке новых медицинских методик диагностики заболеваний.

ГИДРИРОВАНИЕ CO₂ НА КАТАЛИЗАТОРАХ FeK/C И FeCr/C

Ким О.А.^{1,2}, Коклин А.Е.¹, Богдан Т.В.^{1,2}, Чернавский П.А.^{1,2}, Богдан В.И.^{1,2}

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

² Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

E-mail: ssana0102@gmail.com

В настоящее время гидрирование диоксида углерода интенсивно изучается во всем мире. Данный процесс представляет значительный научный и практический интерес. Его рассматривают как потенциальная возможность уменьшения выбросов углекислого газа (парниковый газ) в атмосферу, так и в качестве альтернативного метода получения углеводородов, являющихся компонентами моторных топлив. Для получения углеводородов главным образом используют железосодержащие катализаторы. Целью данной работы было изучение влияния промотирующих добавок К и Cr к Fe/C катализатору и условий проведения процесса.

Серия катализаторов FeK/C и FeCr/C была приготовлена методом пропитки по влагоемкости. В качестве носителя использовали синтетический мезопористый углеродный носитель Сибунит. Синтезированные катализаторы были охарактеризованы методами низкотемпературной адсорбции азота, магнитометрии и электронной микроскопии. Эксперименты проводили при температуре 350 и 400 °С, давлении 1–85 атм., соотношение CO₂:H₂ = 1:1, скорость подачи 2400 ч⁻¹.

В зависимости от используемого катализатора меняется состав образующихся продуктов: на FeCr/C – только CO, на FeK/C – CO и C_xH_y. Различие продуктов связано с фазовым составом катализаторов. На поверхности Fe-катализатора, непротитированного и протитированного калием, обнаружены фазы магнетита Fe₃O₄ и карбида Хэгга χ-Fe₅C₂. Последняя является активной фазой синтеза углеводородов. Присутствие карбидов железа определяли магнитным методом. На поверхности катализаторов FeCr/C присутствуют магнетит и хромит железа FeCr₂O₄. Наличие только оксидных фаз объясняет образование монооксида углерода на протитированных хромом катализаторах.

НОВЫЙ ПУТЬ СИНТЕЗА ТРИФЕНОДИОКСАЗИНОВЫХ ПЕНТАЦЕНОВ ЧЕРЕЗ ФЕНОКСАЗИН-3-ИМИН

Кислицин С.Е., Малай В.И., Ивахненко Е.П., Мережко Н.И.

Научно-исследовательский институт физической и органической химии,

Южный федеральный университет,

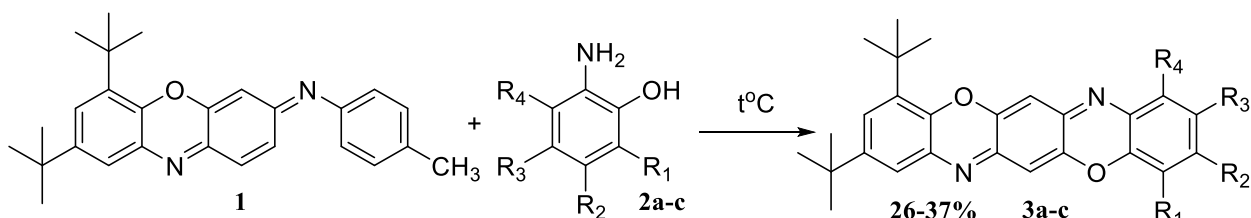
Российская Федерация, 344091, Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2.

E-mail: kislicin@sfedu.ru

В последние годы значительное внимание к себе привлекли трифенодиоксазины (TPDO) как перспективные материалы для разработки люминесцентных красителей, обладающих спектральными и окислительно-восстановительными свойствами, пригодные для использования в сенсбилизированных к красителю солнечных элементах (DSSC).

Ранее в рамках нашей исследовательской лаборатории ранее был разработан простой и эффективный метод синтеза TPDO, который основывался на реакции взаимодействия феноксазин-3-она с о-аминофенолами.

В нынешней работе был проведен поиск и исследование оптимальных путей синтеза TPDO, основанный на взаимодействии 6,8-ди-трет-бутил-N-(п-толил)-3H-феноксазин-3-метил **1** с различными о-аминофенолами **2**.



2,3	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Выход, %
a	H	H	H	H	26
b	H	H	NO ₂	H	37
c	H	H	H	NO ₂	29

Строение производных 2,4-ди-трет-бутилбензо[5,6][1,4]оксазино[2,3-b]феноксазинов **3 a-c**, было установлено методом РСА, а также методами ЯМР ¹H и ¹³C и ИК спектроскопии.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание в сфере научной деятельности, проект № FENW-2023-0017).

Список литературы:

Ivakhnenko E. P. et al. - A new approach to the synthesis of the sterically crowded photostable and fluorescent triphenodioxazines // *Dyes and Pigment.* - 2020. - №176. – С.108174.

ЦЕРИЙ АММОНИЙ НИТРАТ КАК ТЕМПЛАТНЫЙ АГЕНТ

Кликушин А. С.^{а, б}, Доронин М. М.^а, Мулина О. М.^а, Медведев М. Г.^{а, в}

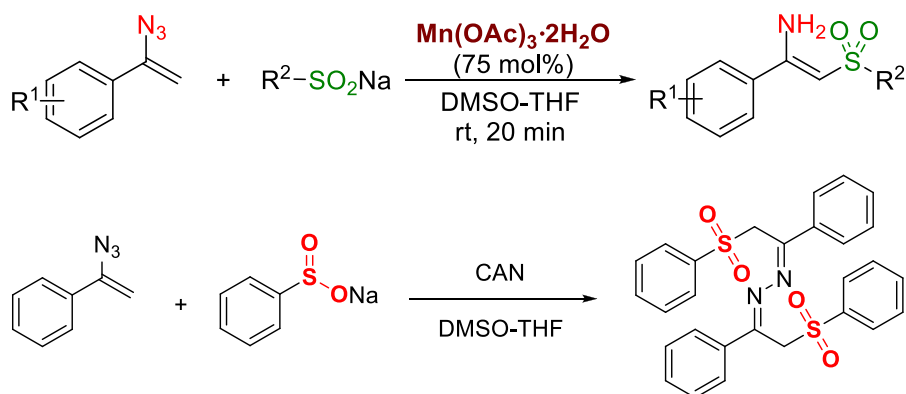
^а Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, *tvincus1999@gmail.com*

^б Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева,
Высший химический колледж Российской академии наук.

^в Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН.

Церий аммоний нитрат (CAN (от английского ceric ammonium nitrate)) – $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ нашёл широкое применение в качестве одноэлектронного окислителя для создания связей C—C и C—X, где X – гетероатом [1], что является наиболее важной областью исследования в органической химии.

В данной работе проведен совместный теоретико-экспериментальный подход к установлению механизма димеризации бензолсульфината и 1-азидовинилбензола. На основе квантово-химических расчётов с помощью методов ТФП (теории функционала плотности) и кинетических опытов по определению порядка реакции было показано, что CAN в данной реакции играет не только роль одноэлектронного окислителя, но и темплатного агента.



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

Список литературы:

1. Demars, T.J.; Bera, M.K.; Seifert, S.; Antonio, M.R.; Ellis, R.J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7534-7538.

