

## РЕАКЦИЯ НИКОЛАСА В СИНТЕЗЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ СУЛЬФАМАТОВ

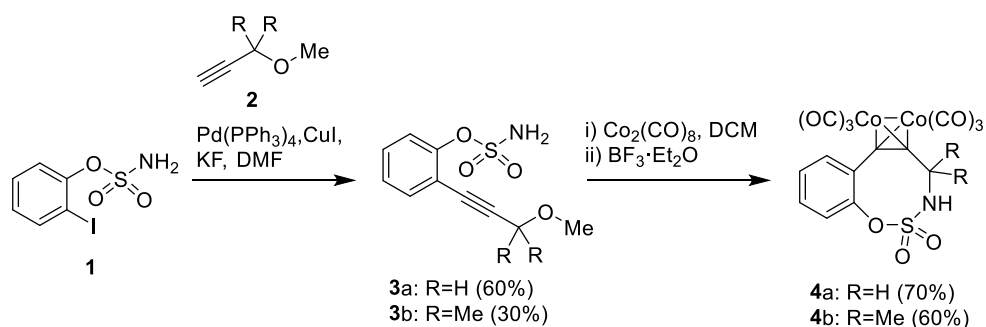
Я. А. Кутузов, Н. А. Данилкина

*Институт Химии Санкт-Петербургского государственного университета*

*198504, Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский проспект, дом 26.*

*E-mail: yakutuzoff@gmail.com*

Реакция Николаса – взаимодействие Со-стабилизированных пропаргильных карбкатионов с нуклеофилами. Эта реакция широко используется в синтезе пропаргилзамещенных алкинов как в межмолекулярном, так и во внутримолекулярном варианте. Реакция Николаса позволяет легко получать напряженные циклические алкины среднего размера [1] ввиду сближения реакционных центров и снижения энергии циклического напряжения в продуктах реакции. Цель данной работы – изучить применимость реакции Николаса в синтезе бензоконденсированных циклических сульфаматов.



Исходные соединения – ациклические сульфаматы **3**, были получены по реакции Соногаширы между иодсульфаматом **1** и метилпропаргильными эфирами **2**. Синтез Со-комплексов и последующая реакция Николаса проводились по схеме one-pot, что избавляет от необходимости выделения ациклических комплексов кобальта. Было показано, что реакция Николаса при участии сульфаматной группы протекает гладко и приводит к целевым циклическим сульфаматам **4** в мягких условиях и с хорошими выходами.

Декомплексация циклов **4** изучается. Разработанная схема синтеза циклических сульфаматов может стать удобной альтернативой известному методу синтеза сульфаматных циклооктинов из труднодоступных TMS-алленов [2].

Работа выполнена с использованием оборудования научного парка СПбГУ

### Список литературы:

1. Danilkina N.A. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, Vol. 143, № 40. 16519–16537.
2. Burke E.G. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, Vol. 139, № 23. P. 8029–8037.

## ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ

Ларионов А.И.<sup>1</sup>, Евдокимова А.В.<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>*Ивановский государственный химико-технологический университет*

*153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7.*

<sup>2</sup>*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской Академии наук*

*153045, Россия, г. Иваново, ул. Академическая, д. 1. E-mail: larionov28032003@gmail.com*

Хорошо известно, что ферриты переходных металлов, в частности, феррит меди(II), используются в качестве катализаторов различных химических реакций. Например, по использованию наноразмерных ферритов кобальта, никеля, меди и цинка, а также их смешанных комбинаций с Cr и Cd в качестве гетерогенных катализаторов, прежде всего, в реакциях органической химии. Для наночастиц феррита меди  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  приведены примеры синтеза 1,4-дигидропиридинов,  $\beta, \gamma$ -ненасыщенных кетонов и  $\alpha$ -аминитрилов, фотохимического разложения красителя метиленового синего и др. Трехмерный пористый феррит меди  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  проявил высокую каталитическую активность при гидрировании п-нитрофенола и метиленового синего. Ферриты также использовались в электрохимических исследованиях, например, образец феррита меди, синтезированный золь-гель методом, использовался в качестве анода в литиевой батарее и демонстрировал высокую емкость (520 мА ч/г).

В исследовании мы сравниваем характеристики материалов, полученных химическим сжиганием и подводной плазмой, а также изучаем их сорбционные и фотокаталитические свойства. Новизной представленной работы является использование менее тугоплавких металлов в качестве электродов в плазменной системе для создания бинарных оксидных систем, а также изучение возможности использования полученных материалов в качестве сорбентов.

Сравнение двух методов синтеза химического горения и под-водной плазмы показало, что оба пути не позволяют получать бинарные оксиды Cu-Fe. Благодаря подвижности зоны плазмы и использованию одного вида топлива при сгорании были получены системы из смесей оксидов меди и железа с разной степенью окисления. Полученные материалы показали высокую сорбционную и фотокаталитическую активность для различных классов красителей. Повторное использование структур показало, что снижение эффективности происходит из-за снижения сорбционной емкости.

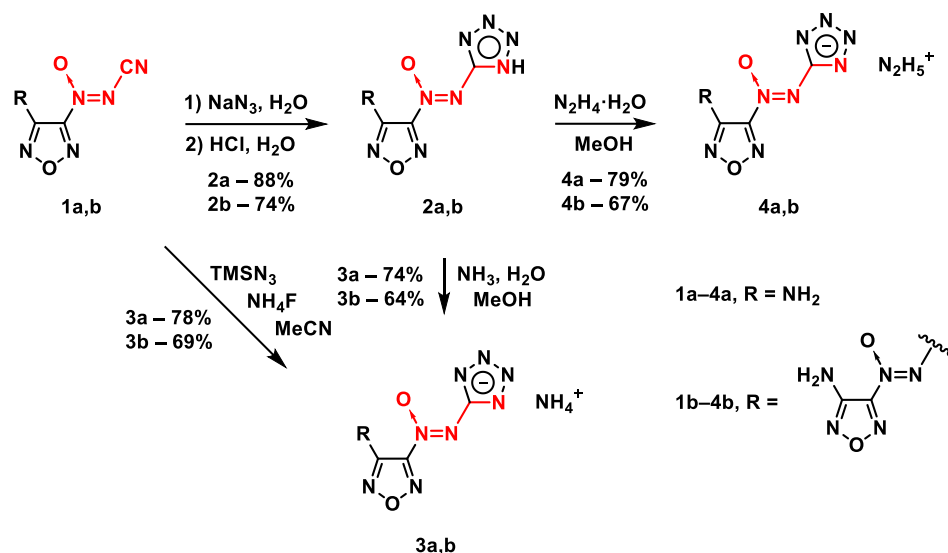
## СИНТЕЗ ПЕРВЫХ ЭНЕРГОЁМКИХ (1H-ТЕТРАЗОЛ-5-ИЛ-NNO-АЗОКСИ)ФУРАЗАНОВ И ИХ СОЛЕЙ

Н. Е. Леонов, М. С. Кленов, А. М. Чураков, В. А. Тартаковский

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Одна из современных стратегий конструирования новых высокоэнергетических соединений основана на сочетании в молекуле нескольких разных азотсодержащих гетероциклов. До настоящей работы были известны соединения, содержащие тетразольный и фуразановый циклы, связанные азоксимостиком, однако эти вещества не являются энергоёмкими из-за наличия алкильных заместителей [1]. Нами были синтезированы первые представители энергоёмких (1H-тетразол-5-ил-NNO-азокси)фуразанов – соединения 2–4.



Полученные вещества обладают высокой энтальпией образования (+531 – +792 ккал·кг<sup>-1</sup>), приемлемой плотностью (1.70–1.76 г·см<sup>-3</sup>), хорошей термической стабильностью (температуры начала интенсивного разложения 146–199 °С) и умеренной чувствительностью к механическим воздействиям. По данным термодинамических расчетов соединения 2–4 могут представить интерес в качестве компонентов твердых топлив различного назначения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение с ИОХ РАН № 075-15-2020-803).

### Список литературы:

1. Злотин, С. Г. и др. *Изв. АН. Сер. Хим.* **1991**, 40, 1647.
2. Leonov, N. E.; Emel'yanov, A. E.; Klenov, M. S. et al. *Mendeleev Commun.* **2022**, 32, 714.

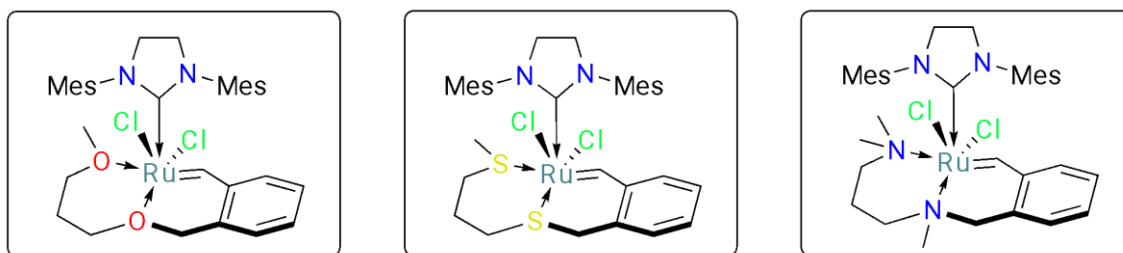
## РУТЕНИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ДВА ШЕСТИЧЛЕННЫХ ХЕЛАТНЫХ ЦИКЛА: ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ

Логвиненко Н.А., Волчков Н.С., Антонова А.С., Васильев К.А.

*Российский университет дружбы народов*

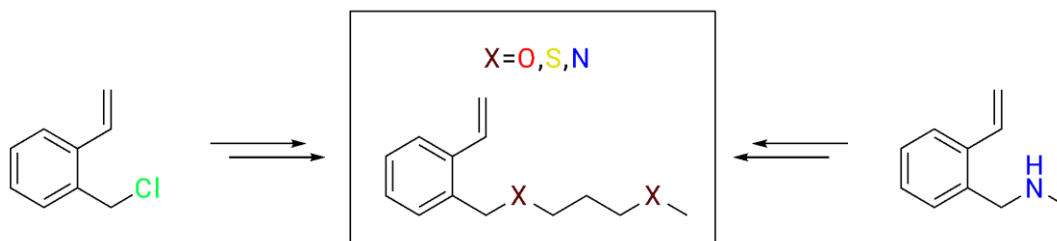
117198, ул. Миклухо-Маклая, 6, Москва. E-mail: n.a.log291003@gmail.com

Представленная работа является продолжением исследования в области получения и исследования строения и свойств катализаторов типа Ховейды-Грabbса с шестичленным хелатным циклом.



*Схема 1. Полученные дикоординированные рутениевые катализаторы*

Вторая координация с атомом рутения благополучно сказывается на устойчивости комплексов, а введение дополнительного гетероатома позволяет создать больше сайтов для стерических модификаций, которые будут оказывать влияние на каталитическую активность.



*Схема 2. Синтез исходных стиролов*

Полученные бензильденные лиганды были синтезированы из 2-винилбензилхлорида и N-метил-2-винилбензиламина с умеренными выходами. Полученные стиролы были введены в реакцию с уже известным Ind III, с получением целевых комплексов зеленого цвета.

## ТИОЦИАНИРОВАНИЕ ФТОРИРОВАННЫХ ФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

Г. А. Ложкин,<sup>a,b</sup> А. Л. Трифонов,<sup>a</sup> А. Д. Дильман<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

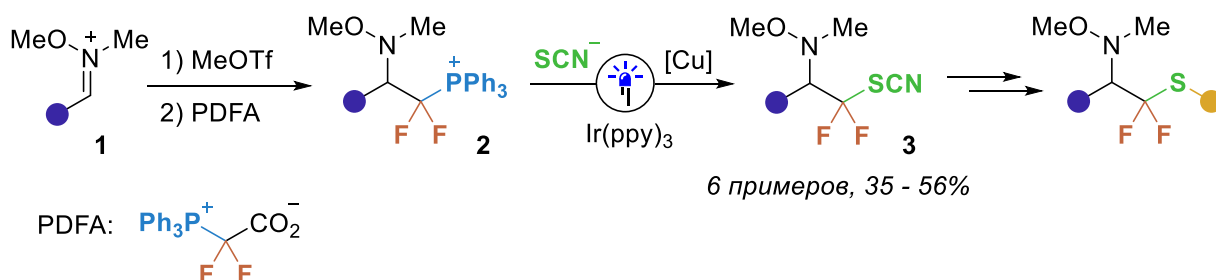
119991 Москва, Ленинский просп. 47.

<sup>b</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

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

E-mail: lozhkin.grisha@mail.ru

Соединения, содержащие *гем*-дифторметиленовый фрагмент, обладают повышенной биологической активностью и стабильностью по отношению к окислению *in vivo*. Развитие методов синтеза структур, содержащих *гем*-дифторметиленовый мостик, является перспективным направлением в современной химии фторорганических соединений. Одним из таких методов является фотокатализируемый процесс с участием *гем*-дифторированных фосфониевых солей. В качестве развития данного направления нами был предложен метод тиоцианирования фосфониевых солей при облучении видимым светом.



Ароматические нитроны **1** в результате последовательности реакций с MeOTf и PDFA приводили к образованию фосфониевых солей **2**, которые, без предварительного выделения, под воздействием синего света, вступали в медь-катализируемую реакцию с образованием соответствующих *N*-метоксиаминов **3**, несущих CF<sub>2</sub>SCN-фрагмент [1]. Эти соединения вовлекались в дальнейшие превращения по тиоцианатной группе, что позволило получить соответствующий тетразол в реакции с азидом натрия, а также продукт замещения циано-группы на фенильную в реакции с фенилмагниихлоридом.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 23-43-00026.

### Список литературы:

1. Lozhkin G. A., Trifonov A. L. and Dilman A.D., *Mendeleev Commun.* **2023**, in press.

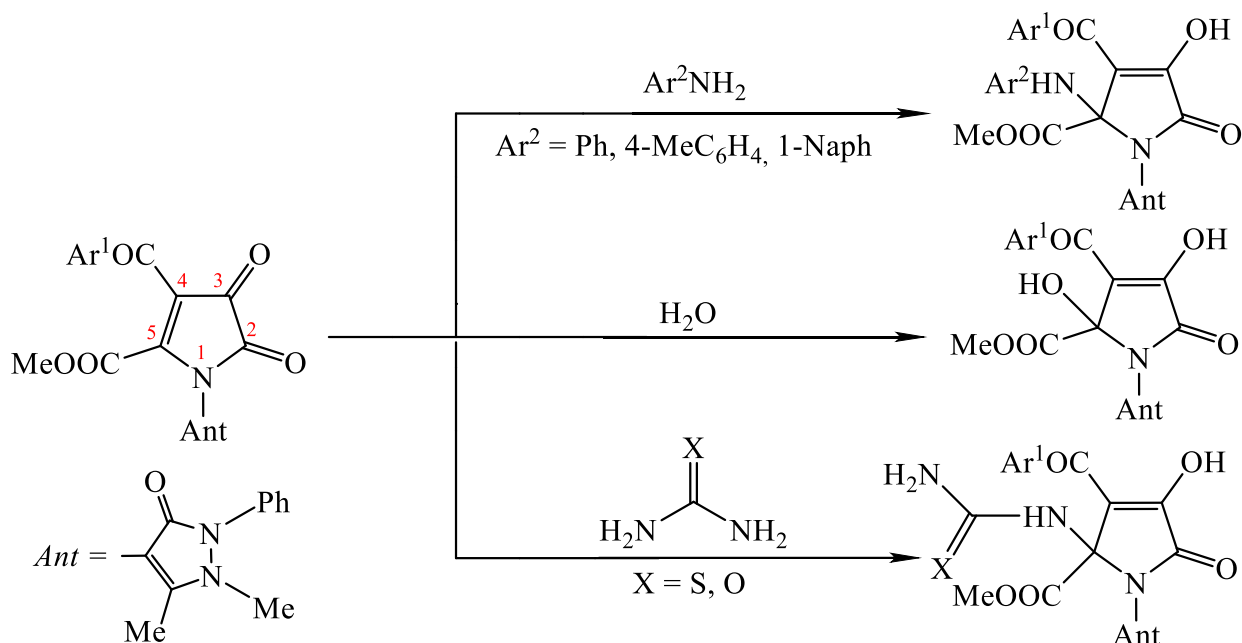
## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1-АНТИПИРИЛ-4-АРОИЛ-5-МЕТОКСИКАРБОНИЛ-1*H*-ПИРРОЛ-2,3-ДИОНОВ С МОНОНУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

В.А. Лядов, Н.В. Шаврина, Е.С. Денисламова

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет*

614990, Пермь, Комсомольский проспект, 29, e-mail: [vadim.lyadov2017@yandex.ru](mailto:vadim.lyadov2017@yandex.ru)

Ранее полученные 1-антипирил-4-ароил-5-метоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионы [1] могут взаимодействовать с *NH*- и *OH*-нуклеофильными реагентами (ариламинами, водой, тиомочевинной и мочевиной) с образованием продуктов присоединения к атому углерода в положение *C*<sup>5</sup> 1*H*-пиррол-2,3-дионного цикла. В зависимости от условий проведения реакции некоторые бинуклеофильные реагенты могут реагировать как мононуклеофилы:



$Ar^1 = Ph, 4-MeOC_6H_4, 4-MeC_6H_4, 4-ClC_6H_4, 4-BrC_6H_4$

Ранее было установлено, что производные 1-антипирил-4-ароил-5-метоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионов проявляют анальгетическую и противомикробную активности [2]. По этой причине можно ожидать проявление высокой биологической активности у полученных аддуктов.

### Список литературы:

1. Денисламова Е.С., Лядов В.А., Макрушин Д.Е., Рябов В.Г., Дмитриев М.В., Масливец А.Н. *ЖОрХ*. **2023**. 59, № 4. *в печати*.
2. Денисламова Е.С., Лядов В.А., Макрушин Д.Е., Масливец А.Н., Баландина С.Ю. Пат. 2792621(2022). РФ. **2023**, № 9.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИКРОВОЛНОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ДЛЯ СИНТЕЗА ЦЕОЛИТА FERRIERITE

А. С. Макова, Л. М. Кустов

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

*119991 Москва, Ленинский просп. 47.*

*Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,*

*119049 Москва, Ленинский просп. 4. E-mail: [amakova1997@gmail.com](mailto:amakova1997@gmail.com)*

Цеолит со структурой типа ferrierite (FER) представляет большой интерес в качестве катализатора благодаря своей активности в кислотных реакциях и уникальным молекулярно-ситовым свойствам. Пористая структура FER образована двумерной системой 10-членных ( $5,4 \times 4,2 \text{ \AA}$ ) и 8-членных ( $4,8 \times 3,5 \text{ \AA}$ ) каналов. Цеолит типа FER является промышленным катализатором процесса скелетной изомеризации бутенов. Каталитические характеристики данного цеолита также были изучены в реакциях получения диметилового эфира, изомеризации м-ксилола, эпексидировании стирола, дегидрировании глицерина, пиролизе полиэтилена, разложении и восстановлении закиси азота и других [1].

Основным способом получения цеолита со структурой типа FER является гидротермальный метод. К его недостаткам можно отнести длительное время синтеза (в среднем, время кристаллизации составляет 2-3 дня, но в некоторых случаях может достигать 10-14 дней) и неоднородность фазового состава получаемого цеолита. Использование микроволнового воздействия является перспективным способом, позволяющим получать цеолиты с однородным фазовым составом и высокой кристалличностью за короткий промежуток времени [2].

В данной работе цеолит типа FER был получен микроволновой обработкой в течение 4-10 часов с использованием темплата – этилендиамина. В качестве образца сравнения FER был получен гидротермальным методом в течение 72 ч. Полученные образцы были изучены методами рентгенофазового анализа (РФА), низкотемпературной адсорбцией/десорбцией  $N_2$  и сканирующей электронной микроскопией.

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

### Список литературы:

1. Bonilla, A.; Baudouin, D.; Pérez-Ramírez, J. J. *Catal.* **2009**, 265, 170.
2. Zeng, X.; Hu, X.; Song, H.; Xia, G.; Shen, Z.-Y.; Yu, R.; Moskovits, M. *Microporous Mesoporous Mater.* **2021**, 323, 111262.

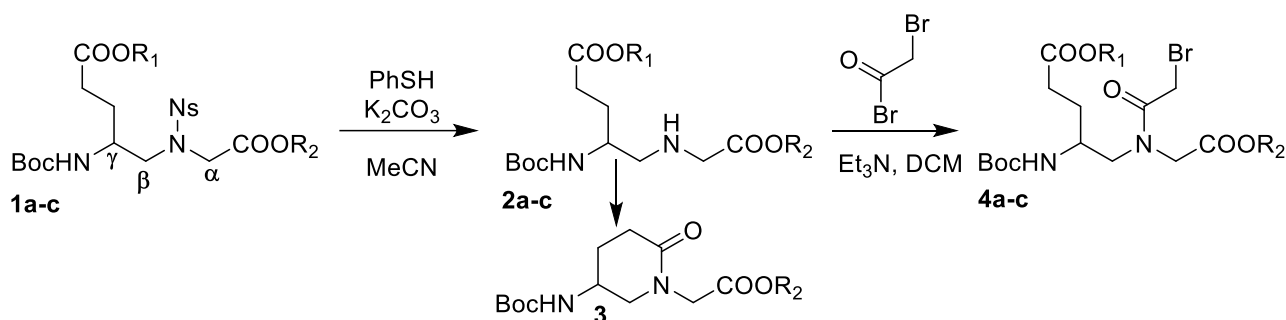
## ОПТИМИЗАЦИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПСЕВДОПЕПТИДНЫХ ФРАГМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ГЛУТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ

И. В. Максин, С. А. Горелов, А. Ю. Ломовцева

*РТУ МИРЭА Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова*

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

Пептидно-нуклеиновые кислоты (ПНК) представляют большой интерес в области генетической терапии и диагностики ввиду своих уникальных гибридационных свойств с комплементарными мишенями. Известно, что в ходе получения мономеров  $\gamma$ -ПНК на основе глутаминовой кислоты во время реакции тиолиза образуется существенное количество побочного циклического продукта  $\delta$ -лактама **3**, поэтому получаемый амин **2** необходимо незамедлительно трансформировать в более устойчивое бромацетамидное производное **4** [1].



**Таблица 1. Условия реакции тиолиза и выход продуктов 4a-c на две стадии**

Исходное соединение	rt, гранул. K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	rt, мелкодисп. K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	40°C, мелкодисп. K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
1a, R <sub>1</sub> = <sup>c</sup> Hex, R <sub>2</sub> = All	43%, 6 ч.	55%, 4 ч.	51%, 1.5 ч.
1b, R <sub>1</sub> = Bn, R <sub>2</sub> = All	35%, 4 ч.	—	42%, 0.5 ч.
1c, R <sub>1</sub> = All, R <sub>2</sub> = <sup>t</sup> Bu	<30%, 2.5 ч.	—	60%, 0.5 ч.

Нами было показано, что доля побочного циклического продукта может быть снижена за счет изменения условий реакции и/или варьирования защитной группы в боковом радикале. Так повышение температуры на 20°C приводит к более быстрой конверсии исходного вещества и увеличению выхода. Измельчение карбоната калия до состояния пыли также повышает выход реакции, что можно объяснить увеличением скорости основной реакции при сохранении скорости побочной реакции циклизации (таблица 1). Также в докладе будут представлены результаты получения псевдопептидов на основе глицина и аланина.

### Список литературы:

- Dezhenkov, A.; Tankevich, M.; Nikolskaya, E.; Smirnov, I.; Pozmogova, G.; Shvets, V.; Kirillova, Yu.; *Mendeleev Commun.*, **2015**, 25(1), 47.



# СИНТЕЗ И ОЦЕНКА АНТИПРОЛИФЕРАТИВНОЙ АКТИВНОСТИ 20-КЕТО- $\Delta^{21,22}$ -СТЕРОИДОВ

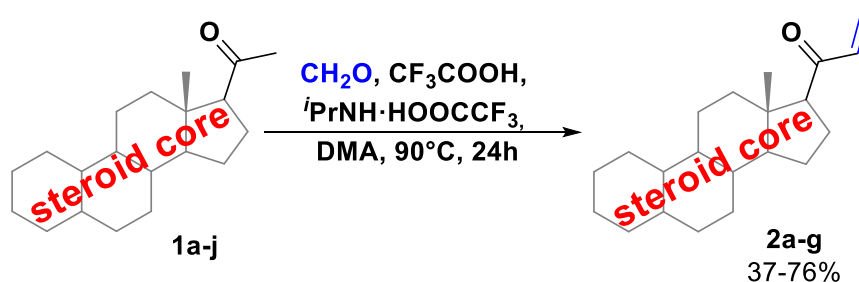
В. Р. Малахова, Ю. А. Волкова, И. В. Заварзин, А. М. Щербаков

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

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: [vika.malakhova.0207@gmail.com](mailto:vika.malakhova.0207@gmail.com)

Стероиды представляют собой важный класс биологически активных соединений, которые демонстрируют широкий спектр фармакологических свойств, включая противоопухолевые, противовирусные, антибактериальные, противомикробные, противогрибковые, антиоксидантные и инсектицидные [1].

В данной работе была синтезирована представительная серия 20-кето- $\Delta^{21,22}$ -стероидов и впервые проведена оценка их противораковой активности. Было показано, что *in situ*  $\alpha$ -аминоалкилирование 17-COMe стероидов параформальдегидом в присутствии трифторацетата диизопропиламина с последующим  $\beta$ -элиминированием диалкиламиногруппы является общим методом синтеза 20-кето- $\Delta^{21,22}$ -стероидов эстранового и прегнанового рядов. Для всех синтезированных соединений была проведена оценка активности в отношении линии раковых клеток молочной железы человека и цитохромов P450. В результате выявлено высокоселективное соединение-лидер, превосходящее по активности препарат Цисплатин.



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект No. 22-13-00161).

## Список литературы

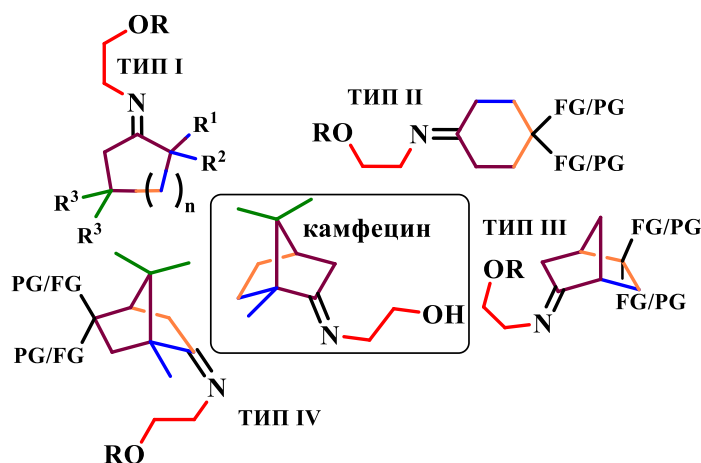
- 1 L. Kolatorova, J. Vitku, J. Suchopar, M. Hill and A. Parizek, *Int J Mol Sci*, 2022, 23.

## СИНТЕЗ ПРОТИВОВИРУСНЫХ ПРЕПАРАТОВ НА ОСНОВЕ МОНО И БИЦИКЛИЧЕСКИХ КЕТОНОВ

Мамедова С.Ф., Нуриев В.Н., Вацадзе С.З.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, 119234 Москва, Россия. E-mail: [mamedova.sabina@chemistry.msu.ru](mailto:mamedova.sabina@chemistry.msu.ru)

Быстрое накопление мутаций у вирусов, представляющих опасность для человека, – основная проблема современной медицинской химии и одновременно ключ к созданию и тестированию новых серий потенциальных лекарств [1]. Доступные природные и синтетические бициклические монотерпеноиды, в частности, *D*-камфора, которая сама не демонстрирует противовирусной активности позволяет получать ряд полифункциональных соединений, проявляющих нужный эффект, в том числе **камфецин** [2].



**Рис. 1** Структурные подтипы исследуемых соединений, аналогов камфецина. **R** = **H**, **Me**; **Si**; **PG** – защитные группы (на базе этиленгликоля и 2-аминоэтанола), **FG** – функциональные группы; **R<sub>1</sub>-R<sub>3</sub>**=**H** или **Me**.

Мы разработали и предлагаем доступные способы получения, структурно близких и дополнительно функционализированных аналогов камфецина с целью дальнейшего изучения их противовирусных свойств.

### Список литературы:

1. Osterhaus, R. Fouchier, and G. Rimmelzwaan, *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* **2011**, 366(1579), 2766–2773.
2. S. Sokolova *et al.*, *Eur. J. Med. Chem.* **2015**, 105, 263–273.

## РЕАКЦИИ ИЗОНИТРИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТИЕНО[2,3-*b*]ПИРИДИНОВ С МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

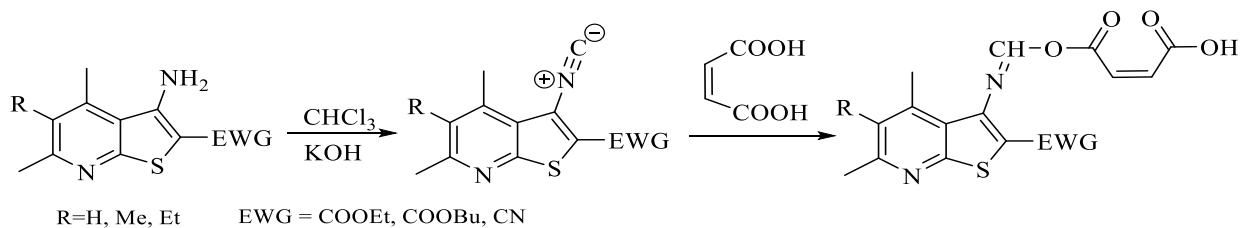
Маркелевич Д.Ю., Попов Ф.А., Беспалов А.В.

Кубанский государственный университет, 350040, г. Краснодар,

ул. Ставропольская, 149. E-mail: [den.markelevich@bk.ru](mailto:den.markelevich@bk.ru)

Химия изонитрильных соединений активно развивается последние 50 лет. За это время было открыто множество областей применения изонитрилов в органическом синтезе, среди которых можно отметить как двухкомпонентные реакции (например, с монокарбоновыми кислотами) [1], так и многокомпонентные реакции – реакции Уги [2] и Пассерини. Во всех этих случаях изонитрилы взаимодействуют с монофункциональными соединениями, в то время как работ, посвящённых изучению их взаимодействия с бифункциональными соединениями, крайне мало. В связи с вышеизложенным весьма актуальным представляется исследование взаимодействия изонитрильных производных с дикарбоновыми кислотами с целью получения новых полифункциональных соединений.

В ходе проведения исследований нами был получен ряд 3-аминотиено[2,3-*b*]пиридинов, содержащих электроноакцепторную группу в положении 2, а затем из полученных 3-аминотиено[2,3-*b*]пиридинов были синтезированы изонитрильные производные по методу Гофмана, которые на завершающей стадии вводили в реакцию с малеиновой кислотой по следующей схеме:]



В результате проведенных исследований были получены производные малеиновой кислоты, связанные с тиено[2,3-*b*]пиридиновым циклом посредством иминной связи. Строение всех полученных соединений было охарактеризовано при помощи ИК, ЯМР <sup>1</sup>H и ЯМР <sup>13</sup>C спектроскопии.

### Список литературы

1. Nimo, F. *Chem. A Eur. J.* **2020**, *10*, 1002-1027.
2. Pelliccia, S. *Symmetry* **2019**, *11*, 798-838.

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

Мезенцев И.А.<sup>a,b</sup>, Кривошапов Н.В.<sup>a</sup>, Лысенко К.А.<sup>b</sup>, Медведев М.Г.<sup>a</sup>

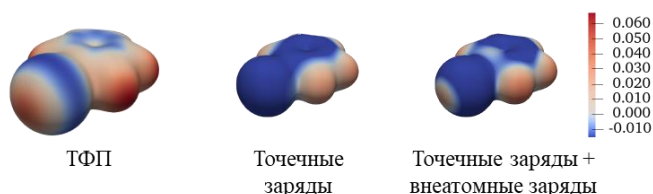
<sup>a</sup> Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, [mezentsev.igor@gmail.com](mailto:mezentsev.igor@gmail.com)

<sup>b</sup> Российский химико-технологический институт им. Д.И. Менделеева

<sup>c</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Молекулярная механика широко применяется для описания систем, состоящих из сотен и тысяч атомов, что находит своё применение в биологии и науках о материалах [1,2]. Для многих систем довольно важным является качественное описание невалентных взаимодействий, в частности, электростатических; которые обычно рассматриваются как взаимодействия точечных зарядов, расположенных в центрах атомов, по закону Кулона.

Для молекул, содержащих гетероатомы, использование точечных зарядов приводит к неточному описанию электростатических взаимодействий [3]. Одним из способов учёта анизотропии электронной плотности является использование внеатомных зарядов, положение которых определяется на основании химической интуиции или подбора для наилучшего описания молекулярного электростатического потенциала или энергии взаимодействия.



В данной работе предлагается использовать внеатомные заряды, расположенные в критических точках функций, используемых для анализа топологии электронной плотности. Предложенный метод позволяет автоматизировать процесс выбора внеатомных зарядов, а также сделать выбор этих положений более физически обоснованным. Показано, что подобранные таким образом внеатомные заряды улучшают оценку энергий взаимодействий биологически релевантных взаимодействий и взаимодействий в галогенированных молекулах по сравнению с существующими силовыми полями.

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

### Список литературы:

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

## НОВЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПЕНТАЦЕНОВ РЕАКЦИЕЙ СПЛАВЛЕНИЯ ФЕНОКСАЗИНОНА С АМИНАМИ

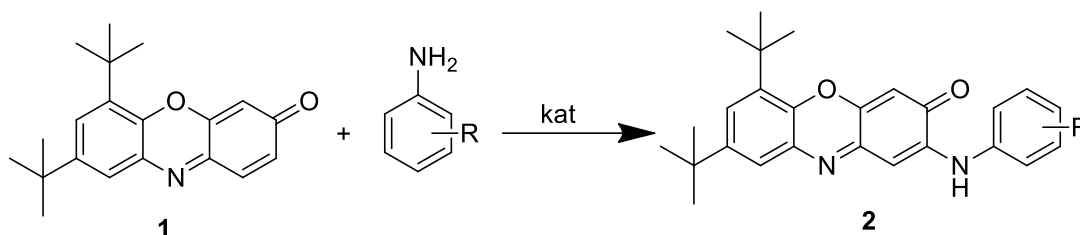
Мережко Н.И.<sup>\*</sup>, Малай В.И., Ивахненко Е.П., Кислицин С.Е.

Научно-исследовательский институт физической и органической химии, Южный федеральный университет, 344091, Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2.

<sup>\*</sup>E-mail: mereschko.nikita@gmail.com

Данная работа была посвящена изучению реакции сплавления между 6,8-ди-трет-бутил-3Н-феноксазин-3-оном с производными анилина и сравнению такого рода взаимодействия реагентов в растворе. Первоначально была исследована реакция 6,8-ди-трет-бутил-3Н-феноксазин-3-она **1** с ароматическими аминами в растворе в результате чего образовывались имины<sup>1</sup> по механизму реакции конденсации.

Дальнейшее изучение вышесказанных взаимодействий побудили нас провести аналогичные реакции без использования растворителя и, как оказалось, созданные условия позволили нам получить имины другого строения, которые сохраняли в своей структуре исходную кето-группу. Это стало возможным, так как приоритетной атакой нуклеофила в таком процессе стало второе положение молекулы 6,8-ди-трет-бутил-3Н-феноксазин-3-она, то есть его присоединение происходило по механизму реакции Михаэля:



**Схема:** Синтез производных 6,8-ди-трет-бутил-2-(фениламино)-3Н-феноксазин-3-она.

Также большое внимание было уделено использованию в качестве нуклеофилов орто-фенилендиамина и орто-аминофенола. Данные молекулы при сплавлении с 6,8-ди-трет-бутил-3Н-феноксазин-3-оном давали в качестве продуктов линейные пентацены хиноксалин-феноксазиновой и трифенодиоксазиновой структуры соответственно. Такие соединения потенциально могут быть использованы в качестве красителей для солнечных ячеек третьего поколения Гретцеля:

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

<sup>1</sup> Ivakhnenko E. P. et al. Reaction of 3, 5-di-(tert-butyl)-o-benzoquinone with arylamines developing to the formation of a pentaheterocyclic 12H-quinoxaline [2, 3-b] phenoxazine system. A deeper insight into the reaction mechanism //Dyes and Pigments. – 2018. – T. 150. – С. 97-104.