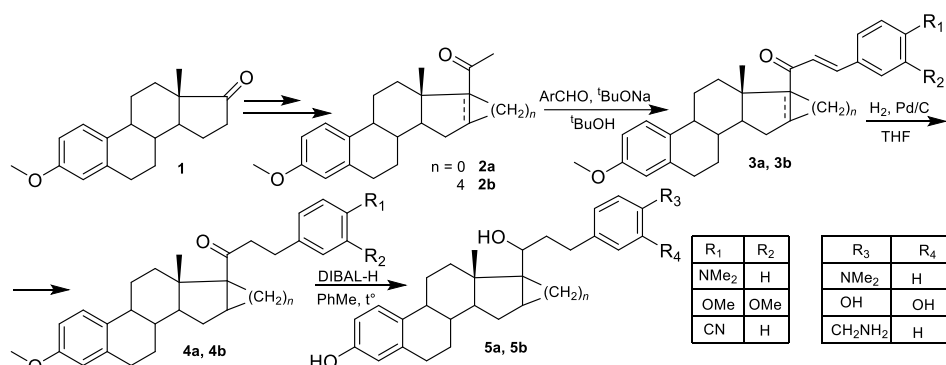
СИНТЕЗ ГИДРОКСИЭСТРАТРИЕНОВ С ФУНКЦИОналиЗИРОВАННОЙ 17β-БОКОВОЙ ЦЕПЬЮ В ПОИСКЕ НОВЫХ СТЕРОИДНЫХ АНТИЭСТРОГЕНОВ

В.В. Князев, Ю.В. Кузнецов, М.О. Церфас, И.С. Левина

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Ранее, наши исследования показали, что большинство соединений из серии 17β-производных 3-гидроксиэстра-1,3,5(10)-триена проявляют цитотоксическую и ингибирующую рецептор эстрогенов (ERα) активность на клетках MCF-7 и обладают низкой токсичностью в нормальных эпителиальных клетках MCF-10A [1]. На основании предварительного докинга в лиганд-связывающий домен ERα мы предположили, что 3-гидроксиэстра-1,3,5(10)-триены, несущие арильный фрагмент в 17β-боковой цепи, должны проявлять свойства антагонистов ERα. Для проверки данного предположения на первом этапе исследования была разработана схема синтеза 3-гидроксиэстратриенов с функционализированной 17β-боковой цепью.



Исходные 17β-ацетильные стероиды **2a** и **2b** были получены по разработанным ранее методикам [1]. Углеродный скелет 17β-боковой цепи был построен с использованием реакции Кляйзена-Шмидта [2]. Последняя стадия — одновременное восстановление и деметилирование, была разработана нами ранее и успешно применялась на других субстратах [1]. Таким образом, была показана возможность применения данной методики для более сложных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-23-00778).

Список литературы:

1. Kuznetsov, Y.V.; Levina, I.S.; Scherbakov A.M. et al. *Eur. J. Med. Chem.* **2018**, *143*, 670–682.
2. Tserfas, M.O., Kuznetsov, Y.V., Knyazev, V.V. et al. *Russ. Chem. Bull.* **2022**, *71*, 1806–1817.

ОПТИМИЗАЦИЯ ПОЛУЧЕНИЯ АРИЛНИТРОМЕТАНОВ И СИНТЕЗ АНТИРАКОВЫХ АГЕНТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

И.А. Коблов ^{a,b}, К.А. Семёнов ^{a,b}, В.П. Кислый ^a, В.В. Семёнов ^a

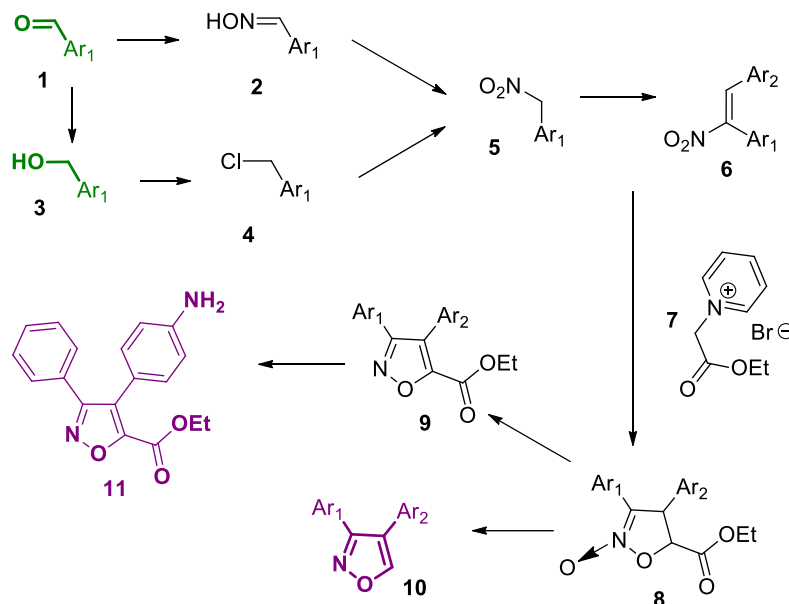
^a Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

^b ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

125047, Москва, Миусская пл., 9

В настоящей работе, арилнитрометаны (АНМ) были получены методами окисления оксимов и по реакции Мейера с AgNO₂. В случае донорных арилов, содержащих 1-4 алкокси группы, по реакции Мейера максимально достижимы выходы около 40% в связи с амбидентностью нитрит-аниона. Окисление оксимов с NaBO₃ предпочтительно для недонорных арилов, в случае донорных арилов предпочтительна система гидроперит – B(OH)₃ [1].



Нитростильбены, при реакции с кватернизованными пиридинами **7** приводили к изоксазолин-N-оксидам **8**, при рециклизации которых были получены изоксазолы **10** [2]. При наличии нитрогруппы в Ar₂, изоксазол-5-эфиры **9** были региоселективно получены варьированием условий. Восстановление Zn/NH₄Cl/EtOH позволило получить аминоарил-замещенные изоксазолы **11** с выходами до 80 % без раскрытия изоксазольного цикла.

Список литературы:

1. Anna S. Maksimenko, Ivan A. Koblov et al. Convenient preparation of aryl nitromethanes by oxidation of benzaldoximes with urea hydrogen peroxide. *Mendeleev Communications*, **2021**, Vol. 31, Iss. 6, Pages 818-820
2. E. A. Silyanova, Vladimir I. Ushkarov, Alexander V. Samet, Anna S. Maksimenko, Ivan A. Koblov, et al. A comparative evaluation of monomethoxy substituted o-diarylazoles as antiproliferative microtubule destabilizing agents. *Mendeleev Commun.*, **2022**, 32, P. 120-122.

ПОЛУЧЕНИЕ ГИБРИДНОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА МЕТОДОМ TCD

М.А. Козлов, Е.О.Пенцак

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: m.kozlov.99@yandex.ru

Метод термического разложения метана (TCD) позволяет получать углеродные наноструктуры, используя металлические катализаторы, нанесенные на подложки различных типов [1]. В качестве подложки, можно использовать углеродные материалы, ввиду их термической и химической стойкости, высокой удельной поверхности. Данный метод было решено использовать для получения гибридных углеродных материалов, в которых бы углеродные нанотрубки или нановолокна различной морфологии образовывались на катализаторах, нанесенных на различные углеродные подложки, тем самым удалось бы добиться химически связанных гибридных углеродных материалов проявляющих синергизм свойств различных углеродных структур [2].

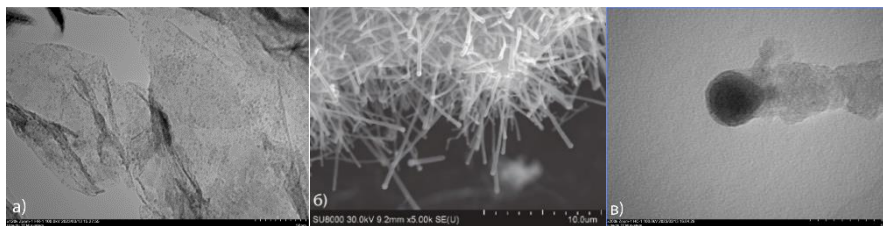


Рис. 1. а) ПЭМ изображение катализатора 10%Ni/оксид графена. Размер наночастиц никеля 5 нм; б) СЭМ изображения поверхности гибридного углеродного материала, полученного каталитическим пиролизом метана; в) ПЭМ изображение частицы Ni и углеродного нановолокна.