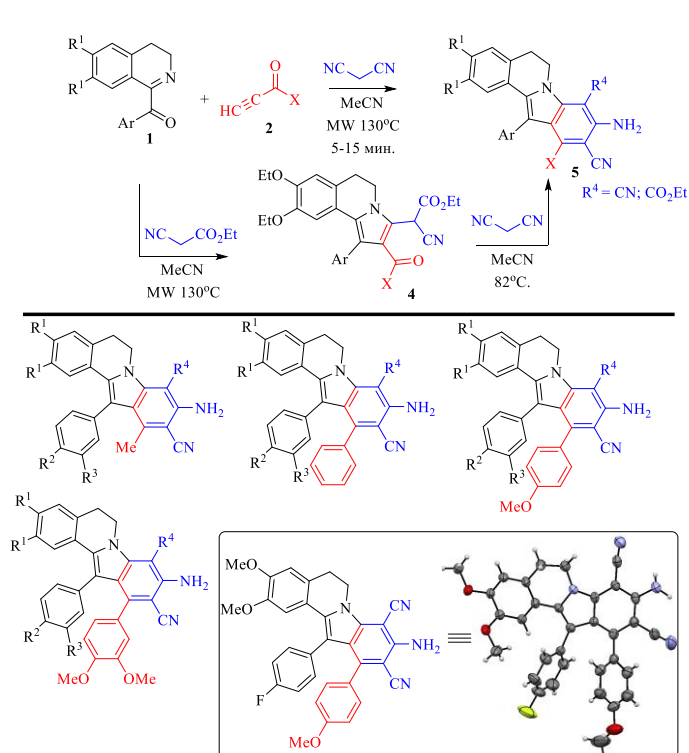
# МНОГОКОМПОНЕНТНЫЙ СИНТЕЗ 5,6-ДИГИДРОИНДОЛО[2,1-*a*]ИЗОХИНОЛИНОВ

Мифтяхова А.Р., Борисова Т.Н.

Кафедра органической химии, Российский университет дружбы народов,  
117198, Россия, г.Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6. E-mail: almira244@gmail.com

Для сборки гетероциклических каркасов всё чаще используются многокомпонентные реакции (MCR), что позволяет усовершенствовать функционализированность молекул и открыть интересные возможности для биологически значимых структур.

Недавно нами был описан трехкомпонентный синтез 5,6-дигидропирроло[2,1-*a*]изохинолинов, основанный на взаимодействии 1-ароил-3,4-дигидроизохинолинов, метилпропиолата и малононитрила [1]. Однако, замена метилпропиолата на ацетилацетилен в реакциях с динитрилом малоновой кислоты приводит к продуктам



псевдо-четырёхкомпонентного превращения – 5,6-дигидроиндоло[2,1-*a*]изохинолинам **5**. Ожидаемые пирроло[2,1-*a*]изохинолины не были выделены даже при попытке уменьшения количества добавляемого малононитрила, варьирования температурного режима и замены растворителя. Реакции проводились в абсолютном ацетонитриле, в условиях микроволнового облучения при 130°C. Чтобы подтвердить возможность протекания трансформации, через образование продукта

трехкомпонентного превращения, были осуществлены реакции с пирролоизохинолинами **4**, которые успешно взаимодействуют с малононитрилом в стандартных условиях, образуя продукты **5**, аналогичные полученным ранее.

## Список литературы:

- Miftyakhova, A. R.; Borisova, T. N.; Titov, A. A.; Sidakov, M. B.; Novikov, R. A.; Efimov, I. V.; Varlamov, A. V.; Voskressensky, L. G. *Chem. Biodivers.* **2022**, *19*, e202100584

## ЭЛЕКТРООКИСЛИТЕЛЬНОЕ РОДАНИРОВАНИЕ ГИДРОКСИ- И АЛКОКСИБЕНЗОЛОВ

Н. В. Моисеева,<sup>1</sup> А. Е. Соколов,<sup>1,2</sup> В. А. Кокорекин.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

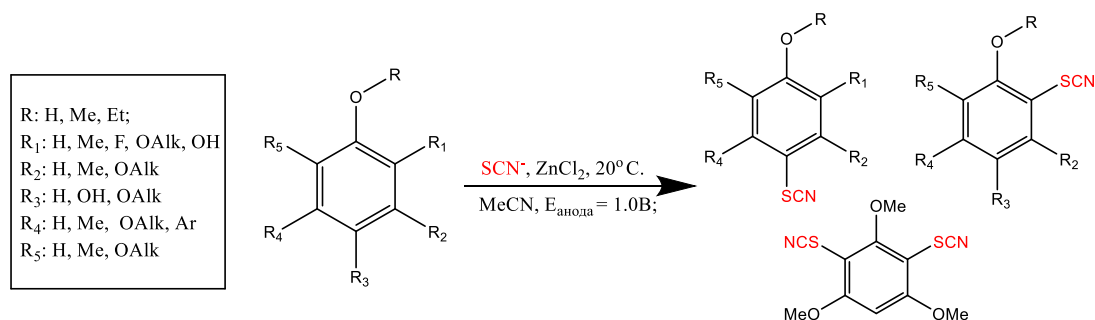
119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: [mois@ioc.ac.ru](mailto:mois@ioc.ac.ru)

<sup>2</sup>Сеченовский университет, 119991 Москва, Трубецкая ул., 8, стр. 2

Производные гидрокси- и алкоксибензолов обладают биоактивностью и входят в состав антимикробных препаратов (тетрациклины, амоксициллин, рифампицин, ванкомицин, кетоконазол). Арилроданиды обладают высоким фармакологическим потенциалом (в т.ч. противогрибковой и антибактериальной активностью). В связи с этим, представляет интерес роданирование фенолов и их производных с выходом к более перспективным соединениям.

Органический электросинтез является одним из наиболее активно развивающихся направлений современной органической химии. Он позволяет проводить синтезы в мягких условиях с использованием электрического тока вместо химических окислителей (в т.ч. соединений тяжелых металлов). В итоге снижаются экономические затраты и пагубное влияние на экологию.

В результате проведенных исследований нами разработан эффективный (выход до 95%) метод синтеза серии моно- и дироано-производных гидрокси- и алкоксибензола (в т.ч. природных соединений: тимола, эвгенола, ванилина, вератрола). Он основан на анодном окислении  $\text{SCN}^-$  в присутствии исходного арена и кислоты Льюиса ( $\text{ZnCl}_2$ ) в качестве катализатора. Важно отметить использование циклической вольтамперометрии как инструмента комплексной оценки реакционной способности исходных соединений.



В ходе проведения биоиспытаний ряд полученных роданопродуктов показал выраженную и селективную фунгистатическую и фунгицидную активность, сопоставимую с флуконазолом и амфотерицином Б. Полученные данные вносят вклад в развитие методологии электроокислительной C-H-функционализации и создают предпосылки для создания новых лекарственных препаратов и агрохимикатов.

## ТРИАЗОЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ П-АЗИД- И П-АЦЕТИЛЕНСОДЕРЖАЩИХ КАЛИКС[4]АРЕНОВ

А.А. Молоканова, А.Н. Горбунов

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

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

E-mail: [a.molokanova.1998@gmail.com](mailto:a.molokanova.1998@gmail.com)

В лаборатории макроциклических рецепторов при изучении триазолсодержащих каликсаренов были разработаны способы получения каликсареновых молекулярных трубок, а также обнаружена способность каликсареновых арилтриазолов образовывать циклометаллированные иридиевые комплексы. Однако ранее полученные триазольные производные каликсаренов содержали функциональные заместители только при фенольных гидроксильных группах, в то время как *p*-положения ароматических колец каликсаренового макроцикла модификации не подвергали.

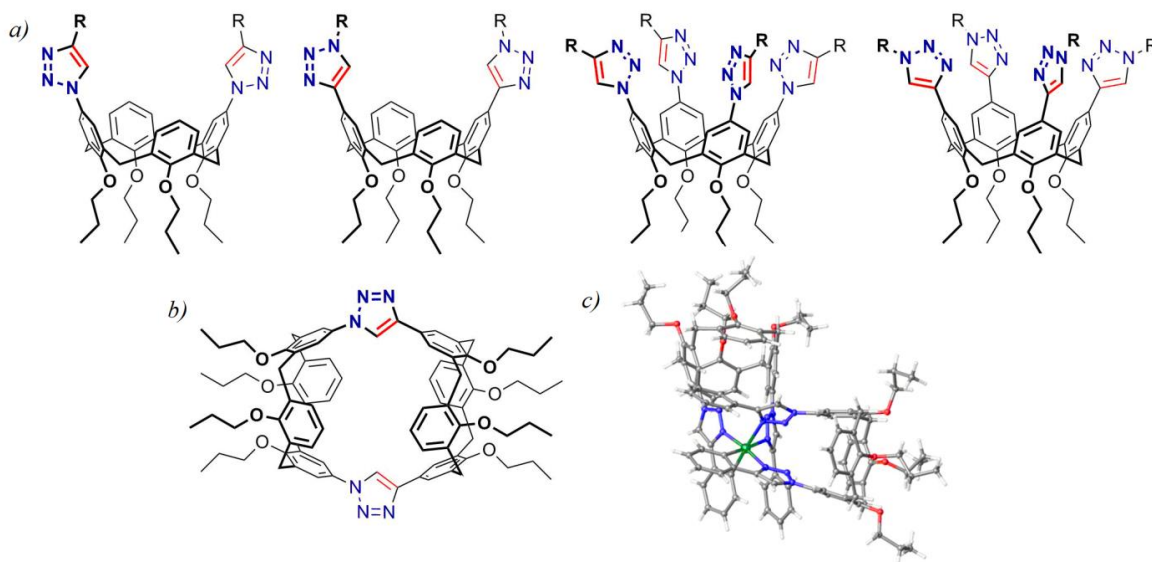


Рис. 1. *a*) Каликс[4]арены, содержащие в *p*-положении триазольные заместители; *b*) Молекулярная трубка; *c*) Структура иридиевого комплекса

В настоящей работе были синтезированы каликс[4]арены, содержащие в *p*-положениях фенольных колец две или четыре азидные или ацетиленовые группы. При взаимодействии каликсареновых (бис)азидов с (бис)ацетиленами синтезированы молекулярные трубки нового типа, в которых два каликсареновых макроцикла связаны друг с другом двумя триазольными линкерами. Арилтриазольные каликсарены были исследованы в качестве циклометаллируемых лигандов в реакциях с хлоридом иридия (III). В результате получен комплекс уникального строения, в котором один фенолтриазольный фрагмент каликсарена циклометаллирован, а второй – выполняет функцию вспомогательного лиганда.



## МЕДЬ-КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ ЕНОЛАЦЕТАТОВ

Ф. К. Монин,<sup>1</sup> А. С. Будников,<sup>1</sup> И. Б. Крылов,<sup>1</sup> А. О. Терентьев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: fedor.k.monin@gmail.com

Разработка методов окислительной функционализации является одним из основных направлений современного органического синтеза. Подобные процессы позволяют вводить целевые функциональные группы в одну стадию, увеличивая таким образом атомную эффективность и уменьшая количество отходов.

Среди реакций окислительного сочетания, широко исследованы реакции С–С сочетания, тогда как реакции С–Р сочетания остаются до сих пор мало изученными.[1] Образование связи С–Р имеет большое значение в органическом синтезе, поскольку фосфорорганические соединения являются важными промежуточными продуктами для синтеза многих биологически активных соединений и природных соединений. Среди них β-кетофосфонаты занимают особое место, поскольку широко используются в синтезе α,β-непредельных карбонильных соединений,[2] гетероциклов, хиральных β-амино- и β-гидроксифосфоновых кислот,[3] а также применяются в качестве комплексонов переходных металлов.

В настоящей работе предложен новый метод получения β-кетофосфонатов, заключающийся в окислительном сочетании енолацетатов и Н-фосфонатов в присутствии каталитических количеств соли меди (II). Преимущество предложенного подхода заключается в мягких условиях проведения реакции и доступности исходных енолацетатов, которые могут быть легко получены из различных карбонильных соединений.

### Список литературы:

1. Hore S., Singh R. P. *Org. & Biomol. Chem.*, **2022**, 20 (3), 498-537.
2. Wadsworth W. S., Emmons W. D. *J. Amer. Chem. Soc.* **1961**, 83(7), 1733-1738.
3. Chavez M. A. et al. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, 353(14-15), 2775-2794.

## АНТИБАКТЕРИАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ IN VITRO НОВЫХ НИТРОЗИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА –ДОНОРОВ ОКСИДА АЗОТА

В.А. Мумятова, Н.А. Санина, А.С. Конохова, А.А. Терентьев

ФГБУН «ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН», 142432,

Черноголовка, пр. академика Семенова, 1. E-mail: [mumyatova@icp.ac.ru](mailto:mumyatova@icp.ac.ru)

В связи с увеличением резистентности патогенных микроорганизмов к антимикробным агентам, актуальным является поиск новых соединений, обладающих антибактериальной активностью. В этой сфере большой интерес представляют экзогенные нитрозильные комплексы железа, генерирующие монооксид азота (NO). NO обладает широким спектром биологической активности, в том числе бактерицидным действием против целого ряда бактериальных штаммов, включая штаммы резистентные к антибиотикам [1-2].

Синтезирован ряд новых нитрозильных комплексов железа, отличающихся природой и положением заместителей в лигандах, относящихся к группе ароматических тиофенолилов. Для комплексов были получены значения минимальной концентрации, подавляющей рост бактериальной культуры (МПК), а также минимальные концентрации, вызывающие полную гибель бактерий (МБК). Исследована способность комплексов вызывать разрушение биопленок бактерий. В качестве экспериментальных объектов были использованы грамотрицательные бактерии *E. coli* и грамположительные бактерии *M. luteus*.

Установлено, что исследуемые соединения проявили антибактериальные свойства лишь в отношении грамположительных бактерий *M. luteus*. Ряд комплексов проявили более высокую антибактериальную активность в сравнении с действием известного антибиотика канамицина. Обнаружено, что полная гибель бактериальной культуры происходит при концентрациях комплексов, превышающих МПК в 2-8 раз. В концентрации МПК, исследуемые комплексы эффективно разрушают биопленки бактерий *M. luteus* (в диапазоне от 30% до 36%), в то время как ампициллин и канамицин в концентрации МПК, приводят к деструкции биопленок на 21% и 8% соответственно.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (государственное задание № АААА-А19-119071890015-6).

### Список литературы:

1. J. Park, J.Kima, K.Singha, D.-K. Han, H. Park, W. J.Kima, *Biomaterials*, **2013**, 34, 8766.
2. J.Pant, J. Gao , M. J. Goudie , S. P. Hopkins , J. Locklin, H. Handa, *Acta Biomater.*, **2017**, 58, 421.

## РАЗРАБОТКА ИНГИБИТОРОВ ЦИКЛИН-ЗАВИСИМЫХ КИНАЗ ДЛЯ ПЕРСОНАЛИЗИРОВАННОЙ ТЕРАПИИ МЕТАСТАТИЧЕСКОГО РАКА МОЛОЧНОЙ ЖЕЛЕЗЫ, РЕЗИСТЕНТНОГО К СУЩЕСТВУЮЩЕЙ ТЕРАПИИ

Е.Ю. Мурлатова

*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН  
119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: [ivanov@ioc.ac.ru](mailto:ivanov@ioc.ac.ru)*

Каждый год в России у 60 тысяч женщин диагностируют онкологические новообразования молочной железы, и 22 тысячи из них умирают. В последнее десятилетие появился новый класс лекарственных препаратов для терапии рака молочной железы - ингибиторы CDK4/6, но, к сожалению, у части пациентов быстро развивается резистентность к данному типу лечения. В большинстве случаев развитие резистентности связано с циклин-зависимой киназой 2 (CDK2), которая так же участвует в онкогенезе РМЖ. Использование комбинации ингибиторов CDK2 и CDK4/6 является возможной стратегией преодоления резистентности, что было показано в исследованиях на клетках MCF27 и MCF7-PR.

В поисках новых мощных ингибиторов мы воспользовались структурой РНА-793887. Поскольку РНА-793887 вызывал тяжёлую дозозависимую гепатотоксичность, которая может быть обусловлена N-N фрагментом в пиразольном цикле, мы заменили этот фрагмент на имидазол и оставили нетронутым изопропиловый участок в кольце.

С помощью вычислительного протокола на основе методов неравновесной термодинамики мы спрогнозировали относительные свободные энергии связывания новых ингибиторов по отношению к CDK2, -4 и -6. Были проведены эксперименты *in vitro* по ингибирующей активности новых соединений против CDK2, -4 и -6, а также жизнеспособности здоровых линий и линий клеток РМЖ на фоне применения ингибиторов.

Результаты расчетов показали наличие ингибирующей активности у новых ингибиторов на CDK2/4/6. Анализ жизнеспособности клеточных линий РМЖ показал, что новые соединения превосходили ингибиторы CDK4/6 во всех подтипах данного заболевания. Эксперименты *in vitro* показали, что при новом ингибиторе клетки гибнут по пути апоптоза, в то время как при ингибиторе CDK4/6 клетки просто перестают делиться. Дальнейшим этапом является проведение доклинических исследований нового ингибитора CDK2/4/6 для оценки его потенциальной роли в лечении РМЖ, резистентного к существующей терапии.

## РЕАКЦИИ ВЫСОКОЭЛЕКТРОФИЛЬНЫХ 2-R-6,8-ДИНИТРО[1,2,4]ТРИАЗОЛО[1,5-А]ПИРИДИНОВ С С-НУКЛЕОФИЛАМИ

Надыкта В.Г.<sup>1,2</sup>, Бондаренко А.К.<sup>1,2</sup>, Бастраков М.А.<sup>1</sup>, Старосотников А.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,

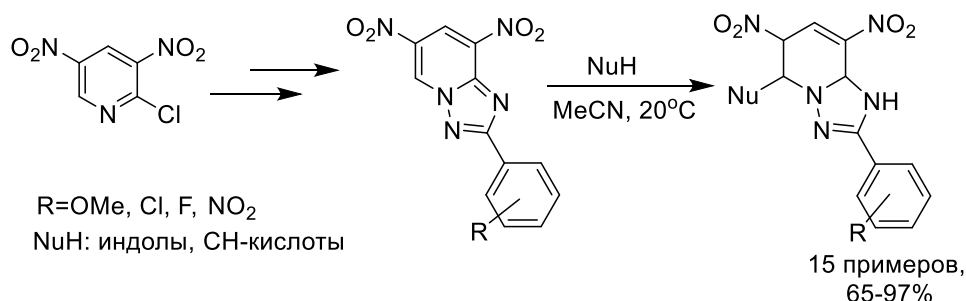
119991, Москва, Ленинский просп. 47

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,

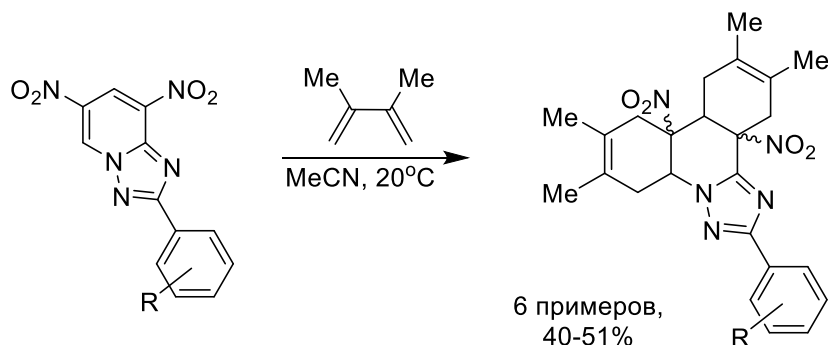
125047, Москва, Миусская площадь, д. 9. E-mail: [vnadykta25@gmail.com](mailto:vnadykta25@gmail.com)

Электрондефицитные ароматические и гетероароматические соединения вызывают интерес исследователей, благодаря наличию у них уникальной реакционной способности. Такие превращения позволяют создавать гибридные соединения, которые содержат несколько фармакофорных фрагментов в одной молекуле и представляют интерес для дизайна фармакологически ориентированных гетероциклических систем. Объектом нашего исследования в настоящей работе стали производные [1,2,4]триазоло[1,5-а]-пиридинов

Нами изучены их реакции с рядом С-нуклеофилов (СН-кислоты, индолы). Обнаружено, что триазолопиридины в мягких условиях образуют продукты присоединения.



Кроме того, [1,2,4]триазоло[1,5-а]пиридины были вовлечены нами в реакции [4+2]-циклоприсоединения с 2,3-диметилбутадиеном. Во всех случаях происходит присоединение двух молекул диена с образованием соответствующих аддуктов с хорошими выходами.



## ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Непомнящих В.В., Лебедев О.В., Голубев Е.К., Озерин А.Н.

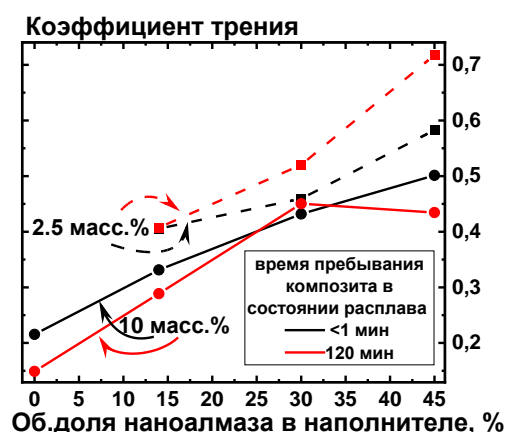
Институт синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова, РАН

117393, Москва, Профсоюзная улица, 70. E-mail: [v.nepomnyashchikh@ispm.ru](mailto:v.nepomnyashchikh@ispm.ru)

Известно, что процесс установления фазового равновесия для полимерных систем, модифицированных функциональным наполнителем, может сопровождаться изменением функциональных характеристик. Ранее было установлено, что из-за миграции наполнителя приповерхностный слой композитного материала обогащается наноразмерным наполнителем, влияя тем самым на функциональные характеристики композита.

Целью данной работы являлось выявление закономерности изменения трибологических характеристик полимерных композитов различного состава от времени их выдержки в состоянии расплава. Была показана возможность контролировать трибологические характеристики композитных материалах, изменяя тип наполнителя, а также время пребывания композита в состоянии расплава (Рис. 1).

В качестве объектов исследования использовали особый тип углеродного наполнителя – наноалмазную шихту детонационного синтеза (НАШ), полученную детонационным синтезом при детонации ТНТ, смеси RDX/ТНТ, а также тетрила, характеризующуюся различным соотношением содержания наноалмазной и графитовой фаз. Объектом сравнения выступил технический углерод (ТУ). В качестве полимерной матрицы был выбран термопластичный полипропилен (ПП).



**Рис.1.** Зависимость коэффициента трения композитов на основе ПП с различным содержанием (2.5 и 10 масс. %) углеродных наночастиц различного типа (НАШ-ТНТ, НАШ-RDX/ТНТ, НАШ-тетрил, ТУ) и временем пребывания композита в состоянии расплава от объемной доли наноалмаза в наполнителе.

## СИНТЕЗ НОВЫХ ИЗОКСАЗОЛО[4,5-*b*]ПИРИДИНОВ

В. В. Никольский<sup>1</sup>, Ю. Ю. Миронов<sup>1,2</sup>, Д. С. Наумов<sup>1,2</sup>, М. А. Чаленко<sup>2</sup>, А. М.

Старосотников<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

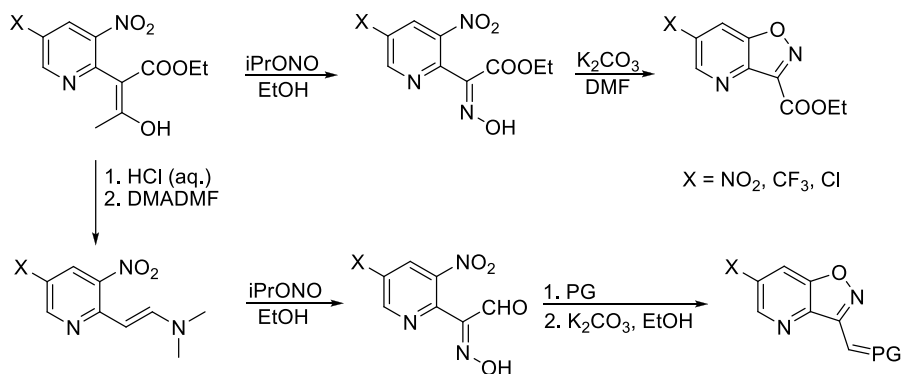
119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: nikolskiy@ioc.ac.ru

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет имени

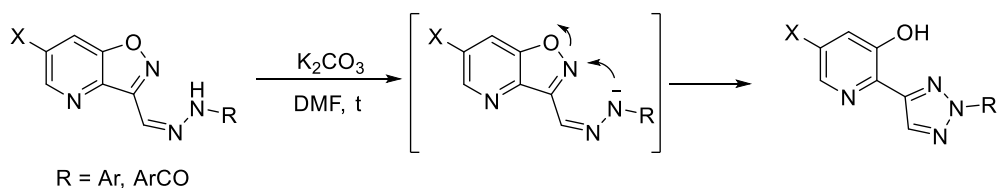
Д.И. Менделеева 125047 Москва, пл. Миусская 9.

Производные изоксазоло[4,5-*b*]пиридина обладают антибактериальной, противораковой[1] и антипролиферативной[2] активностью. Тем не менее, подходы к синтезу этой гетероциклической системы в литературе описаны весьма скудно. В настоящей работе нами предложен подход к синтезу изоксазоло[4,5-*b*]пиридинов на основе реакций внутримолекулярного нуклеофильного замещения нитрогруппы.

3-Нитропиридин-2-илацетоуксусные эфиры и 2-диметиламиновинил-3-нитропиридины легко нитрозируются с образованием соответствующих оксимов, которые под действием оснований в мягких условиях циклизируются в изоксазоло[4,5-*b*]пиридины с высокими выходами. При этом альдегидная группа должна быть предварительно защищена во избежание побочных реакций.



Изоксазоло[4,5-*b*]пиридины, содержащие гидразонную группу в положении 3, в более жестких условиях способны вступать во внутримолекулярную перегруппировку с образованием производных 2-(триазол-4-ил)пиридина.



### Список литературы:

1. Rajanarendar, E. et al. *Eur. J. Med. Chem.*, **2012**, *50*, 274.
2. Poreba, K.; Wietrzyk. *J. Adv. Clin. Exp. Med.*, **2012**, *21*, 563.

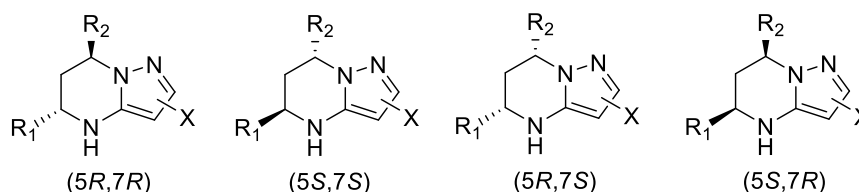
## ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПИРИМИДИНОВОГО КОЛЬЦА 5,7-ЗАМЕЩЕННЫХ ПИРАЗОЛО[1,5-а]ПИРИМИДИНОВ ДЛЯ ДИЗАЙНА БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МОЛЕКУЛ

Д. С. Новикова, В. Г. Трибулович

Санкт-Петербургский государственный технологический институт

190013 Санкт-Петербург, Московский просп. 26. E-mail: dc.novikova@gmail.com

Пиразоло[1,5-а]пиримидиновый фрагмент является одной из привилегированных структур при конструировании новых биологически активных соединений. Данный мотив проявляет интересные свойства в реакциях восстановления боргидридами: происходит селективное восстановление пиримидинового кольца, при этом не затрагивается даже присутствующие в структуре пиразольное кольцо, амидная и сложноэфирная группа [1]. Интересная ситуация возникает в случае 5,7-замещенных пиразоло[1,5-а]пиримидинов, поскольку при их восстановлении могут образоваться четыре стереоизомера. Они имеют хороший потенциал к селективной биологической активности из-за существенных различий в пространственной ориентации заместителей. При этом в литературе описано образование только энантиомерной пары *син*-изомеров.



В данной работе на примере реакции восстановления этилового эфира 5,7-диметил-пиразоло[1,5-а]пиримидин-3-карбоновой кислоты была показана принципиальная возможность образования *анти*-изомеров. Последующее варьирование растворителя и восстанавливающего агента позволило достичь образования практически равного количества *син*- и *анти*-изомеров. С помощью расчетных экспериментов была показана жесткость структуры *син*-изомеров наряду с высокой подвижностью *анти*-изомеров, что подтверждается данными NOESY. Мы полагаем, что *анти*-изомеры 5,7-замещенных тетрагидропиразоло[1,5-а]пиримидинов обладают высоким потенциалом для создания таргетных препаратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №23-13-00344.

### Список литературы:

1. Daling I.L.; Vatsadse I.A.; Shevelev S.A.; Ivachtchenko A.V. *J. Comb. Chem.* **2005**, 7, 236.

## СЕЛЕКТИВНОЕ ДЕМЕТИЛИРОВАНИЕ *n*-МЕТОКСИФЕНИЛГЛИКОЗИДОВ

Б. Л. Новосад, Л. О. Кононов

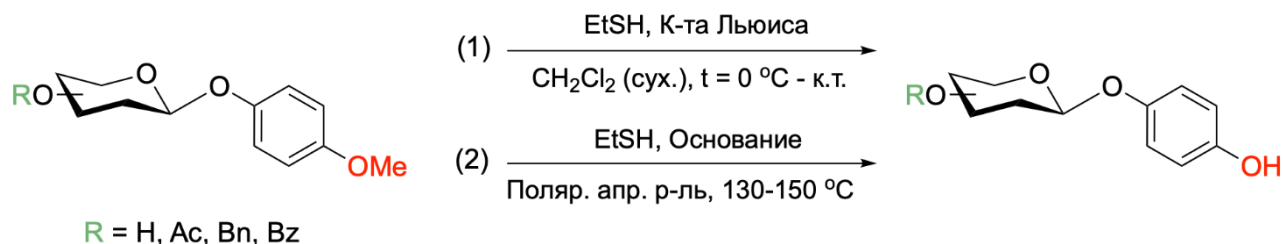
*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН*

*119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: b.novosad@ioc.ac.ru*

Ранее в лаборатории гликохимии ИОХ РАН для синтеза сложных олигосахаридов и неогликоконъюгатов был предложен подход, основанный на использовании Янус-гликозидов, обладающих отщепляемыми агликонами-(пре)спейсерами. Мы предположили, что *n*-метоксифенильный агликон, который является удобной аномерной защитной группой, может быть отнесен к классу Янус-агликонов, если в него удастся ввести функциональную группу.

Целью данной работы являлось изучение возможности хемоселективного деметилирования *n*-метоксифенилгликозидов с образованием *n*-гидроксифенилгликозидов с фенольной гидроксильной группой, которую можно затем использовать для последующей функционализации и конъюгации с полимерными носителями.

Были проведены эксперименты по деметилированию *n*-метоксифенилгликозидов в кислых условиях, с использованием жестких кислот Льюиса и этантиола в качестве нуклеофила, а также в основных условиях, где тионат-ион генерировался под действием оснований (схема 1). В субстратах варьировали защитные группы для гидроксильных групп углеводного фрагмента.



**Схема 1.** Примеры деметилирования в кислых (1) и основных (2) условиях.

Установлено, что хемоселективное деметилирование *n*-метоксифенилгликозидов действительно возможно (выходы до 78%), но в зависимости от природы защитных групп на углеводном фрагменте требуется использовать различные условия деметилирования.

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



## СИНТЕЗ НОВЫХ ФОСФОЛИРИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОПИРИМИДИНОВ

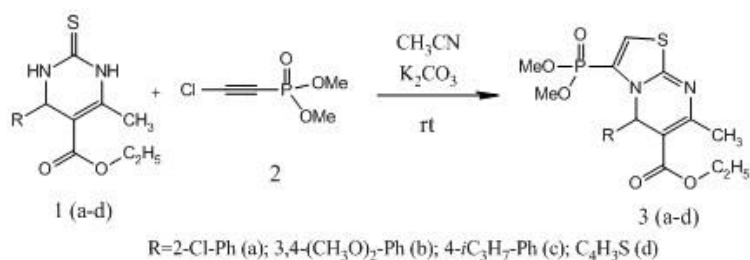
Н. Н. Носова, Д. М. Егоров, А.В. Догадина.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет). 190013 Санкт-Петербург, Московский просп. 24-26/49.

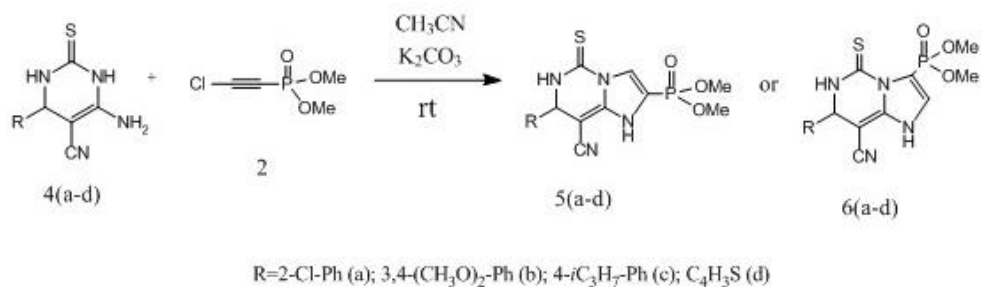
E-mail: nataliaauer2017@gmail.com

Производные дигидропиримидинов обладают широким спектром биологической активности и зарекомендовали себя как эффективные противоопухолевые, противовирусные, противомикробные препараты в медицинской практике.

Целью работы является получение новых фосфорилированных производных дигидропиримидинов. Ранее нами был синтезирован этил 3-диметоксифосфорил-7-метил-5-арил-5Н-тиазоло[3,2-а]пиримидин-6-карбоксилат. Взаимодействием диметилхлорацетиленфосфоната **2** с этил 6-метил-4-арил-2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоксилатом **1**(a-d).



В ходе дальнейших исследований был разработан метод получения ряда новых производных дигидропиримидина **4**(a-d). Неожиданно было обнаружено, что взаимодействие с диметилхлорацетиленфосфонатом **2** протекает с иной хемо- и регионаправленностью. В отличие от ранее изученной реакции в образовании конденсированной структуры участвуют исключительно атомы азота. Реакция идет в присутствии эквивалента карбоната калия в среде безводного ацетонитрила при комнатной температуре в течение 8-16 часов.



Строение полученных соединений установлено по данным ЯМР-спектроскопии на ядрах <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P.

## СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНОГО ТРИПТОЛИНИНДОЛОНА – НОВОГО ПРОТИВООПУХОЛЕВОГО ПРЕПАРАТА

Р. М. Ожиганов<sup>2,3</sup>, А. Ю. Руденко<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Химический факультет, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия*

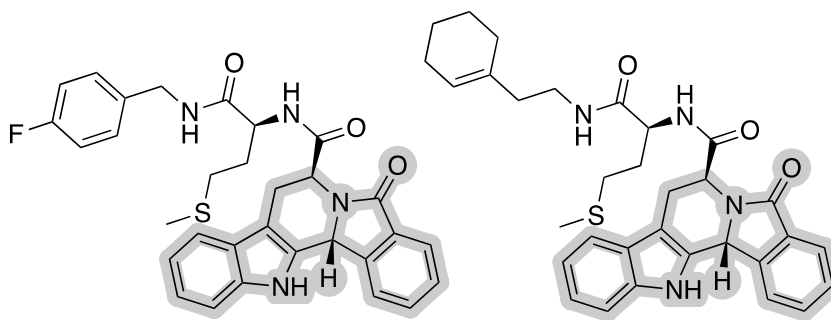
<sup>2</sup>*Факультет фундаментальной медицины, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия*

<sup>3</sup>*Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Высший химический колледж Российской академии наук, Москва, Россия*  
*lego-ratislav@yandex.ru*

В связи с большой распространённостью онкологических заболеваний поиск новых химиотерапевтических препаратов представляет большой интерес [1]. Существующие же препараты обладают рядом недостатков, поэтому ведётся поиск новых веществ, менее токсичных и более селективных.