Основываясь на уже проводимых в этой области исследованиях [3], в нашей работе использовались наночастицы никеля, на оксиде графена, (Рисунок 1.а). В ходе первых экспериментов было обнаружено образование нановолокон из метана, установлено что гибридный углеродный материал, состоит из нановискеров (nanowhiskers) с длиной 350-500 нм и средним диаметром 150-200 нм с регулярной структурой трубки (Рисунок 1.б). Сделан вывод о “top-growth” механизме их образования. На снимках ПЭМ видна частица никеля диаметром 35 нм с идущим за ней «хвостом» из углеродного волокна (Рисунок 1в).

Список литературы:

- [1] G.G. Kuvshinov; V.N. Parmon; V.A. Sadykov, V.A Sobyenin. *Studies in Surface Science and Catalysis*. **1998**, 119, 677.
- [2] E. Lam; J. H. Luong. *ACS Catalysis*. **2014**, 4, 3393–3410.
- [3] E. O. Pentsak; E.G. Gordeev; V. P. Ananikov. *ACS Catalysis*. **2014**, 4, 3806–3814.

ДЕГИДРИРОВАНИЕ ДЕКАЛИНА НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ РТ-НАНЕСЕННЫХ НА УГЛЕРОДНЫЙ НОСИТЕЛЬ КАТАЛИЗАТОРАХ

Е.С. Козуб, Т.В. Богдан, И.И. Мишанин, А.Е. Коклин, В.И. Богдан

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина

E-mail: sadricky@mail.ru

За последние десятилетия в структуре энергопотребления постепенно увеличивается доля альтернативных источников, одним из которых является водород. Помимо высокого значения энергоемкости, превышающего показателя бензина и природного газа более чем в 2.5 раза, при сжигании водорода образуются вода, что в современных тенденциях по достижению углеродной нейтральности делает его использование привлекательным. Увеличение потребления водорода влечет за собой не только необходимость как наращивания его производства, так и внедрения эффективных технологий хранения и транспортировки. Современные методы, такие как ожижение, могут быть эффективными, однако их применение сопряжено с крайне высокими капитальными затратами. Химические системы аккумуляции, хранения и получения молекулярного водорода основаны на каталитических реакциях гидрирования-дегидрирования. Ввиду высокого значения емкости по водороду (более 7 масс.%) в роли субстратов процессов дегидрирования-гидрирования могут выступать полициклические углеводороды – ароматическое соединение /соответствующий циклон.

В настоящей работе в качестве субстрата была выбрана пара декалин/нафталин. В качестве катализаторов использовали платиносодержащие системы: Pt/C, Pt/Ni–Cr/C, Pt/Fe–Cr/C, нанесенный на углеродный носитель Сибунит. Катализаторы были приготовлены методом пропитки по влагоемкости носителя. Триметаллические катализаторы готовили первоначальной пропиткой носителя водными растворами солей железа/никеля и хрома, и последующей пропиткой раствором $H_2[PtCl_6]$. Непосредственно перед реакцией катализатор восстанавливали в токе водорода. Структура катализаторов охарактеризована методами низкотемпературной адсорбции азота, магнитометрии и электронной микроскопии. Эксперимент проведен при 280 °С, продукты анализировали методом газовой хроматографии. Синтезированные катализаторы проявили активность в реакции дегидрирования декалина. В обозначенных условиях конверсия декалина на катализаторе Pt/Fe–Cr/C составила 18–20% при селективности по нафталину до 85%.

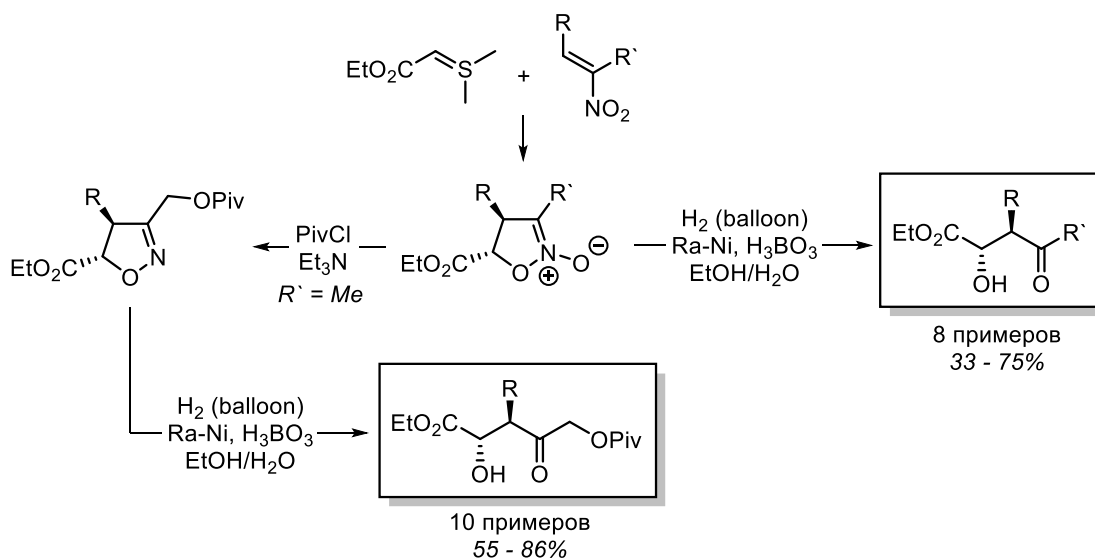
РЕАКЦИИ [4+1]-АННЕЛИРОВАНИЯ НИТРОАЛКЕНОВ В СИНТЕЗЕ β-ГИДРОКСИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

А.О. Кокуев, П. Ю. Ушаков, С.Л. Иоффе, А.Ю. Сухоруков

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Карбонильные соединения исторически занимали центральное место в органической химии. Одной из первых глубоко изученных реакций данных соединений была альдольная конденсация. Несмотря на большой прогресс в данной области, диастереоселективное проведение данного превращения с получением альдолей иногда остается достаточно сложным. Альтернативой классической альдольной конденсации является так называемый «isoxazoline route», использующий восстановительное расщепление изоксазолинов.



В данной работе мы представляем подход к β -гидроксикарбонильным соединениям, основанный на использовании реакций [4+1]-аннелирования нитроалкенов и стабилизированных сульфониевых илидов и последующего гидрирования получающихся изоксазолинов и их N-оксидов на никеле Ранея. Предложенный метод совмещает в себе простоту и высокую эффективность превращений, а также легкую доступность исходных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФ 22-23-00289 и 22-13-00230.

ГИБРИДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ МОНОАМИНОКИСЛОТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀ И ПРОИЗВОДНОГО ВИТАМИНА B₁₂

А. С. Колесников^{1,2}, Н. Ю. Шепета², В. С. Романова², К. А. Кочетков^{1,2}

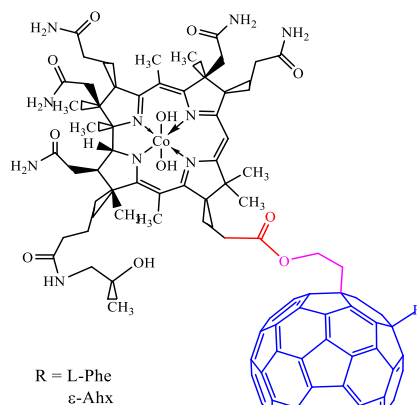
¹Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

²Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН

119334 Москва, ул. Вавилова, 28. E-mail: alecskolesnikov@mail.ru

Актуальной проблемой развития современных нанотехнологий является создание новых материалов, основанных на получении гибридных наноструктур (ГНС). Известно, что водорастворимые производные фуллерена C₆₀ проявляют антиоксидантные, мембранотропные, нейропротекторные, антибактериальные и противоопухолевые свойства.

Моноаминокислотные производные фуллерена C₆₀ были впервые получены и охарактеризованы в ИНЭОС РАН. Эти соединения хорошо растворимы в воде, обладают малой токсичностью, проявляют различную биологическую активность, их также можно легко модифицировать благодаря наличию в молекуле лабильного водорода. С другой стороны, согласно теории академика М.Е. Вольпина, производные витамина B₁₂ способны накапливаться в опухолевой ткани и катализировать там образование активных форм кислорода, что вызывает гибель раковых клеток.