Ранее была описана противоопухолевая активность для производных триптолининдолонов (Рис 1) [2], однако вещества для исследований были получены из природных источников. Поэтому поиск новых синтетических подходов к синтезу триптолининдолонов представляет интерес.

В ходе исследования был разработан новый подход к синтезу производных триптолининдолонов из триптофана в результате диастереоселективной реакции Пиктета-Шпенглера. Это позволило получить два производных триптолининдолонов, обладающих высокой активностью, селективно подавляющих рост раковых клеток линии LNCAP.



**Рис 1.** Производные, с описанной противоопухолевой активностью

### Список литературы:

1. Jaffee E. M. et al. *The Lancet Oncology*. **2017**, 18(11), 653-706.
2. Skvortsov D. A. et al. *Frontiers in Pharmacology*. **2021**, 2259.

## МЕХАНИСТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЯ, КАТАЛИЗИРУЕМОЙ Pt<sub>2</sub>dba<sub>3</sub>

Е. Э. Ондар, Ю. В. Бурыкина, А. Ю. Костюкович, В. П. Анаников

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

*119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: evg\_ondar@ioc.ac.ru*

Гидросилилирование алкинов и алкенов - это метод синтеза органofункциональных силанов и силиконов, широко применяемых в промышленности. Хотя разработка катализаторов на основе недорогих металлов продолжается, в промышленности все еще используются платиновые системы.

Структура катализатора Карстеда (Pt<sub>2</sub>dvtms<sub>3</sub>) вдохновила создание многих стабильных и каталитически активных платиновых комплексов. Трис(дибензилиденацетон)диплатина(0) (Pt<sub>2</sub>dba<sub>3</sub>) имеет схожую структуру, и широко используется как источник платины для создания различных катализаторов и функциональных материалов. Pt<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> это твердое темно-фиолетовое вещество, стабильное на воздухе, получаемое из доступных реагентов. Насколько нам известно, нет работ, в которых Pt<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> использовался в качестве катализатора в реакции гидросилилирования.

В данной работе мы исследовали каталитическую активность Pt<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> в реакции гидросилилирования алкенов и алкинов. Проведены эксперименты для изучения механизма и эволюции катализатора в ходе реакции. В результате предположен динамический тип каталитической системы Pt<sub>2</sub>dba<sub>3</sub>.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта 22-73-10109.

**САМОСБОРКА НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА НА ГРАНИЦЕ ЖИДКОСТЬ-  
ЖИДКОСТЬ КАК ПЛАТФОРМА ДЛЯ МЕТОДА ГИГАНТСКОГО  
КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ**

А. А. Павлова, Е. А. Смирнов, Малеева К.А.

*Университет ИТМО. 191002 Санкт-Петербург, ул. Ломоносова 9.*

*E-mail: arinapavlova29@mail.ru*

Пленки и покрытия из наночастиц являются ключевыми компонентами многих новых технологий благодаря их электрическим и оптическим свойствам. Для создания упорядоченных пленок наночастиц используют мягкие интерфейсы, такие как границы раздела жидкость-жидкость. С момента открытия Йогевом и Эфримой металлических гибких пленок в их работе в 1988 г.[1] было предпринято множество попыток улучшить процедуру синтеза и исследовать свойства таких пленок [2, 3, 4].

В этой работе мы представляем простой подход к самосборке наночастиц (НЧ) золота без функционализации НЧ или использования ковалентных линкернов. Самосборка происходит за счет молекул тетрагидрафульвалена (ТТФ) в органической фазе (дихлорэтаноле) при контакте с цитратными НЧ, синтезированными по методу Френса [6], при сильном перемешивании в эмульсии, что приводит к образованию непрерывной блестящей пленки золота [5]. Полученные сборки НЧ золота могут самовосстанавливаться после процесса повторного диспергирования.

Коллоидные растворы наночастиц были охарактеризованы с помощью спектроскопии в видимой области и динамического светорассеяния. Оба метода показали, что наночастицы имеют средний диаметр от 14 до 58 нм, при этом стабильны, так как дзета-потенциал не превышал -25-30 мВ.

Далее такие пленки упорядоченных наночастиц предлагается использовать в рамановской спектроскопии для усиления слабого сигнала рассеяния. Перенос плотноупакованных пленок осуществляли с помощью метода Drain-to-Deposit [7] и аквапринта на твердые подложки (кремний, пластик, ИТО и т.д.). При этом морфология полученных подложек была исследована методом сканирующей электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии.

Усиливающие свойства подложек исследовали с помощью красителя родамин 6Ж, добавление которого приводит к появлению характерных пиков усиленного рамановского рассеяния. Расчёт коэффициентов усиления (КУ) по линиям  $1508\text{ см}^{-1}$  и  $1360\text{ см}^{-1}$  даёт  $\sim 10^3$  для наночастиц диаметром 17 нм и  $\sim 10^4$  для больших наночастиц (44 нм).

Работа выполнена в рамках гранта Российского научного фонда (№22-73-00206).

## СИНТЕЗ ТИОМОЧЕВИННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НА ОСНОВЕ 3-АМИНОПИРИДИН-2(1H)-ОНА

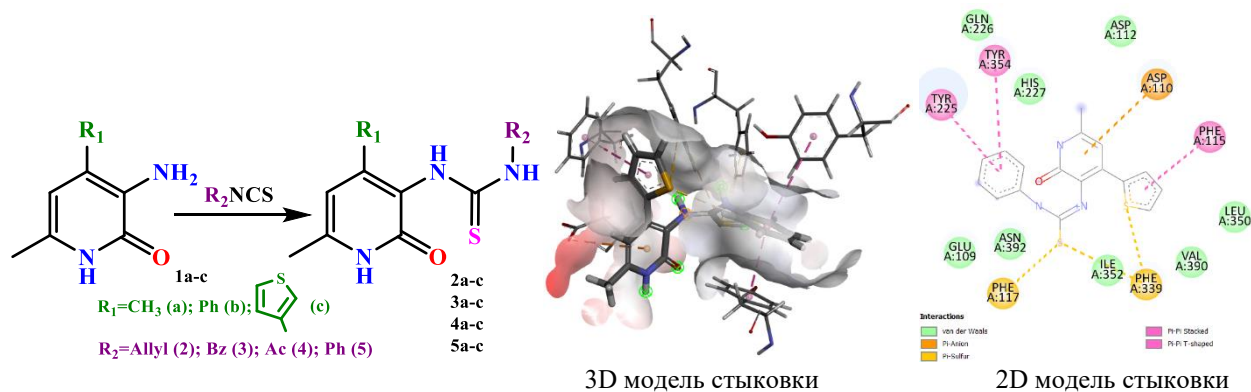
И. В. Паламарчук, И. В. Кулаков

Институт органической химии ТюмГУ

625003 Тюмень, Переконская. 15а. E-mail: i.v.palamarchuk@utmn.ru

В связи с актуальностью борьбы с туберкулезом, новыми видами вирусных заболеваний интерес специалистов к поиску противoinфекционных средств в ряду соединений, содержащих тиомочевинный каркас все более возрастает вследствие их широкого спектра антибактериальных свойств [1].

С целью получения новых биологически активных веществ на основе синтезированных нами ранее 3-аминопиридин-2(1H)-она нами была осуществлена их химическая модификация с некоторыми изотиоционатами до соответствующих производных тиомочевин по методике описанной в литературе [2].



3D модель стыковки

2D модель стыковки

Рисунок 1. Комплекс между 5с и рецептором 3W37

Для оценки предполагаемой антибактериальной активности полученные производные **2-5a-c** были протестированы с помощью метода молекулярного докинга. Все соединения продемонстрировали высокую аффинность связывания с выбранными белками-рецепторами (рис.1).

Таким образом, полученные соединения **2-5a-c** представляют огромный интерес для дальнейшего исследования их возможной антибактериальной активности, что, несомненно, внесет вклад в изучении взаимосвязи «структура-активность».

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (№ 22-23-01015, <https://rscf.ru/project/22-23-01015/>).

### Список литературы:

1. Limbau, C., B. Chifiriuc, M.C., Missir A.V., Chiruta I.C., Bleotu, C. *Molecules.*, **2008**, *13*, 567.
2. Kulakov, I.V.; Nikitina, O.S.; Fisyuk, A.S.; et.al. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2014**, *50*, 670.

## ОЗОН-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ (ОЗКО) АЛКАНОВ НА ОКСИДАХ МЕТАЛЛОВ НАНЕСЕННЫХ НА $Al_2O_3$

И.В. Парамошин<sup>1</sup>, Д.А.Бокарев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Высший химический колледж РАН (РХТУ им Д.И. Менделеева)

<sup>2</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Одним из методов интенсификации процессов окисления в настоящее время является использование озона. Добавление озона в реакционную смесь позволяет проводить процесс окисления даже таких устойчивых соединений как ароматические углеводороды, алканы и др., при температурах  $\leq 100^\circ C$ , что существенно ниже, чем температура протекания процесса классического каталитического окисления ( $150-200^\circ C$ ) [1]. Одной из ключевых стадий ОЗКО является разложение озона. Это связано с тем, что при разложении  $O_3$  образуется активный атомарный кислород, возникновение которого приводит к иницированию процесса окисления при низкой температуре. При этом активность катализатора в процессе ОЗКО часто связывают с его активностью в разложении озона.

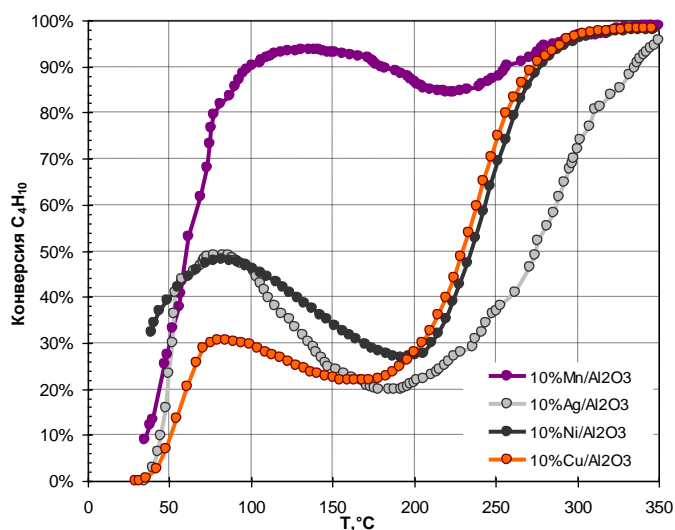


Рис. 1 Температурная зависимость конверсии бутана в процессе ОЗКО в присутствии различных катализаторов

Цель данной работы заключалась в изучении взаимосвязи между активностью различных каталитических систем в процессах разложения озона и ОЗКО алканов на примере  $C_4H_{10}$ . Эксперименты проводили в реакторе проточного типа в интервале температур  $30-350^\circ C$ . В качестве объектов

исследования были выбраны различные оксиды металлов нанесенные на  $\gamma-Al_2O_3$ . Было показано, что каталитические системы, менее активные в процессе разложения озона (10% Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) могут демонстрировать высокую эффективность в процессе ОЗКО алканов при температурах  $\leq 100^\circ C$ . Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (грант № 23-13-00214)

### Список литературы:

1. Heck R.M., Farrauto J.R., Gulati S.T. (2009) Catalytic Air Pollution Control. Wiley, New Jersey

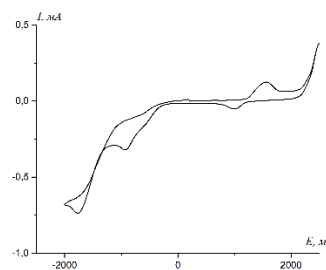
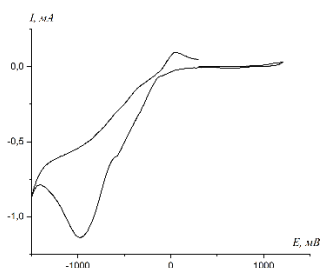
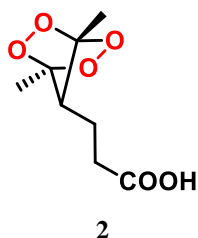
## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МОСТИКОВОГО 1,2,4,5-ТЕТРАОКСАНА В ВОДНОЙ СРЕДЕ И В СРЕДЕ АЦЕТОНИТРИЛА НА ЗОЛОТОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Поляков М.В., Веденяпина М.Д.

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

*119991 Москва, Ленинский проспект 47. E-mail: [MVPolyak@ioc.ac.ru](mailto:MVPolyak@ioc.ac.ru)*

Исследование редокс-свойств пероксидов необходимо в оценке их потенциальной биологической активности, в частности определение потенциалов восстановления, так как этот параметр напрямую связан с эффективностью пероксид-содержащих препаратов. Метод циклической вольтамперометрии является одним из основных для оценки редокс-свойств.



Нами был изучен мостиковый 1,2,4,5-тетраоксан **1** на гладком золотом электроде в водной и ацетонитрильной среде. На золоте редокс-процессы проявляются более четко, чем на других металлических электрокатализаторах, например, платине. Во многих предыдущих работах, выполненных в нашей лаборатории, также использовалось золото в качестве рабочего электрода для определения редокс-свойств пероксидов в различных средах. Было установлено, что в ацетонитрильной и водной средах процессы электровосстановления и электроокисления отличаются: для восстановления субстрата **1** в водной среде требуется 4 электрона, в то время как в среде ацетонитрила необходимо 2; окисление в водной среде выражено очень слабо, в ацетонитриле, напротив, окислительный процесс выражен значительно.

В работе приведены результаты исследований по изучению электрохимических свойств соединения **1** на золотом гладком электроде в ацетонитрильной и водной средах.

## ВЛИЯНИЕ ОБРАТНОГО АЛЬФА-ЭФФЕКТА НА СТАБИЛЬНОСТЬ ЦИКЛИЧЕСКИХ ПЕРОКСИКАТИОНОВ

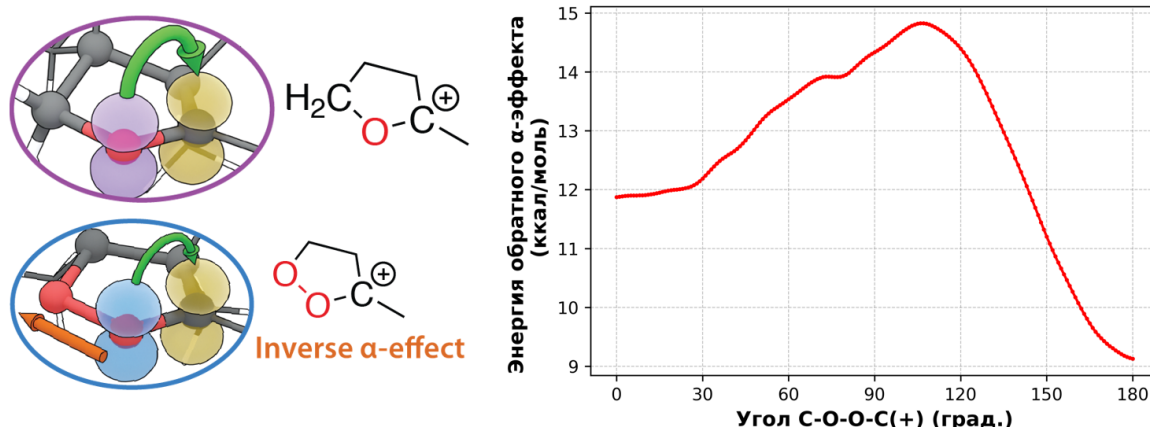
Проломов И.В.<sup>1</sup>, Кривошапов Н.В.<sup>2</sup>, Медведев М.Г.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Российский химико-технологический институт им. Д.И. Менделеева, [ilyavpro@gmail.com](mailto:ilyavpro@gmail.com)

<sup>2</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

На данный момент известно множество циклических органических пероксидов, обладающих ценными биологическими свойствами: противомаларийной, противораковой или противогрибковой активностью. Понимание механизмов и факторов, контролирующих их сборку, позволит проводить их направленный синтез, поэтому в нашей работе изучается одно из важных стереоэлектронных явлений, необходимое для синтеза новых пероксидов – обратный  $\alpha$ -эффект (снижение донорной способности неподеленной пары гетероатома X, непосредственно связанной с электронодефицитным гетероатомом Y).

Как было показано в [1] циклические пероксикатионы более дестабилизированы обратным  $\alpha$ -эффектом, чем их линейные аналоги. Одним из способов определения величины дестабилизации является расчет энергии изодесмической реакции.



В данной работе показано, что величина обратного  $\alpha$ -эффекта зависит от величины торсионного угла C-O-O-C<sup>+</sup>, что объясняет большую стабильность линейных катионов по сравнению с малыми циклами, так как последние вынужденно имеют *цис*-конфигурацию данного угла. Предсказательная способность предложенной модели продемонстрирована на примере реакции пероксидирования ацетона. Кинетическая предпочтительность термодинамически менее выгодного продукта – трипероксида ацетона – объясняется возможностью образования в ПС транс-конфигурации O-O связи.

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

### Список литературы:

1. Juaristi, E.; dos Passos Gomes, G.; Terent'ev, A. O.; Notario, R.; Alabugin, I. V. *J. Amer. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 10799.



## СИНТЕЗ НОВЫХ N-АЛКИЛИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИЕНОВЫХ АНТИБИОТИКОВ

А. А. Процько, О. А. Омельчук, А.Н. Тевяшова

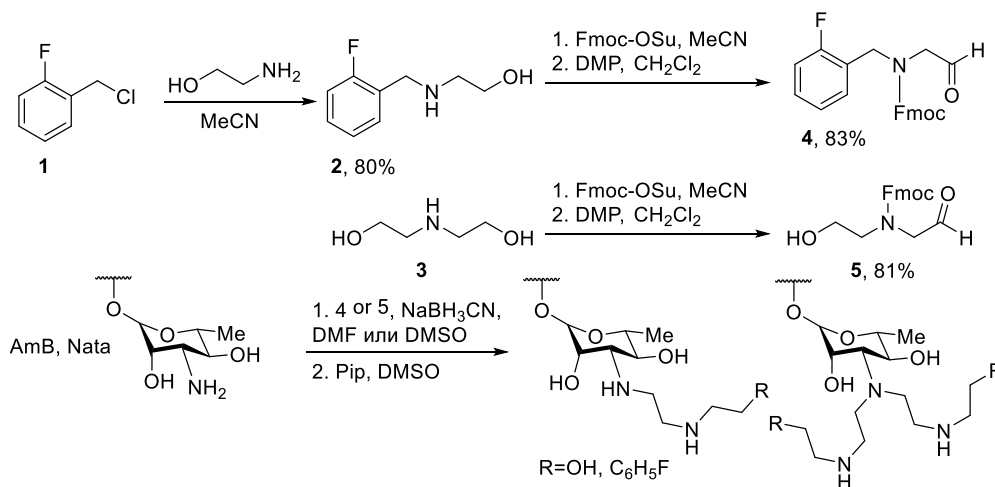
*Научно-исследовательский институт по изысканию новых антибиотиков имени Г.Ф.*

*Гаузе*

*119021 Москва, Б. Пироговская, 11с1. 47. E-mail: anyapost2012@yandex.ru*

Полиеновые антибиотики (амфотерицин В (AmB), натамицин (Nata) и нистатин) характеризуются широким спектром противогрибковой активности и крайне низкой вероятностью развития резистентности микроорганизмов к их действию. Однако, они обладают рядом недостатков, таких как низкая растворимость в воде и высокая токсичность при системном применении. Химическая модификация природных полиенов является одним из способов улучшения их свойств.

Ранее было показано, что введение алкильных фрагментов в микозаминовый фрагмент молекулы полиена приводит к увеличению активности и снижению токсичности [1]. Для синтеза новых N-алкилированных производных амфотерицина В и натамицина были получены альдегиды **4** и **5** из коммерчески доступных этаноламина, *o*-фторбензилхлорида и диэтанолamina. Действием 9-флуоренилметоксикарбонилуксисукцинимидом (Fmoc-OSu) были защищены аминогруппы *o*-фторбензиламиноэтанола и диэтанолamina, затем окисление было проведено с помощью периодина Десса-Мартина (DMP). Восстановительное аминирование проводилось с использованием цианборгидрида натрия; варьирование условий реакции (соотношения реагентов, природы растворителя) позволяет получить моно-N-алкилированные и бис-N-алкилированные производные амфотерицина В и натамицина.



### Список литературы:

1. Paquet, V.; Carreira, E. M. *Org. Lett.* **2006**, 8 (9), 1807–1809.

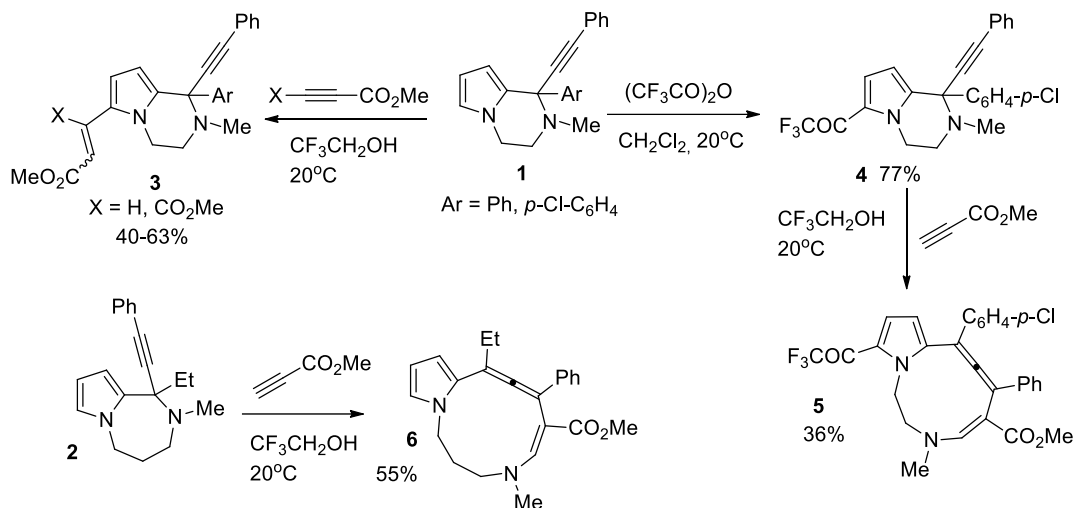
## РЕАКЦИИ 1-ФЕНИЛЭТИНИЛЗАМЕЩЕННЫХ ДИАЗАГЕТЕРОЦИКЛОВ С АЛКИНАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ СЛОЖНОЭФИРНЫЙ ФРАГМЕНТ

Распертов П. В., Титов А. А., Варламов А. В.

*Российский университет дружбы народов (РУДН)*

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

[3,3]-Сигматропные перегруппировки широко применяются в органическом синтезе для построения гетероциклических соединений. Нами эта перегруппировка была использована для построения бензазечинов, содержащих алленовый фрагмент, из 1-этинилзамещенных тетрагидроизохинолинов и активированных алкинов в  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$  [1].



Продолжая исследование тандемных реакций, мы осуществили взаимодействие пирроло[1,2-*a*]пиазинов **1** и пирроло[1,2-*a*][1,4]дизаепина **2** с электронодефицитными алкинами. Под действием АДКЭ и метилпропиолата происходит винилирование  $\alpha$ -положения пиррольного кольца с образованием продуктов **3** в виде смеси *Z,E*-изомеров различного состава.  $\alpha$ -Трифторацелированный пирролопиазин под действием метилпропиолата в трифторэтаноле образует пирролодизаецин **5** с алленовым фрагментом. Превращение пирролодизаепина **2** под действием метилпропиолата в трифторэтаноле приводит к образованию пирроланнелированного алленсодержащего диазаундецена **6**.

### Список литературы:

- Voskressensky, L. G., Titov, A. A., Dzhankaziev, M. S., Borisova, T. N., Kobzev, M. S., Dorovatovskii, P. V., Khrustalev V. N., Aksenov A. V., Varlamov, A. V. *New J. Chem.*, **2017**, *41*, 1902-1904.

## ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРИДА 1,3-ДИМЕТИЛ-2-ХЛОР-1*H*-БЕНЗИМИДАЗОЛ-3-ИЯ ИЗ БЕНЗИМИДАЗОЛА

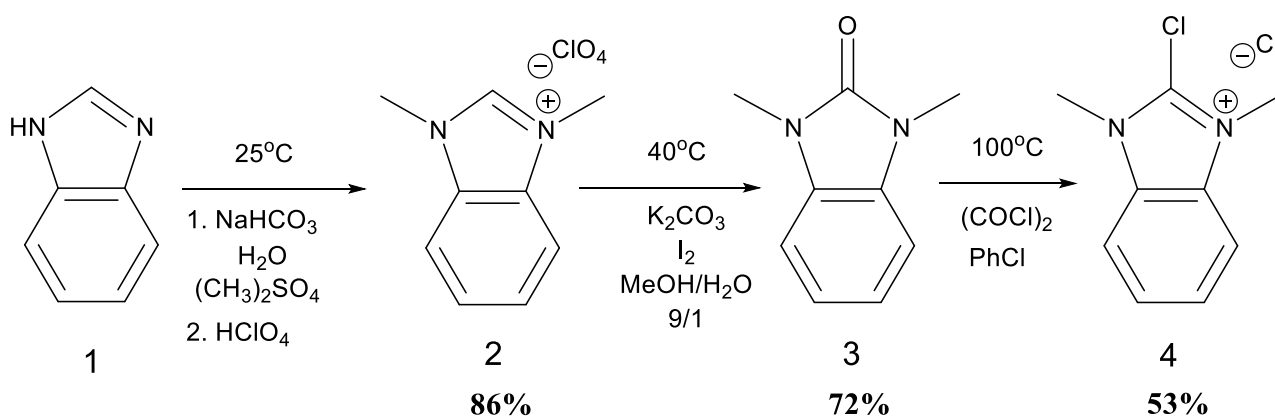
М. А. Романюк, Л. О. Кононов

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

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

Гликооксазолины являются высокореакционными донорными субстратами в реакциях гликозилирования. Ранее их получали в несколько стадий из полностью ацетилированного *N*-ацетилглюкозамина и других аминоксахаров.

Недавно был открыт более простой способ их получения в водных условиях в одну стадию с использованием 1,3-диметил-2-хлоримидазолия хлорида (DMC) и родственных реагентов, которые могут непосредственно превращать олигосахарид с 2-ацетамидосахаром на восстанавливающем конце в соответствующий оксазолин. Одним из таких реагентов является хлорид 1,3-диметил-2-хлор-1*H*-бензимидазол-3-ия (CDMBI). Ранее известный многостадийный синтез CDMBI стартовал из *o*-фенилендиамин требовал 144 ч (общий выход на все стадии 29%. Нами был разработан более простой способ получения CDMBI, исходя из бензимидазола (**1**).



Бензимидазол (**1**) алкилировали диметилсульфатом и переводили в соль хлорной кислоты, затем продукт (**2**) окисляли иодом в водном метаноле, получая кето-группу во втором положении. Полученный 1,3-диметилбензимидазолидин-2-он (**3**) хлорировали с помощью оксалилхлорида, получая целевой хлорид 1,3-диметил-2-хлор-1*H*-бензимидазол-3-ия (**4**, CDMBI). Главной особенностью нашего подхода было использование автоклава на третьей стадии, что существенно сократило расход реагентов и время реакции с 3–4 дней (без автоклава) до 10 ч. Таким образом наш способ получения CDMBI требует 31 ч и приводит к целевому продукту с общим выходом 33% на все стадии.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАРБАМИДА С ТРИОКСИДОМ СЕРЫ И СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

Д.П. Ростова, А.В. Здерева, А.А. Дегтярев, А.В. Тришина

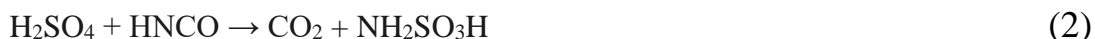
ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет»

392000, Тамбовская область, г.Тамбов, ул.Советская, 106. E-mail:

*rostova.dariya@yandex.ru*

Истинный механизм сульфирования карбамида олеумом полностью не определен. Исследований по данному процессу достаточно мало, крупные из них проведены лишь в первой половине прошлого века.

Нами был предложен следующий механизм превращений (в упрощенном виде), приводящий к образованию сульфаминовой кислоты:



Для оптимизации геометрии и термодинамических поправок был использован метод теории функционала плотности (DFT) с гибридным, пространственно-разделенным функционалом  $\omega\text{B97x}$ , хорошо зарекомендовавшим себя в реакциях превращения сульфосодержащих ионов. Электронная энергия оценивалась на уровне DLPNO-CCSD(T)/CBS.

Константа скорости образования продукта рассчитывалась через уравнение Эйринга с поправкой для жидкофазного процесса.

При значении энергии Гиббса реакции меньше  $-20$  кДж/моль реакция считалась необратимой и константа скорости обратной реакции не рассчитывалась, кинетические характеристики реакций приведены в табл. 1.

Таблица 1. Константы скорости приведенных реакций при  $60^\circ\text{C}$ .

№ реакции	1.	2.	3.	4.
Константа скорости прямой реакции	$1.5 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^{-3}$	83	$5.5 \cdot 10^8$
Константа скорости обратной реакции	-	-	$6.08 \cdot 10^6$	-

Таким образом, при сульфировании карбамида олеумом может осуществляться как механизм (2), так и (3)-(4).

## КОМПЛЕКСЫ КРЕМНИЯ(IV) С ТЕТРА- И ПЕНТАПИРРОЛЬНЫМИ ПОРФИРАЗИНОИДАМИ

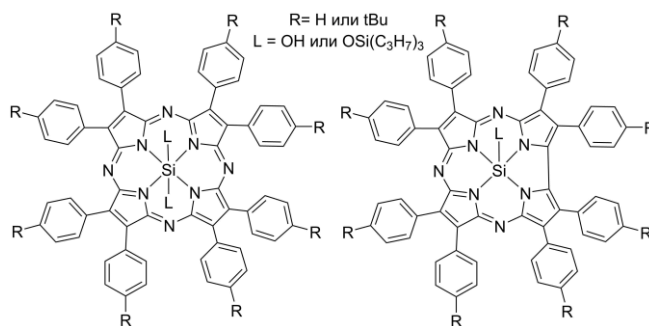
Е.Д. Рычихина

*Ивановский государственный химико-технологический университет*

*153000 Иваново, Шереметевский просп. 7. E-mail: katyarychikhina@gmail.com*

За последние годы интерес к  $\text{Si}^{\text{IV}}$  комплексам фталоцианинов и их аналогов значительно возрос. Это обусловлено сравнительно простой процедурой их получения, а также способностью кремния координировать один или два аксиальных лиганда, модификация которых позволяет регулировать растворимость, фотохимические и фотофизические свойства этих соединений для их применения в фотомедицине, органической фотовольтаике, фотокатализе, полупроводниковых приборах и др. [1].

В данной работе методом темплатной тетрамеризации соответствующих иминоимидов были получены  $\text{Si}^{\text{IV}}$  комплексы с октаарил-замещенными порфиразинами  $((\text{HO})_2\text{SiPzAr}_8)$ ,  $\text{Ar}=\text{Ph}$  или  $^t\text{BuPh}$ . В случае  $\text{SiPzPh}_8$  в качестве побочного продукта образуется необычный



комплекс, содержащий макроцикл с пятью дифенилпиррольными звеньями. Обработка  $(\text{HO})_2\text{SiPzAr}_8$  трипропилхлорсиланом в присутствии Mg в пиридине приводит к замещению аксиальных лигандов  $((\text{Pr}_3\text{SiO})_2\text{SiPzAr}_8)$  с последующим сжатием макроцикла и образованием соответствующих корролазиновых комплексов  $(\text{Pr}_3\text{SiO})\text{SiCzAr}_8$ . Полученные соединения были охарактеризованы спектральными и электрохимическими методами анализа. Показано, что добавление кислоты ( $\text{CF}_3\text{COOH}$ ) способствует превращению  $\text{Pz} \rightarrow \text{Cz}$ . В присутствии  $\text{CF}_3\text{COOH}$  в  $(\text{Pr}_3\text{SiO})_2\text{SiPzAr}_8$  протонируется только один мезо-атом азота ( $\text{pK}_{\text{s}1} = -0,45$  для  $\text{Ar}=\text{Ph}$ ;  $\text{pK}_{\text{s}1} = 0,68$  для  $\text{Ar}=\text{}^t\text{BuPh}$ ), а для  $(\text{Pr}_3\text{SiO})\text{SiCzPh}_8$  наблюдаются две последовательные стадии протонирования ( $\text{pK}_{\text{s}1} = 0,93$ ,  $\text{pK}_{\text{s}2} = 0,45$ ). Комплексы  $\text{Si}^{\text{IV}}$  всех типов слабо флуоресцируют ( $\Phi_{\text{F}} < 0,07$ ). Порфиразиновые комплексы и их пентапиррольный аналог обладают низкой способностью генерировать синглетный кислород ( $\Phi_{\Delta} < 0,15$ ), тогда как производное корролазина  $(\text{Pr}_3\text{SiO})\text{SiCzPh}_8$  является очень эффективным фотосенсибилизатором ( $\Phi_{\Delta} = 0,76$ ).

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

### Список литературы:

1. Mitra K., Hartman M.C.T. *Org. Biomol. Chem.* **2021**, *19*, 1168

# СОЗДАНИЕ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ С ПОМОЩЬЮ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КРЕМНИЕВЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МАТЕРИАЛОВ

А. А. Рябов<sup>1,2</sup>, Е. А. Саверина<sup>1</sup>, А. Н. Верещагин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

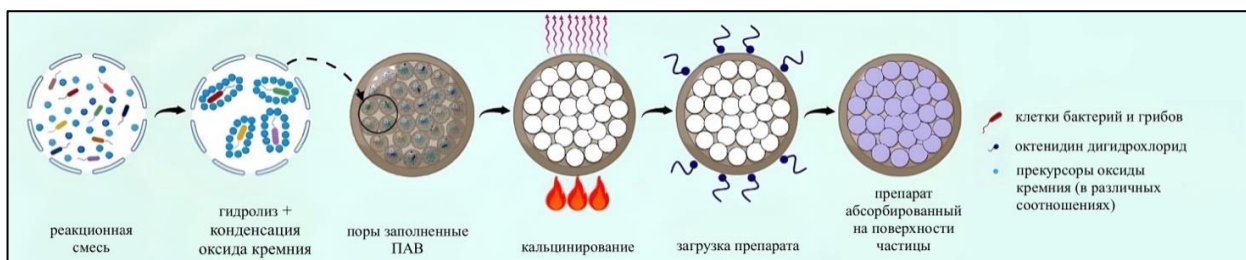
119991 Москва, Ленинский просп. 47.

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

125047 Москва, Миусская площадь 9.

E-mail: [aryabov@ioc.ac.ru](mailto:aryabov@ioc.ac.ru)

Пандемия SARS-CoV-2 (COVID 19), возникшая в 2020 году, сильно увеличила спрос на антисептические вещества, что в будущем может негативно сказаться на их эффективности. Уже сейчас в научных исследованиях все чаще появляются тревожные сообщения о новых штаммах микроорганизмов, которые не поддаются традиционным методам лечения [1]. В связи с этим, очень актуальна разработка новых подходов, позволяющих не только эффективно бороться с отдельными клетками микроорганизмов, но и длительно препятствовать формированию биопленок.