Можно предположить, что присоединение моноаминокислотных производных к фуллерену и их модификация каталитически активным производным витамина B₁₂ позволит создать гибридные препараты с новыми полезными свойствами. Нами получены такие ГНС на основе *e*-карбоксихидрокси-дигидрокси-кобалинамида и фуллерена C₆₀ с L-фенилаланином и ε-аминокапроновой кислотой. Установлено, что эти соединения, как и исходные производные витамина B₁₂, обладают каталитической активностью в реакции окисления аскорбиновой кислоты.

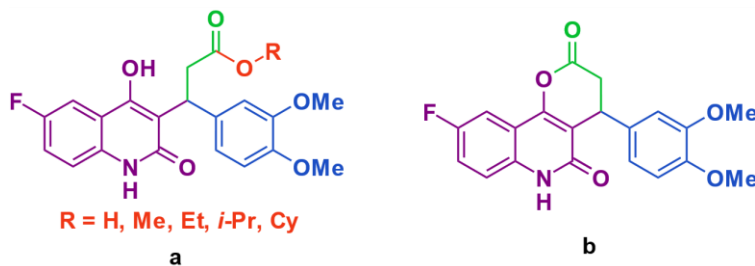
СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 4-ГИДРОКСИ-6-ФТОРХИНОЛИН-2(1H)-ОНА, ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ АГЕНТОВ

И. Г. Колмаков, К. И. Шарковская, Д. А. Гришин, Е. К. Белоглазкина

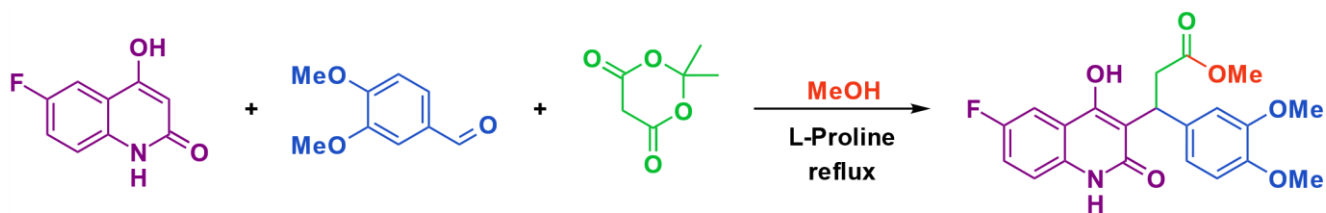
Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова

119991 Москва, Ленинские горы, 1 стр. 3. E-mail: ikolvilya@outlook.com

В настоящее время существует необходимость в новых эффективных антибактериальных препаратах из-за появления резистентности бактерий к уже имеющимся классам антибиотиков. В результате антибактериального скрининга получен ряд структур (**a**), основа которых – 4-гидрокси-6-фторхинолин-2(1H)-он. Предполагается, что вещества, обладающие данным структурным мотивом, потенциально могут проявлять антибактериальную активность, поскольку соединения с похожим структурным мотивом уже активно применяются в фармакологической практике.



Разработаны подходы к получению целевых структур из коммерчески доступных реагентов. На данный момент завершен этап синтеза серии соединений. Структура и состав образцов подтверждены методами ЯМР-спектроскопии на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{19}F и HRMS и LCMS, изучается биологическая активность полученных веществ. Стоит отметить, что синтез целевых структур осуществляется посредством *one-pot* четырёхкомпонентной реакции, разработанной на основе уже известных мультикомпонентных реакций.



Направленно синтезирован внутримолекулярный циклический эфир (**b**). Иногда эта структура побочно образуется в ходе четырёхкомпонентной реакции, однако довольно тривиальными методами – гидролизом и переэтерификацией может быть преобразована в одно из целевых соединений.

РАЗРАБОТКА ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ PdIn-КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА ИЗ CO₂ + H₂

А.Р. Коляденков^{1,2}, А.В. Рассолов¹, А.Ю. Стахеев¹

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

²*Московский физико-технический институт 141701 Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский переулок, 9. E-mail: kolyadenkov.ar@phystech.edu*

В последнее время остро стоит вопрос создания новых методов переработки диоксида углерода [1]. Это обусловлено ограниченностью природных источников углерода, а также, тем, что эмиссия в атмосферу Земли больших объёмов CO₂ может приводить к изменению климата. Один из путей развития этого направления заключается в каталитическом гидрировании диоксида углерода до метанола. Большой интерес к метиловому спирту вызван тем, что он является сырьём в большом количестве как уже существующих, так и только разрабатываемых технологических процессов.

Ряд недостатков традиционных Cu-Zn-катализаторов получения метанола из синтез-газа делают их малоэффективными в процессе получения метанола из CO₂. Это обусловлено протеканием побочной реакции восстановления CO₂ до CO, а также контактом этих катализаторов с водой – одним из побочных продуктов реакции. В результате происходит существенное снижение как активности, так и селективности по метанолу. Интересной альтернативой традиционным Cu-Zn-катализаторам являются катализаторы на основе PdIn интерметаллических наночастиц [2].

В рамках представленной работы методами ИК-спектроскопии адсорбированного СО и просвечивающей электронной микроскопии была установлена взаимосвязь между соотношением компонентов интерметаллида и структурой активных центров. Каталитические характеристики синтезированных катализаторов были исследованы в газофазном процессе гидрирования CO₂ в метанол. На основании полученных экспериментальных данных был определен оптимальный состав PdIn катализатора.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 23-23-00510.

Список литературы:

1. G.A. Olah, A. Goepfert, G.K. Surya Prakash, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2005, **44**, 2636.
2. N. Rui, Z. Wang, K. Sun, J. Ye, Q. Ge, C.-j. Liu, *Appl. Catal. B: Env.*, 2017, **218**, 488.

СИНТЕЗ И РЕАКЦИИ ДИНИТРОИМИДАЗО[1,2-А]ПИРИДИНОВ

С.А. Колядина, М.А. Бастраков, А.М. Старосотников

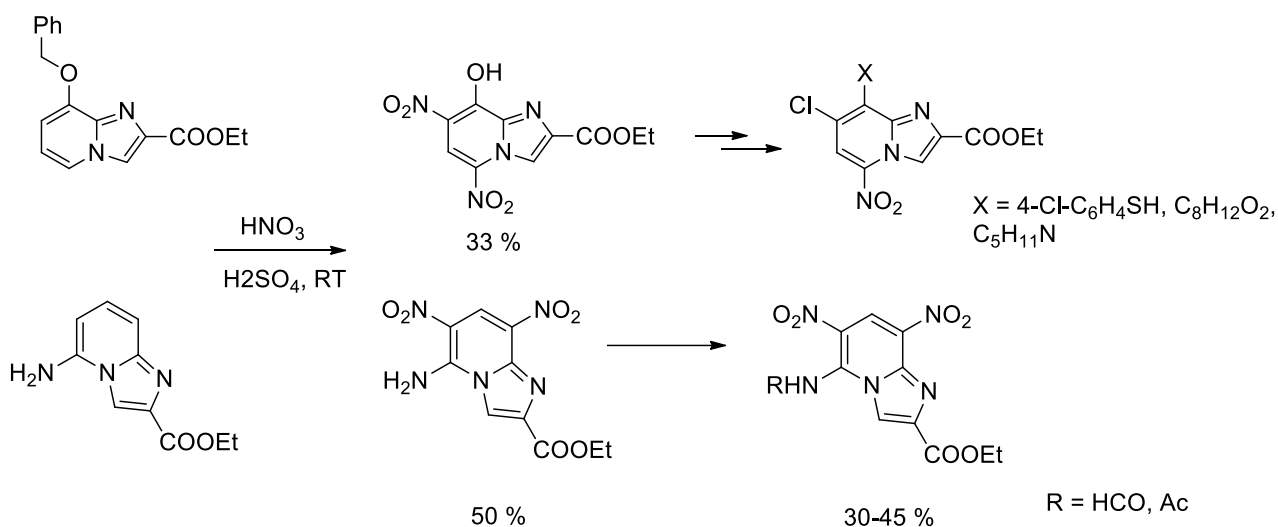
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: 89035196388@mail.ru

Имидазо[1,2-а]пиридины являются одной из важных гетероциклических систем. Фрагмент имидазо[1,2-а]пиридина входит в состав ряда известных фармпрепаратов: золпидем, алпидем, миропрофен и др. В одном из недавних обзоров систематизированы сведения об имидазо[1,2-а]пиридинах, проявляющих антибактериальную активность или являющихся интермедиатами в синтезе антибактериальных препаратов [1]. Следует отметить, что динитроимидазо[1,2-а]пиридины, содержащие две нитрогруппы в пиридиновом цикле не были описаны ранее. Цель настоящей работы – синтез новых динитроимидазопиридинов и изучение их свойств.