**Рисунок 1.** Стадии получения антибактериального материала.

В этом исследовании были разработаны антибактериальные материалы на основе силановых прекурсоров и октенидина дигидрохлорида, которые могут предотвращать развитие биопленок в течение продолжительного времени. Для этого была синтезирована серия золь-гель материалов, с применением микробных компонентов в качестве шаблонов. Выжигание органической составляющей при различных температурах позволило получить пористые материалы с варьируемой морфологией поверхности. Исследование процессов сорбции/десорбции антисептика в разработанную матрицу показало, что лучшие образцы демонстрируют постепенное высвобождение вещества с небольшой потерей концентрации даже после 10 разведений (525 часов эксперимента).

## Список литературы:

1. Murray C. J. L. *et al. The Lancet.* **2022**, 399, 10325, 629-655.

## **КАТОД В ЭЛЕКТРОЛИЗЕРЕ: ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ**

Ш. К.Сабитов

*ФГБОУ ВО «КГЭУ»*

*420066, г. Казань, ул. Красносельская, 51. E-mail: larrypoistone@gmail.com*

Электролиз является процессом, в котором происходит разложение воды на кислород и водород в присутствии электрического тока. Катод играет важную роль в этом процессе, так как на нем происходит редукция водородных ионов, образуя молекулы водорода. Традиционно в качестве катода в электролизере используется платина, но высокая стоимость этого металла делает процесс электролиза недоступным для многих промышленных приложений. В последние годы исследователи ищут альтернативные материалы для катода в электролизере, которые могут заменить платину и снизить стоимость процесса. Одним из таких материалов является нержавеющая сталь.

Например, исследование, проведенное в 2019 году, показало, что покрытие нержавеющей стали никелем и молибденом повысило эффективность катода в электролизе воды в щелочной среде. Однако, использование покрытий также имеет свои недостатки. Покрытие может быстро изнашиваться или отслаиваться от основного материала, что может привести к коррозии и снижению производительности электролизера.

Кроме того, добавление покрытий может увеличить стоимость производства электролизера. Выбор материала для катода в электролизере является компромиссом между эффективностью, долговечностью и стоимостью производства.

Однако, благодаря постоянному развитию технологий и исследований в этой области, мы можем ожидать появления новых материалов и технологий, которые смогут повысить эффективность и снизить стоимость производства электролизеров. Некоторые исследования показали, что путем оптимизации процессов покрытия нержавеющей стали никелем, молибденом и кобальтом можно достичь высокой эффективности катода в электролизе воды. В частности, была проведена оптимизация покрытия нержавеющей стали сочетанием никеля, молибдена и кобальта, что позволило достичь высокой электрокаталитической активности катода в щелочной водной среде.

Таким образом, выбор материала катода в электролизере должен основываться на многих факторах, включая экономическую выгоду, электрокаталитическую активность и долговечность материала. Дальнейшие исследования в этой области могут привести к разработке новых материалов и процессов, которые могут улучшить производительность и экономическую эффективность электролизеров в будущем.

## СТАННАТЫ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ ИЗОПРОПАНОЛА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ СРЕДЕ

А.Р. Саварец, Н.В. Мащенко, А. Е. Коклин, Т. В. Богдан, В. И. Богдан

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

*119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: alekesander.savaretz@yandex.ru*

Превращение изопропанола на твердых основных катализаторах является многостадийным процессом, который включает в себя реакции дегидрирования, дегидратации, альдольно-кетоновой конденсации и гидрирования продуктов конденсации.

В данной работе в качестве катализаторов изучили станнаты щелочноземельных металлов ( $M = Mg, Ca, Ba$ ). Катализаторы приготовили прокаливанием при 450 и 750 °С  $M\text{Sn}(\text{OH})_6$ , полученных соосаждением водных растворов солей соответствующего нитрата ЩЗМ и  $\text{SnCl}_4$  щелочью. Катализаторы охарактеризованы методами РФА, ДТА-ТГА-ДТ, БЭТ, СЭМ. Эксперименты проводили в сверхкритических условиях в проточном реакторе при температуре 400 °С и давлении 75 атм. Количественный анализ продуктов реакции проводили методом ГЖХ, идентификацию продуктов – ГХ-МС.

Показано, что основными реакциями в системе являются дегидрирование изопропанола и альдольно-кетоновая конденсация образующегося ацетона. Удельная конверсия (значение конверсии отнесенное к площади поверхности катализатора) в реакциях дегидрирования, альдольной конденсации и гидридного переноса увеличивается в ряду  $Mg\text{SnO}_3 < Ca\text{SnO}_3 < Ba\text{SnO}_3$ . Полученные данные коррелируют с общими представлениями об основности активных центров в рамках сравнения кислотно-основных свойств пары ЩЗМ–кислород, а также демонстрируют важность подбора кислотно-основных свойств пары А–В ( $\text{ABO}_3$ ) в реакции дегидратации. В ходе экспериментов катализаторы теряют активность вследствие восстановления образующимся *in situ* водородом до олова. Введение в исходную смесь ацетона позволяет устранить проблему дезактивации станнатов ЩЗМ за счет вовлечения в реакции альдольной конденсации ацетона и восстановления продуктов конденсации через гидридный перенос, что вероятно связано с более низкой энергией активации данных процессов.



## АЛКИЛИРОВАНИЕ $\alpha$ -(ТРИФТОРМЕТИЛ)СТИРОЛОВ ПРИ ПОМОЩИ ПЕРФТОРАРИЛСУЛЬФОНОВ В УСЛОВИЯХ ФОТОКАТАЛИЗА

А. Г. Савченко,<sup>a,b</sup> М. О. Зубков,<sup>a</sup> А. Д. Дильман<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

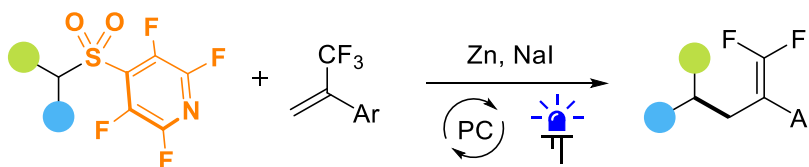
119991 Москва, Ленинский просп. 47.

<sup>b</sup>Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет

119991 Москва, Ленинские горы 1-3. E-mail: lucioohs@yandex.ru

Фотокатализ с каждым годом предлагает все больше способов генерации свободных радикалов. Среди множества предшественников радикалов производные серы занимают особое место, в том числе благодаря легкости их синтеза исходя из различных классов органических соединений [1]. Так, недавно мы показали, что акцепторные сульфиды, содержащие тетрафторпиридиновый фрагмент, способны восстанавливаться в условиях фоторедокс-катализа с образованием алкильных радикалов [2].

Для расширения круга возможных перехватчиков генерируемых радикалов мы исследовали свойства более акцепторных аналогов данных сульфидов – соответствующих сульфонов. Это позволило значительно снизить их восстановительный потенциал и ввести их в реакцию с  $\alpha$ -(трифторметил)стиролами [3]. В ходе работы получена серия сульфонов и разработан метод их активации. Реакция протекает при облучении синим светом в присутствии органического фотокатализатора 3DPA2FBN и металлического цинка в качестве стехиометрического восстановителя.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 23-43-00026.

### Список литературы:

1. Gao, J.; Feng, J.; Du, D. *Chem. Asian J.*, **2020**, *15*, 3637–3659.
2. Panferova, L.I.; Zubkov, M. O.; Kokorekin, V. A.; Levin, V. V.; Dilman, A. D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 2849-2854.
3. Wei, Z.; Lou, Z.; Ni, C.; Zhang, W.; Hu, J. *Chem. Comm.*, **2022**, *58*, 10024–10027.

## КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ 4,5-БИС(ДИФЕНИЛФОСФАНИЛ)-2Н-1,2,3-ТРИАЗОЛОВ ДЛЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСШИХ ОЛЕФИНОВ C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>

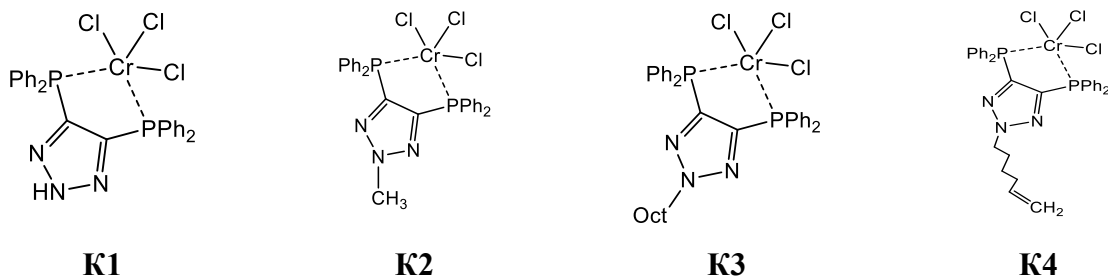
А. А. Сенин, К. Б. Полянский, А. М. Шелоумов, В. В. Афанасьев, Т. М. Юмашева

ООО «Объединенный центр исследований и разработок»

119333 Москва, Ленинский просп. 55/1 стр. 2. E-mail: [SeninAA@rdc.rosneft.ru](mailto:SeninAA@rdc.rosneft.ru)

Высшие олефины, главным образом линейные альфа-олефины, являются ценным многоцелевым сырьем, имеющим различные области применения. В отличие от существующих высокоселективных процессов олигомеризации (ди-, три- и тетрамеризации) этилена селективные процессы получения индивидуальных альфа-олефинов с высокой молекулярной массой в настоящее время не разработаны. В этой связи разработка металлокомплексных каталитических систем для проведения процесса олигомеризации этилена с целью получения фракций высших олефинов C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> представляется актуальной задачей.

В данной работе были синтезированы металлокомплексные соединения хрома на основе 4,5-бис(дифенилфосфанил)-2Н-1,2,3-триазолов (рисунок 1).



**Рис. 1.** Металлокомплексные соединения хрома

Полученные комплексы были испытаны в процессе олигомеризации этилена в составе каталитических систем, включающих алкилалюмоксан, триалкилалюминий в качестве активаторов при температуре от 40 до 95 °С и давлении от 20 до 40 бар в циклических алифатических и ароматических растворителях.

Производительность процесса олигомеризации этилена с использованием каталитических систем на основе комплексов **K1-K4** варьируются от 5 до 51 кг/Г<sub>Cr</sub>·час в зависимости от условий проведения синтеза. Для всех исследуемых систем основной фракцией олефинов является фракция C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> (от 40 до 47 % масс.).

Таким образом, показана возможность получения каталитической системы процесса олигомеризации этилена, которая обеспечивает высокое содержание целевых фракций в продуктах реакции.

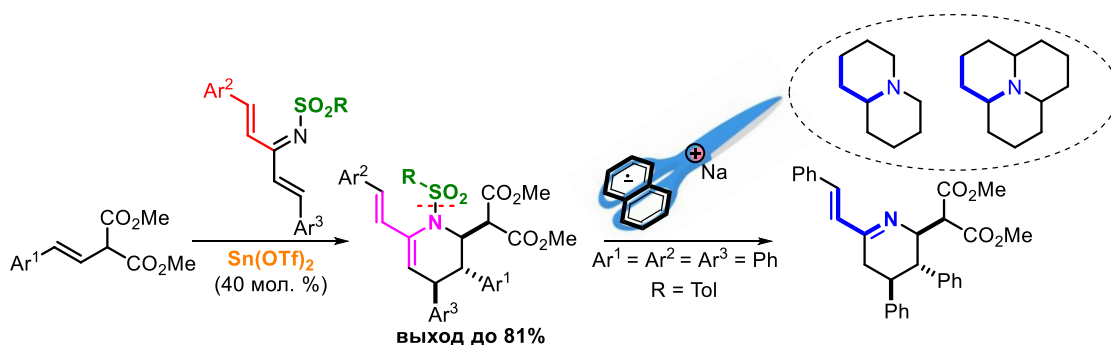
## ФОРМАЛЬНОЕ (4+2)-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ КРОСС-СОПРЯЖЕННЫХ АЗАТРИЕНОВ И СТИРИЛМАЛОНАТОВ

П. Г. Сергеев, Р. А. Новиков, Ю. В. Томилов

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Хинолизининовые производные широко распространены в природе и проявляют фармакологическую активность, поэтому они продолжают привлекать все большее внимание исследователей, что побуждает к поиску новых методов синтеза данных типов соединений. Недавно мы представили полезный метод диастереоселективного конструирования 1,2,3,4-тетрагидропиридинов из стирилмалонатов и конформационно нежестких 1-азатриенов, вступающих в формальное (4+2)-циклоприсоединение в присутствии кислот Льюиса [1]. Для расширения перспектив синтетического применения открытой ранее реакции и перехода к хинолизининовым предшественникам было предложено модифицировать субстрат таким образом, чтобы создать возможность достраивания второго кольца.



Были изучены катализируемые трифлатом олова (II) реакции формального (4+2)-циклоприсоединения между стирилмалонатами и кросс-сопряженными *N*-арилсульфонил-азатриенами. Реакция протекает с хорошими выходами и позволяет получать соответствующие винилтетрагидропиридины в виде единственных *транс,транс*-диастереомеров. Для несимметрично замещенных азатриенов изучена региоселективность реакции. Найдены оптимальные условия детоцилирования для получения нового типа высокофункционализированных азадиенов [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №19-73-10210.

### Список литературы:

1. Sergeev, P. G.; Novikov, R. A.; Tomilov, Y. V. *Adv. Synth. Catal.* **2021**, *363*, 5292.
2. Sergeev, P. G.; Novikov, R. A.; Tomilov, Y. V. *Molecules* **2023**, *28*, 88.

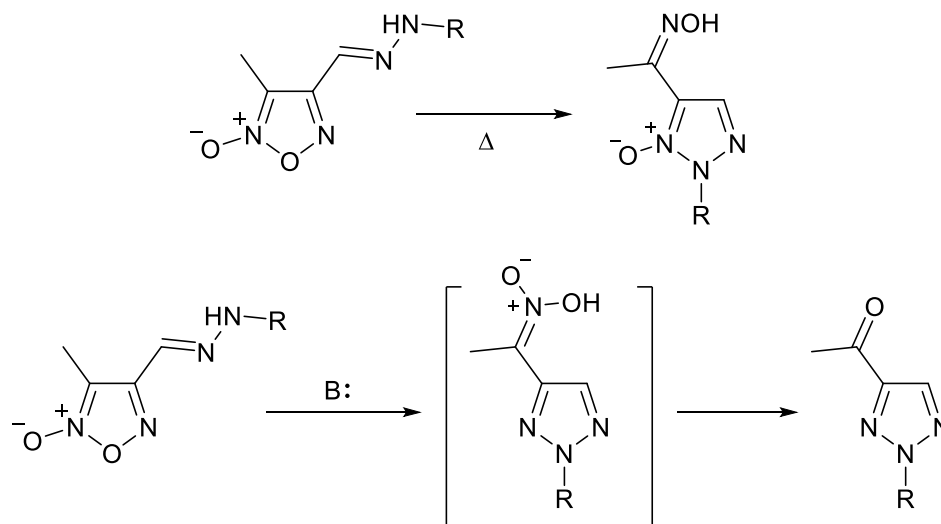
## АЗОЛ-АЗОЛЬНАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФУРОКСАНОВ

В. А. Середа, Л. Л. Ферштат

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Азол-азольные перегруппировки протекают в различных гетероциклических системах, содержащих трехатомный заместитель с терминальным нуклеофильным фрагментом, и могут быть использованы как атом-экономичный синтетический путь для получения различных видов гетероциклов. В нашей работе изучена азол-азольная перегруппировка в ряду фуроксановых субстратов: изучена как термически, так и основно-индуцированная перегруппировка. Проведен поиск оснований, её индуцирующих, и оптимизация условий реакции. При помощи этих превращений получено несколько производных 2H-1,2,3-триазола.



B = NaOH (aq.), DBU, DABCO, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MeONa, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CsF, NaHMDS

R = Ar, Bn

Выделенные производные 1,2,3-триазолов охарактеризованы методами <sup>1</sup>H- и <sup>13</sup>C-ЯМР-спектроскопии, структура 5-ацетил-2-фенил-2H-1,2,3-триазола подтверждена методом РСА.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 19-73-20074-П.

### Список литературы:

1. Makhova N.N., Ovchinnikov I. V., Kulikov A.S., Molotov S.I., Baryshnikova E.L. *Pure Appl. Chem.* **2004**, 76, 9, 1691–1703.

## МАГНИТОАКТИВНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ, СОСТОЯЩИХ ИЗ ОКСО- ЦЕНТРИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ Fe(III)

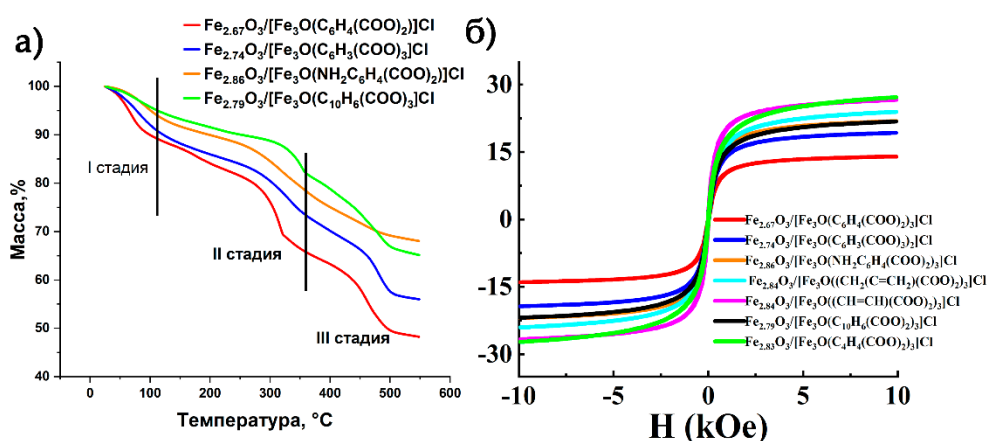
В. Л. Сидоров<sup>1,2</sup>, Р. К. Баймуратова<sup>2</sup>, Д. В. Корчагин<sup>2</sup>, А. В. Иванов<sup>2</sup>, Г. И.