Изомерные 5,7- и 6,8-динитросоединения были синтезированы на основе имидазопиридинов, содержащих электроно-донорные заместители в пиридиновом цикле.

Дальнейшие превращения динитропроизводных позволили получить ряд полифункциональных имидазопиридинов.



Список литературы:

1. Mishra, N.P., Mohapatra, S., Das, T., Nayak, S., J. Heterocycl. Chem. **2022**, 59(12), 2051.

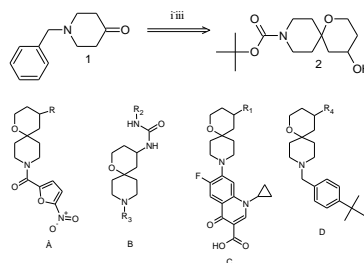
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ СОДЕРЖАЩИХ 9-АЗАСПИРО[5,5]-УНДЕКАНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

К. Ю. Комарова, Л. В. Виноградова, А.Ю. Лукин

МИРЭА – Российский технологический университет, институт тонких химических технологий им. М.В.Ломоносова

119571 Москва, просп. Вернадского 47. E-mail: kristinka-komarova.1999@mail.ru

Сегодня разработка новых антибиотиков для борьбы с лекарственной устойчивостью является актуальной задачей во всем мире. Разработанный ранее нами удобный метод¹ получения спироцикла **2** послужил отправной точкой для получения серий веществ А, В, С имеющих в своей структуре 9-азаспиро[5.5]ундекановый фрагмент и проявивших антибактериальную активность в отношении бактерий группы ESCAPE^{3,4} и *Mycobacterium tuberculosis*². Это позволяет предположить, что фрагмент 9-азаспиро[5.5]ундекана является «привилегированным» по крайней мере, для поиска соединений с антибактериальной активностью. В подтверждение данного утверждения была синтезирована «сфокусированная» библиотека D, направленная на ингибирование трансмембранного переносчика мономиколата трегалозы MmpL3 *M. tuberculosis*, которая в ближайшем времени будет протестирована.



Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (грант FSFZ-2023-0004).

Список литературы:

1. Lukin, A. et al. Spirocyclic Amino Alcohol Building Blocks Prepared via a Prins-Type Cyclization in Aqueous Sulfuric Acid. *Tetrahedron Lett.* 2016, 57, 3311-3314
2. Lukin, A. et al. Urea derivatives of spirocyclic piperidines endowed with antibacterial activity. *Mendeleev Commun.*, 2023, 33, 109-111
3. Lukin, A. et al. Exploration of spirocyclic derivatives of ciprofloxacin as antibacterial agents. *Molecules* 2022, 27, 4864
4. Krasavin, M. et al. Attachment of a 5-nitrofuroyl moiety to spirocyclic piperidines produces non-toxic nitrofurans that are efficacious in vitro against multidrug-resistant *Mycobacterium tuberculosis*. *Eur. J. Med. Chem.* 2019, 166, 125-135

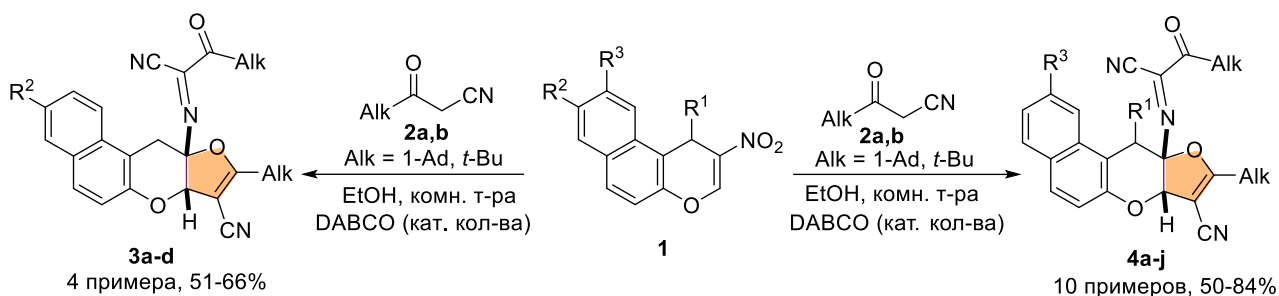
ДИВЕРГЕНТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 2-НИТРО-1*H*- БЕНЗО[*f*]ХРОМЕНОВ В РЕАКЦИЯХ С β -КЕТОНИТРИЛАМИ

Корженко К.С., Осянин В.А., Юшкова А.С., Осипов Д.В.

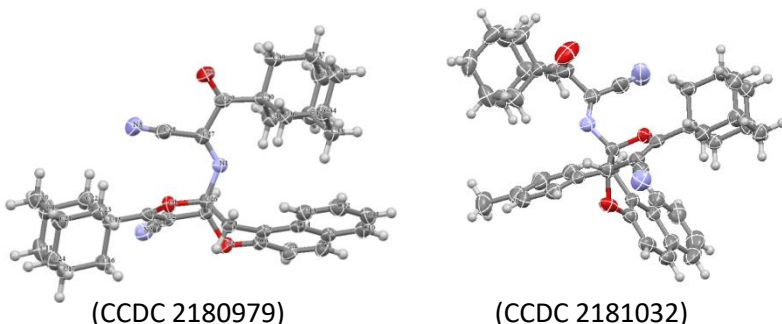
Самарский государственный технический университет,

443100 Самара, Молодогвардейская ул., 244. E-mail: kirill.korzhencko@yandex.ru

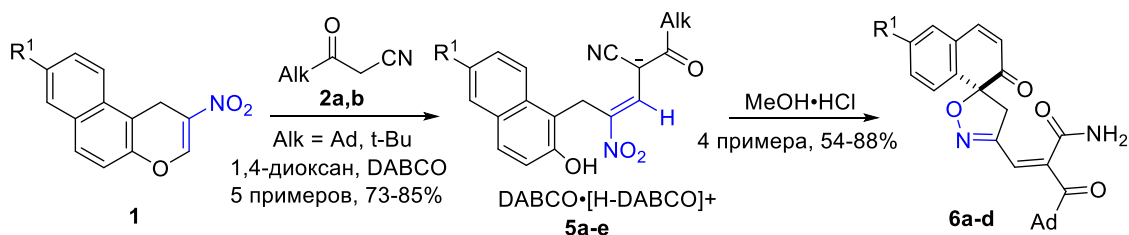
Мы обнаружили, что взаимодействие β -кетонитрилов **2a,b** с 2-нитро-1*H*-бензо[*f*]хроменами **1** в этаноле в присутствии DABCO приводит к образованию 11*H*-бензо[*f*]фуро[3,2-*b*]хроменов **3,4**.



Согласно данным РСА соединений **3a** и **4a** конфигурация кратной связи иминового фрагмента в структурах продуктов соответствует (*E*)-изомеру, а пирановый атом водорода, имино-группа и заместитель R^1 имеют *цис*-расположение относительно пиранового цикла.



В продолжении данного исследования было продемонстрировано, что изменение условий реакции на диоксан и стехиометрические количества DABCO приводит к раскрытию пиранового цикла и образованию полиметиновых солей **5a-e**. Выявлено, что в протонной среде полиметиновые соли подвергаются циклизации в спиро(изоксазол-5,1'-нафталин)оны **6a-d**.



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

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАЦЕТАМОЛА И КОФЕИНА НА ЭЛЕКТРОДЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ ОКСИДАМИ ИРИДИЯ, В ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВАХ

Коряковцева Д.А., Челнокова И.А., Шайдарова Л.Г.

Казанский (Приволжский) федеральный университет

420111 Казань, ул. Лобачевского 1/29. E-mail: koryakovtzeva_darya@mail.ru

Основными ингредиентами комплексных средств от гриппа и простуды являются парацетамол (ПЦ) и кофеин (КФ). ПЦ – обезболивающее жаропонижающее средство, которое широко используется для снижения температуры, облегчения боли, кашля и простуды. КФ повышает тонус сосудов головного мозга и ускоряет кровоток. Совместное применение ПЦ и КФ позволяет усилить эффекты обоих препаратов. Из-за роста поступающих в продажу лекарственных препаратов возникла необходимость в разработке новых экспрессных способов определения активных компонентов, входящих в их состав.

В настоящей работе сопоставлена электрокаталитическая активность электроосажденных на стеклоуглеродном электроде (СУ) оксидов иридия (IrO_x) при окислении ПЦ и КФ. Осаждение оксидов иридия проводили электрохимически.

Сопоставление электрохимического поведения ПЦ и КФ на СУ и IrO_x -СУ приводит к выводу о каталитическом механизме электроокисления этих соединений на модифицированном электроде. Модифицирование поверхности СУ приводит к регистрации четко выраженных пиков окисления субстратов при потенциалах окисления модификатора. Высота пиков линейно связана с концентрацией ПЦ и КФ в растворе. При этом каталитический отклик электрода IrO_x -СУ отличается высокой стабильностью и воспроизводимостью. Кроме того, на этом модифицированном электроде удалось достичь наилучшего разделения пиков окисления ПЦ и КФ при совместном присутствии.

Полученные результаты использованы для разработки селективного вольтамперометрического способа определения ПЦ и КФ в лекарственных средствах. Использование электрода IrO_x -СУ по сравнению с немодифицированным СУ позволяет повысить чувствительность определения и снизить нижнюю границу определяемых содержаний на несколько порядков – до 1×10^{-7} М. Правильность методик оценена методом введено-найдено. Относительное стандартное отклонение (S_r) не превышает 5,0 % во всем диапазоне исследуемых концентраций. Разработанный способ может быть использован для определения ПЦ и КФ в комбинированных лекарственных средствах для оценки качества выпускаемой продукции.

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета («Приоритет-2030»).

**НОВЫЕ ЛИГАНДНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ
2-ХИНОЛИН-2-ИЛ-1,3-ТРОПОЛОНА КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ
БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ**

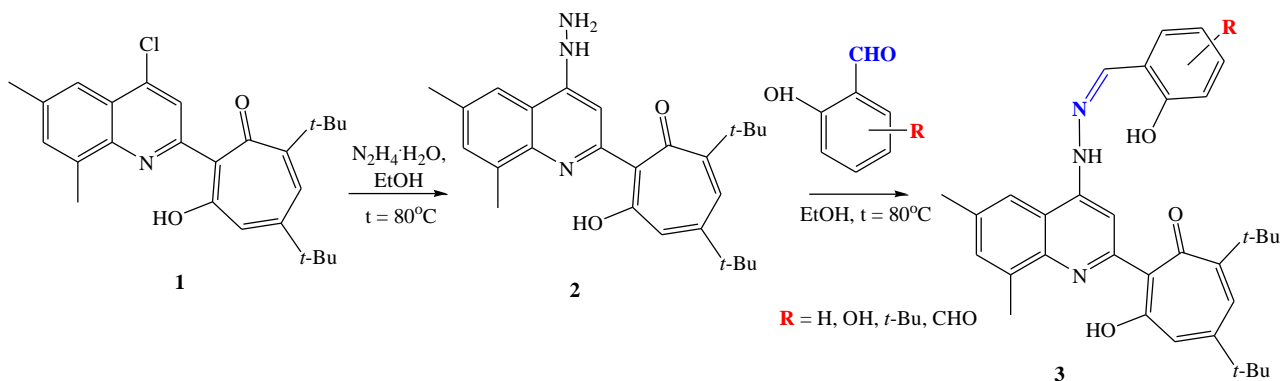
Т.А. Красникова, Ю.А. Саяпин, И.О. Тупаева, Е.А. Гусаков, И.В. Ожогин, В.И. Минкин

Южный федеральный университет, Институт физической и органической химии

344090, г. Ростов-на-Дону, Стачки просп. 194/2. E-mail: krasnikovachem@gmail.com

Теоретическое и экспериментальное исследование полифункциональных гетероструктур и металлокомплексных соединений, востребованных в качестве элементной базы молекулярной электроники, а также медицинской химии является актуальной задачей. Металлокомплексные соединения трополона с переходными металлами могут обладать высокой биологической активностью, в частности антибактериальной, гипогликемической и т.д.

В результате функционализации 2-хинолин-2-ил-1,3-трополона путем реакции нуклеофильного замещения **1** с гидразин гидратом и конденсации гидразина **2** с различными салициловыми альдегидами получена серия тандемных молекулярных лигандных систем **3**. Полученные соединения **3** представляют интерес в синтезе металлокомплексных соединений и исследовании их биологически-активных свойств.



Строение гидразина 2-хинолин-2-ил-1,3-трополона **2** и гидразонов **3** на его основе установлено методами ЯМР ^1H , ^{13}C , ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии, а также рентгеноструктурного анализа.

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

КИНЕТИКА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ХЛОРИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКОГО АМИНА В ПРИСУТСТВИИ ГОМОГЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Е.И. Кровякова, А.А. Дегтярев, М.Е. Швец, Д.П. Ростова, А.В. Здерва

Тамбовский государственный технический университет

392000, г. Тамбов, ул. Советская, 106. E-mail: krovakovaelizaveta@gmail.com

В данной работе осуществлен расчет константы скорости химической реакции путем оценки термодинамического состояния системы в процессе окислительного хлорирования 4-нитроанилина. Реакция осуществлялась в водной среде в присутствии гомогенного катализатора диметилсульфоксида (DMSO).

Расчеты производили в программном обеспечении ORCA 5 [1] методом теории функционала плотности (DFT), с применением функционала ω B97x-D4, с базисным набором AUG-cc-pVTZ. Оценка влияния растворителя осуществлялась моделью SMD [2], в качестве растворителя применялась вода. Температура процесса составляла 55°C.

Оценку термодинамического состояния системы осуществляли путем поиска локальных минимумов соответствующих продуктов и реагентов. Расчеты производили по формулам:

$\Delta G_A = \Delta H_A - T \cdot \Delta S_A$, где ΔG_A — энергия Гиббса; ΔH_A — энтальпия; T — температура; ΔS_A — энтропия.

При расчете константы скорости процесса применяли уравнение Эйринга-Поляни:

$$k = \frac{\chi \cdot k_B \cdot T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta G_A}{R \cdot T}},$$
 где χ — трансмиссионный коэффициент, k_B — постоянная Больцмана,

T — температура, h — постоянная Планка, R — газовая постоянная.

Результаты расчетов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Свободная энергия Гиббса и константа скорости реакции в разных условиях.

	ΔG	k
Без катализатора	78.58	$5.62 \cdot 10^1$
В присутствии DMSO	53.18	$6.25 \cdot 10^5$

По данным таблицы можно сделать вывод, что катализатор ускоряет процесс в 11115 раз.

Список литературы:

1. F. Neese // *WIREs Comput Mol Sci.* – 2017, 8, 1, E1327.
2. A.V. Marenich, C.J. Cramer, D.G. Truhlar // *J. Phys. Chem. B.* – 2009, 113, 6378-6396.

СИНТЕЗ 6-(ФЕНИЛТИО)ЗАМЕЩЕННЫХ СЕМИЧЛЕННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ТИОСЕМИКАРБАЗОНОВ И ТИОСЕМИКАРБАЗИДОВ

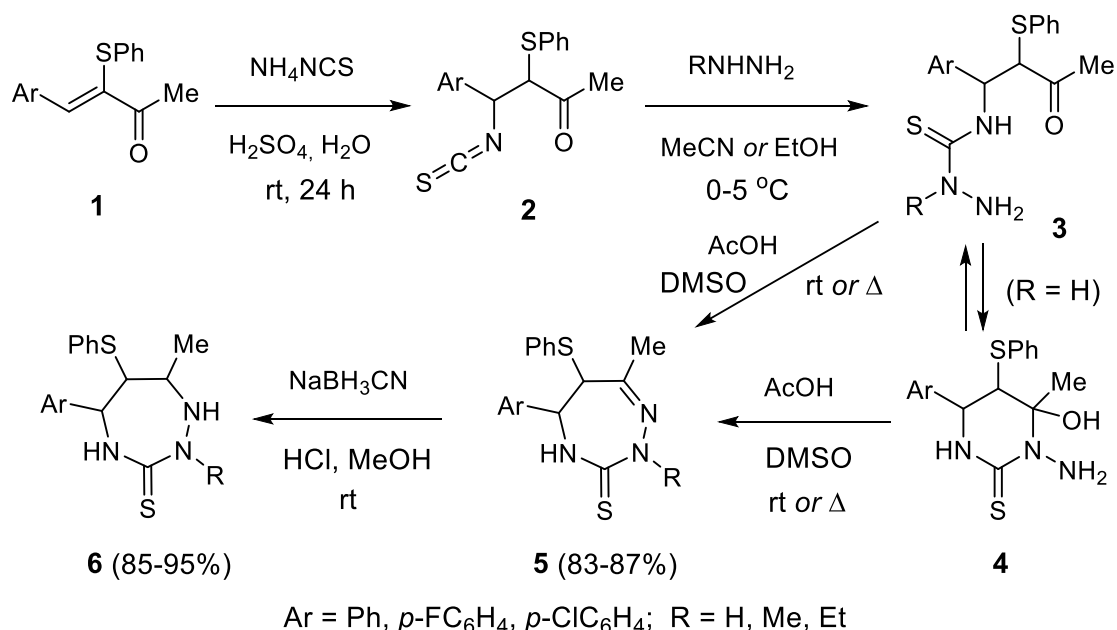
А. С. Кувакин, А. А. Фесенко, А. Д. Шуталев

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: a.s.kuvakin@ioc.ac.ru

Пяти- и шестичленные гетероциклические тиосемикарбазоны и тиосемикарбазиды являются объектами интенсивных исследований, благодаря их высокой доступности и разносторонней биологической активности. Вместе с тем, их семичленные аналоги, 2,4,5,6-тетрагидро-3*H*-1,2,4-триазепин-3-тионы и 1,2,4-триазепан-3-тионы, до настоящего времени остаются труднодоступными и малоизученными соединениями. В настоящем сообщении мы описываем эффективный синтез их ранее неизвестных 6-(фенилтио)замещенных представителей на основе легкодоступных 4-арил-3-(фенилтио)-3-бутен-2-онов **1**.

Первая стадия синтеза включала реакцию соединений **1** с HNCS с образованием соответствующих β -изотиоцианатокетонов **2** в виде смесей двух диастереомеров. Изотиоцианаты **2** при реакции с N_2H_4 были превращены в равновесные смеси соединений **3** и **4**, а при реакции с MeNHNH_2 или EtNHNH_2 – в соответствующие тиосемикарбазиды **3**. Обработкой полученных соединений с AcOH (10 эквив.) в ДМСО были синтезированы триазепинтионы **5**, которые были легко восстановлены в триазепантионы **6**. Изучены стереохимические особенности всех проведенных реакций.



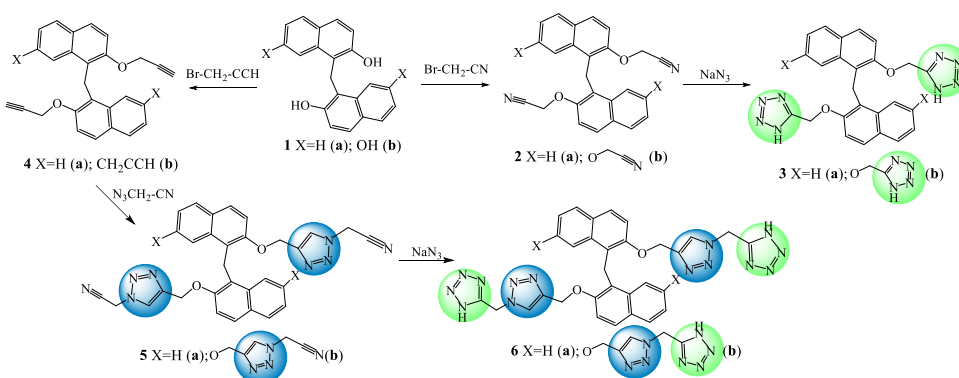
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект 23-23-00324).

СИНТЕЗ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СПОСОБНОСТИ ПОЛИАЗОЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,1'-ДИНАФТИЛМЕТАНА

М. П. Кудрявцева, В. В. Глушко, О. С. Серкова

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

С целью получения новых полифункциональных лигандов разработаны пути модификации 2,2'-дигидрокси- и 2,2',7,7'-тетрагидроксидинафтилметанов **1a,b**, приводящие к производным, содержащим в молекулах 2 (**3a**), 4 (**3b**, **5b**, **6a**) и 8 (**6b**) азольных циклов. Первый путь включал две стадии – алкилирование **1a,b** бромацетонитрилом и каталитическое циклоприсоединение к полученным нитрилам **2a,b** азидоацетонитрила с образованием ди- и тетра-тетразолил-производных **3a,b**. Второй состоял из трех стадий - алкилирования **1a,b** пропаргилбромидом и двух последовательных клик-реакций (циклоприсоединения к алкинам **4a,b** азидоацетонитрила [1], затем взаимодействие триазолилнитрилов **5a,b** с азидом натрия) и приводил к системам **6a,b**, содержащим два типа азольных циклов (триазольный и тетразольный) в каждом заместителе у атома кислорода.



Поиск оптимальных условий для осуществления ключевой реакции обоих маршрутов -циклоприсоединения NaN_3 к ди- и тетранитрилам **2,5** показал, что наиболее эффективно процесс протекает при 120°C в присутствии хлорида аммония.

Оценка комплексообразующих свойств тетразолсодержащих динафтилметанов **3,6** с помощью УФ спектрофотометрии продемонстрировала, что все лиганды образуют комплексы с катионами меди со стехиометрией $\text{Cu}^{2+}:\text{L}$ 1:1. В то же время состав комплексов **3a** и **6a** с ионами серебра различается: ди-тетразолил-динафтилметановый лиганд **3a** связывает один катион серебра, тогда как динафтилметан **6a**, содержащий триазольный и тетразольный циклы, способен удерживать два катиона Ag^+ .

Список литературы:

1. Serkova, O.S.; Glushko, V.V.; Toropygin, I.Y.; Maslennikova, V.I. *ChemistrySelect*. **2020**, *5*, 12168

ПОЛУЧЕНИЕ, ОЧИСТКА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОИЗВОДНОГО ХАЛКОНА НА ОСНОВЕ 1,4-ЗАМЕЩЕННОГО 1,2,3- ТРИАЗОЛА

Д.В. Куков, И.С. Афанасьева, А.И. Бояринцев

ФГБОУ ВО РязГМУ Минздрава России, г. Рязань, E-mail: rzgmu@rzgmu.ru

Молекулярная гибридизация – один из общих способов получения потенциально активных синтетических производных природных соединений. Применение данного метода – введение в структуру халкона молекулы 1,2,3-триазола реакцией клик-химии.[1]

Целью работы стали получение, очистка и физико-химический анализ 3-(3-хлорфенил)-1-{3-[4-(гидроксиметил)-1H-1,2,3-триазол-1-ил]фенил}проп-2-ен-1-она (4). В качестве исходных веществ были взяты 3-хлорбензальдегид и 3-аминоацетофенон, которые подвергли следующим реакциям: конденсации Клайзена-Шмидта с образованием халкона (1); диазотированию (1), что привело к получению диазосоли (2); образованию органического азида (3) в реакции с азидом натрия (3). Ключевой стадией синтеза конечного продукта является азид-алкильное циклоприсоединение (3) с пропаргиловым спиртом, катализируемое одновалентной медью.[2]

Очищали полученное соединение методом твердофазной экстракции с использованием пиридина и диэтиламина для удаления примесей. Степень чистоты контролировали тонкослойной хроматографией (элюенты – пиридин, диэтиламин, гексан-этилацетат 3:1).

Конечный продукт – мелкокристаллический порошок желто-коричневого цвета в виде призм, практически нерастворимый в воде, этаноле, умеренно растворимый в ацетоне, легко растворимый в пиридине. Температура плавления – 195-198° С. Максимум поглощения 317 нм. В ИК-области продукта присутствует полосы валентных колебаний триазольного кольца при 3363 см⁻¹, группы С=О – в районе 1670–1662 см⁻¹, связи С-Cl – при 783 см⁻¹.

Таким образом, получен (4), проведена очистка и определены его основные свойства.

Литература:

1. Rostovtsev V.V., A stepwise huisgen cycloaddition process: copper(I)-catalyzed regioselective «ligation» of azides and terminal alkynes / V.V. Rostovtsev, L.G. Green, V.V. Fokin et al. // *Angew Chem Int Ed Engl.* – 2002. – V. 41 (14). – P. 2596–2599.
2. Dheer D., Medicinal attributes of 1,2,3-triazoles: Current developments / D. Dheer, V. Singh, R. Shankar // *Bioorg Chem.* – 2017. – V. 71. – P. 30–54.

ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ГЛИКОЛИЗИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПОРФИРИНА

Д. С. Кулик, А. О. Плотникова

Ивановский государственный химико-технологический университет

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

Химия гликозилированных порфиринов быстро развивается в последние годы. Частично этому развитию способствовало открытие конъюгатов порфиринов с сахарами *in vivo*. В данной работе представлены результаты спектрофотометрического исследования основных свойств гликолизированных производных 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (рисунок 1).

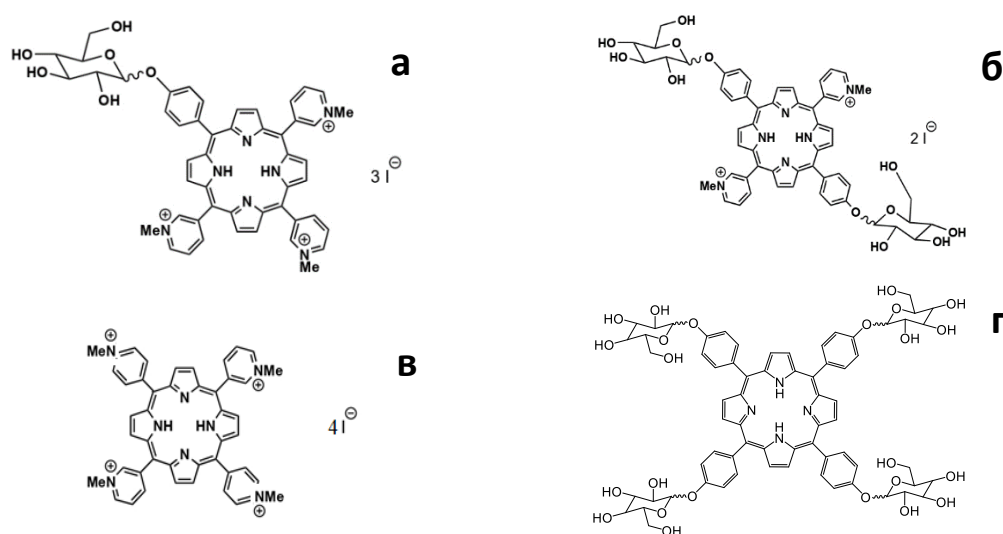


Рисунок 1. Объекты исследования:

- а - 5-(4'-О-галактозилфенил),10,15,20-три(N-метилпиридин-3-ил)порфин иодид (A₃B);
- б - 5,15-бис-(4'-О-галактозилфенил),10,20-бис(N-метилпиридин-3-ил)порфина иодид (A₂B₂);
- в - 5,10,15,20-тетра(N-метилпиридин-3-ил)порфина иодид (A₄);
- г - 5,10,15,20-тетра(4-О-галактозил-фенил)порфин (B₄).

Спектрофотометрическим методом изучены основные свойства представленных лигандов в ацетонитриле при 298 К. Проанализировано влияние гликолизированных фрагментов, как составных частей макромолекулы на протолитические равновесия при кислотно-основных взаимодействиях лиганда в системе хлорная кислота - ацетонитрил и изменение реакционной способности порфириновых лигандов при обменных реакциях.

Известно, что замещение на периферии молекулы изменяет свойства лиганда в меньшей степени, чем замещение в β – положение тетрафенилпорфина. Однако, анализ значений суммарных констант основности для A₃B, A₂B₂, A₄, B₄ в ацетонитриле показал уменьшение основности соединений в ряду: B₄ < H₂TPP < A₃B < A₂B₂ < A₄.

**НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ГИДРОГЕЛЕЙ,
ПОЛУЧЕННЫХ ИОННО-ОБМЕННОЙ РЕАКЦИЕЙ
НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ГЛИКОЛЯТА И ЛАКТАТА ХИТОЗАНА В СРЕДЕ
ТРИЭТАНОЛАМИНА**

В.А. Курочкина, Т.С. Бабичева, С.Л. Шмаков, А.Б. Шиповская

*ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный
университет имени Н.Г. Чернышевского», Институт химии*

410012 Саратов, Астраханская улица, 83. E-mail: kurockinavalentina609@gmail.com

Для решения задачи адресной доставки лекарств перспективны гидрогелевые полимерные матрицы с пространственно-ориентированной структурой, значимо улучшающей пролонгировано-контролируемое высвобождение биологически активного вещества по сравнению с традиционными матрицами-носителями.

В настоящей работе межфазной ионно-обменной реакцией нейтрализации соль → основание хитозана на границе раздела двух контактирующих жидкостей в условиях отсутствия конвекции получены гидрогели хитозана (~80-90% H₂O) с радиально-периодическим упорядочением. При проведении реакции реализуется однонаправленная диффузия молекул и ионов нейтрализующего реагента в вязком растворе полимера и формируется слоисто-ориентированная гидрогелевая структура, построенная из пространственно-разделённых микроколец.

Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что надмолекулярное упорядочение гидрогелей представлено тремя концентрическими зонами, структурная организация и размерными характеристики которых зависят от природы кислотного остатка солевой формы хитозана. Первичный интерфейс гидрогелевого материала, полученного из лактата хитозана, представлен упорядоченной твист-радиальной структурой из зернистых надмолекулярных образований шириной 5–15 мкм. По мере удаления к периферии ширина колец уменьшается. В гидрогеле, полученного из лактата хитозана, при прочих равных условиях формируется меньшее число пространственно-разделённых колец, структура материала более уплотнённо-однородная, а надмолекулярная организация представлена массивом волнообразных полос шириной 1.7–2.4 мкм.

Таким образом, варьирование природой кислоты-растворителя хитозана позволяет направленно регулировать надмолекулярную организацию гидрогелевого материала.