Джардималиева<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

<sup>2</sup>Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН E-mail: [bobik\\_132@mail.ru](mailto:bobik_132@mail.ru)

Одно из перспективных применений магнитоактивных композитов - адсорбция и сепарация загрязняющих веществ. Композитные материалы, состоящие из наночастиц магнитных металлов с металл-органическими каркасами (MOF) обладают выраженной синергетикой функциональных свойств. В данной работе был развит одностадийный способ получения композитов  $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3@MOF$ , где MOF представляли собой изоретикулярно-расширенную серию координационных полимеров типа MIL-88/MIL-101. Содержание магнетита варьировалось от 1,9 до 58,5 масс.%. Композитам свойственны S-образные изотермы адсорбции с петлей гистерезиса, свидетельствующей о полимолекулярной адсорбции и мезопористой структуре. В ходе ТГА композиты разлагались минимум в три стадии, декарбоксилирование происходило выше 250-300 °C (рис.1.a). Коэрцитивная сила варьировалась от 25 до 30 Oe при комнатной температуре (рис.1б.).



**Рис.1.** Кривые ТГА (а) и намагничивания (б) для  $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3@MOF$ .

Дальнейшие исследования будут направлены на изучение фотокаталитической активности полученных композитов.

Авторы выражают благодарность инж. Куркиной Е.А., Гусевой Г.В. за помощь в проведении и интерпретации результатов. Работа выполнена по теме государственных заданий № гос. регистрации АААА-А19-119041090087-4 и АААА-А19-119101590029-0.

## СИНТЕЗ РЯДА 6-(2-ОКСО-2-АРИЛЭТИЛИДЕН)ПИРРОЛО[3,4- с]ПИРИДИН-3-ОНОВ IMDAV РЕАКЦИЕЙ

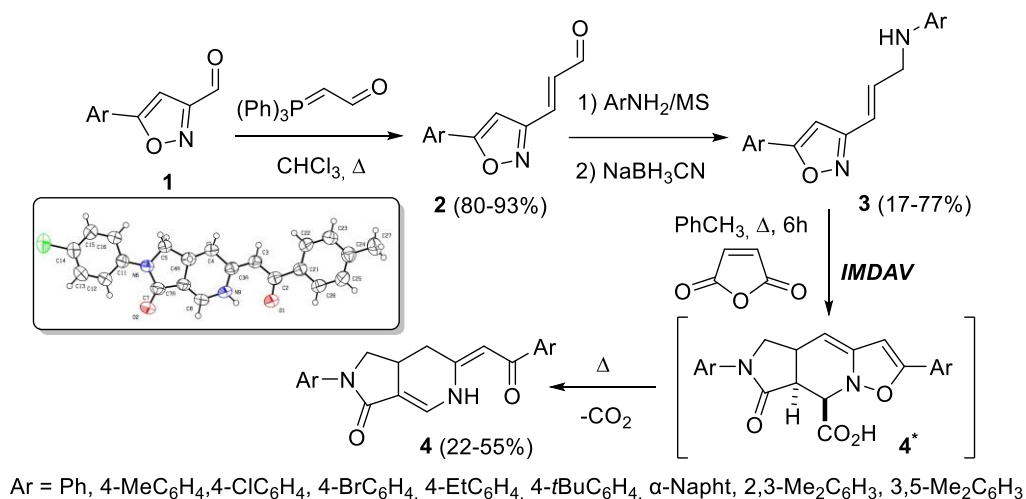
Д. Н. Симакова, В. П. Зайцев, Ф. И. Зубков

Российский университет дружбы народов

117198 г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6, email: zaytsev-vp@rudn.ru

Гетероциклические соединения, имеющие в своей основе пирроло[3,4-с]пиридиновый каркас, являются малоизученными и перспективным классом органических соединений в плане разнообразия биологической активности [1].

Для синтеза обсуждаемых в работе 6-(2-оксо-2-арилэтилиден)пирроло[3,4-с]пиридин-3-онов **4** был использован оригинальный *IMDAV* подход (от англ. *Intra Molecular Diels-Alder reaction of Vinylaren*), основанный на тандемной реакции ацилирования/[4+2]-циклоприсоединения малеинового ангидрида и его производных с (*E*)-*N*-(3-(изоксазол-3-ил)аллил)анилинами **3**, полученными на основе изоксазолилальдегидов типа **1** [2].



Реакция протекает с образованием промежуточных изоксазоло[2,3-*a*]пирроло[3,4-*d*]пиридин-8-карбоновых кислот **4\*** с последующим декарбоксилированием и раскрытием изоксазольного фрагмента. При этом, в случае *tert*-бутилфенильного заместителя в изоксазольном фрагменте выделен промежуточный продукт ацилирования малеиновым ангидридом, что подтверждает предложенную последовательность.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-43-10024).

### Список литературы:

1. I. Bell, R. Bednar, H. Corcora, et al. *Bioorg. & Med. Chem. L.* **2009**, *19*, 4740.
2. N. Bumagin, A. Kletskov, S. Petkevich, et al. *Tetrahedron.* **2018**, *74*, 3578.

## ВЛИЯНИЕ ФАЗЫ ХРОМИТА ЖЕЛЕЗА НА АКТИВНОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ Fe-Cr КАТАЛИЗАТОРОВ В ОКИСЛИТЕЛЬНОМ ДЕГИДРИРОВАНИИ ЭТАНА В ЭТИЛЕН

*Смирнов А.В., Мишанин И.И., Богдан Т.В., Богдан В.И.*

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

*119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: smiav9@yandex.ru*

Окислительное дегидрирование этана (ОДЭ) с использованием в качестве окислителя CO<sub>2</sub> является эффективным способом получения этилена, а также альтернативой промышленным процессам крекинга и прямого дегидрирования. За несколько десятилетий изучения ОДЭ удалось значительно приблизиться к его промышленной реализации. В качестве катализаторов ОДЭ с использованием CO<sub>2</sub> наиболее часто рассматривают системы на основе оксидов переходных металлов.

Катализаторы на основе Cr и Fe эффективны в окислительном дегидрировании алканов и, благодаря своей доступности, являются перспективными для использования в промышленности. Ранее нами показано, что оксидный катализатор Fe-Cr, нанесенный на углеродный носитель Сибунит®, при 700 °С обеспечивает селективность по этилену свыше 80% при конверсии этана порядка 20% [1-3]. Такая активность катализатора достигнута при составе катализатора: 5 масс.% Fe и 5 масс.% Cr. Установлено, что благодаря восстановительным свойствам углеродной подложки, данная каталитическая система способна к *in situ* регенерации в потоке CO<sub>2</sub> [1]. Таким образом, железо-хромовые системы, нанесенные на углеродный носитель, являются перспективными для использования в промышленности.

Сочетанием методов РФА, РФЭС, магнитометрии и ПЭМ в работах [2, 3] было подтверждено образование в железо-хромовых системах кристаллической фазы хромита железа FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (структурного типа шпинели), которая, как мы полагаем, обеспечивает высокую активность железо-хромовых катализаторов в ОДЭ и селективность по этилену.

Настоящая работа посвящена исследованию ОДЭ на железо-хромовых оксидных катализаторах при разных соотношениях железа и хрома. Заранее заданное массовое соотношение железа и хрома в составе катализаторов позволяет определить оптимальный состав, обеспечивающий высокий выход целевого продукта - этилена.

### Список литературы:

1. I. I. Mishanin, V. I. Bogdan, V.I., *Mendeleev Commun.* **2020**, 30, 359-361.
2. I. I. Mishanin, T.V. Bogdan, A. E. Koklin, V. I. Bogdan, *Chem. Engineer. J.* **2022**, 446(3), 137184.
3. I. I. Mishanin, T.V. Bogdan, A. V. Smirnov, et al. *Mendeleev Commun.* **2023**, 33 (..)

## **АДСОРБЦИЯ КРАСИТЕЛЯ НА КРЕМНИЙОКСИУГЛЕРОДНОМ АДСОРБЕНТЕ**

Д. Н. Смирнова<sup>1</sup>, Н. Н. Смирнов<sup>2</sup>, И. С. Гришин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук (ИХР РАН)*

*153045 Иваново, ул. Академическая, д. 1.*

<sup>2</sup>*ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»*

*153000 Иваново, пр. Шереметевский, 7. E-mail: [dasha.nicolaevna@mail.ru](mailto:dasha.nicolaevna@mail.ru)*

Органические красители как яркие представители таких загрязнителей широко используются в различных областях промышленности, таких как текстильная, кожевенная, пищевая, целлюлозно-бумажная, фармацевтическая и т.д. Поэтому исследования процессов извлечения красителей имеет большое прикладное значения. Тем более что эти соединения в воде, даже в низких концентрациях, могут быть токсичными и вредными для здоровья человека.

Кремнийоксиуглеродный адсорбент синтезирован методом механохимической активации активированного угля БАУ с белой сажей и по золь-гель технологии осаждением метасиликата натрия и тетраэтоксисилана на поверхности угля с последующей сушкой и прокаливанием образцов для удаления растворителя. Для исследования морфологии частиц адсорбента применен метод сканирующей электронной микроскопии, по данным которой судили о характере взаимодействия активированного угля с метасиликатом натрия и тетраэтоксисилоном. С использованием полученного композита в качестве адсорбента были проведены исследования эффективности извлечения анилинового красителя бриллиантового зеленого из водных растворов. Установлено, что образец, полученный механоактивацией угля с белой сажей, обладает высокой сорбционной емкостью и характеризуется более высокой скоростью адсорбции.

Практическая часть работы выполнена в рамках плана работ лаборатории синтеза, исследований и испытания каталитических и адсорбционных систем для процессов переработки углеводородного сырья (созданной при поддержке Минобрнауки РФ на 2012-2022) тема № FZZW-2020-0010). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).



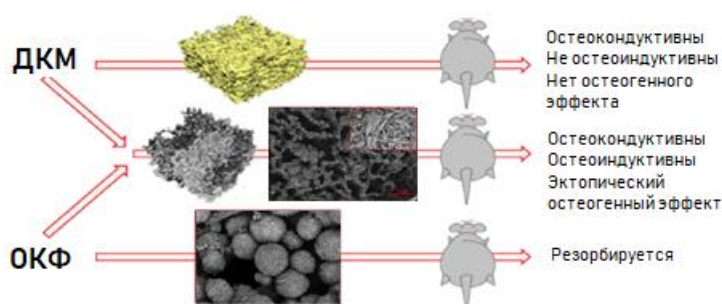
## КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ДЕМИНЕРАЛИЗОВАННОГО КОСТНОГО МАТРИКСА С РАВНОМЕРНЫМ ПОКРЫТИЕМ ОКТАКАЛЬЦИЕВЫМ ФОСФАТОМ

П. В. Смирнова, И. В. Смирнов, А. Ю. Тетерина, С. М. Баринов, В. С. Комлев

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, 119334 Россия, Москва, Ленинский проспект, 49

E-mail: smirnova-imet@mail.ru

Получение костных имплантатов с высоким потенциалом остеоинтеграции, способных обеспечивать полную и эффективную регенерацию костной ткани, остается актуальным и нерешенным вопросом. В представленной работе предлагается подход к разработке композиционного биомиметического костного материала для реконструктивной хирургии путем осаждения (реминерализации) на поверхность высокочистого, деминерализованного костного коллагенового матрикса кальций-фосфатных слоев. [1].



**Рис. 3.** Схема и микроструктура деминерализованного костного матрикса с покрытием на основе октакальциевого фосфата

Был разработан метод осаждения октакальциевого фосфата на деминерализованные костные матриксы с равномерным покрытием как по поверхности, так и по всему объему образцов. Проанализировано влияние условий получения на структуру и свойства полученных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 22-73-00215 «Биоинспирированные минерал-полимерные материалы для направленной регенерации костной ткани»).

### Список литературы:

1. Fadeeva, I. S., Teterina, A. Y., Minaychev, V. V., Senotov, A. S., Smirnov, I. V., Fadeev, R. S., Komlev, V. S. *Biomimetics* **2023**, 8(1), 91.

## СОВМЕСТНЫЙ ВЭЖХ АНАЛИЗ ДОКСОРУБИЦИНА И ВОРИНОСТАТА, ИНКАПСУЛИРОВАННЫХ В ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ

М.Б. Сокол, И. А. Гуляев, М.Р. Моллаева, М. А. Клименко, Н.Г. Яббаров, М.В. Чиркина,  
Е.Д. Никольская

*Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН  
119334 Москва, ул. Косыгина, 4. E-mail: mariyabsokol@gmail.com*

Объектами настоящего исследования являются наночастицы на основе сополимера молочной и гликолевой кислот (ПЛГА), нагруженные противоопухолевым препаратом доксорубицином (DOX-NP) и ингибитором гистондеацетилаз вориностатом (SAHA-NP). Данная система доставки лекарственных веществ была разработана для терапии рака молочной железы. Инкапсуляция препаратов в матрицу ПЛГА улучшает профиль их безопасности и позволяет преодолеть множественную лекарственную устойчивость. В настоящем исследовании мы разработали метод высокоэффективной жидкостной хроматографии для одновременного количественного определения инкапсулированных доксорубицина и вориностата. С целью оптимизации методики использовали планы Бокса-Бенкена. Далее проводили валидацию разработанной методики и определяли стабильность наночастиц после стерилизующей обработки  $\gamma$ -облучением.

Разделение проводили на колонке Nucleodur C-18 Gravity (250 мм  $\times$  4.6 мм  $\times$  5 мкм). Образцы готовили путем осаждения матрицы ПЛГА диметилсульфоксидом. Были проанализированы три независимые переменные для определения наиболее оптимальных условий: концентрация метанола (0-20%), pH (2.5-4.5) и скорость потока подвижной фазы (0.8-1.2 мл/мин). Мы оценили вклад этих переменных в разрешение пиков и время удерживания последнего пика аналита, используя планы Бокса-Бенкена. Далее мы одновременно оптимизировали все зависимые переменные и установили их наиболее оптимальные значения с помощью функции желательности.

Оптимизированный метод был точным и линейным в диапазоне 4.2–52.0 мкг/мл для обоих препаратов ( $R^2 = 0.9999$  для вориностата и  $R^2 = 0.9988$  для доксорубицина).  $\gamma$ -облучение в дозе 25 кГр привело к деградации DOX-NP менее чем на 95%, при этом количество примесей SAHA-NP составило 88%.

Таким образом, разработанный метод подходит для одновременного анализа DOX-NP и SAHA-NP, в том числе для анализа примесей.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 22-25-00293, <https://rscf.ru/project/22-25-00293/>.

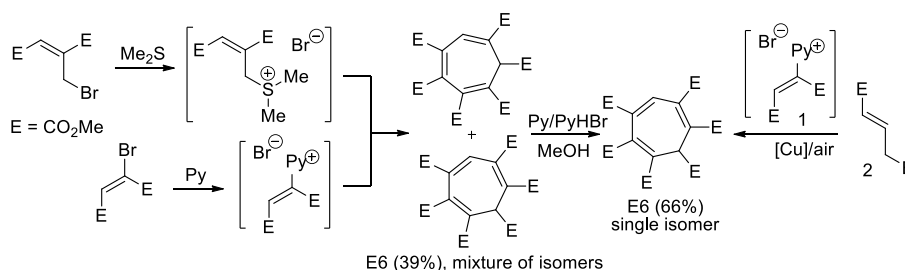
## СИНТЕЗ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ 1,2,3,4,5,6-ГЕКСА(МЕТОКСИКАРБОНИЛ)ЦИКЛОГЕПТАТРИЕНА

А. Д. Соколова, М. К. Ильющенко, Р. Ф. Саликов, А. Ю. Белый

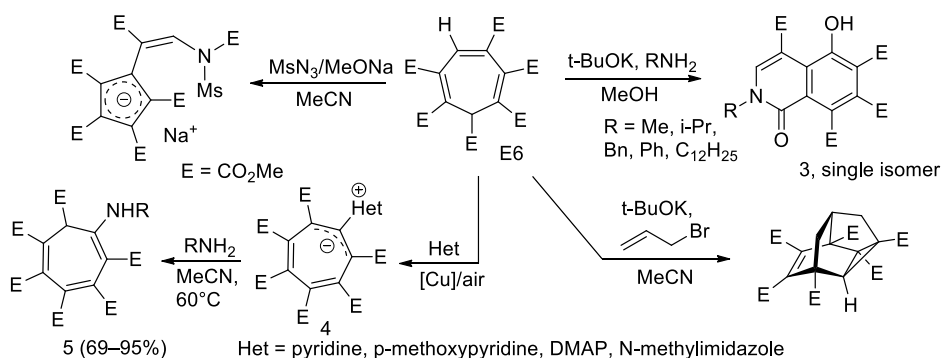
*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН*

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

В продолжение исследований по синтезу и изучению реакционной способности электроноакцепторных циклогептатриенов [1] нам впервые удалось разработать несколько подходов к синтезу 1,2,3,4,5,6-гекса(метоксикарбонил)циклогептатриена (**E6**), наиболее совершенный из которых позволяет получить его Cu-катализируемой реакцией *N*-винилпиридиниевого интермедиата **1** с 2-пентендиоатом **2** с выходом 66%, причем в виде единственного изомера.



Подобно изученному ранее гепта(метоксикарбонил)циклогептатриену, **E6** обладает высокой СН-кислотностью,  $pK_a = 8.9$  (DMSO), и его анион способен селективно вступать в реакции как с нуклеофильными, так и электрофильными реагентами. Особый интерес представляют реакции с аминами, приводящие к 5-гидроксиизохинолонам **3**, являющимся новым типом флуоресцентных красителей, и катализируемая солями меди СН активация с образованием цвиттер-ионных структур **4** [2], гладко разлагающихся аминами в аминопроизводные гекса(метоксикарбонил)циклогептатриена **5**.



Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 23-23-00624.

### Список литературы

1. Trainov, K. P.; Sokolova, A. D. *et al. Mendeleev Commun.* **2022**, *32*, 262.
2. Pyushchenko, M. K.; Sokolova, A. D. *et al. J. Org. Chem.* **2023**, *88*, 5661.

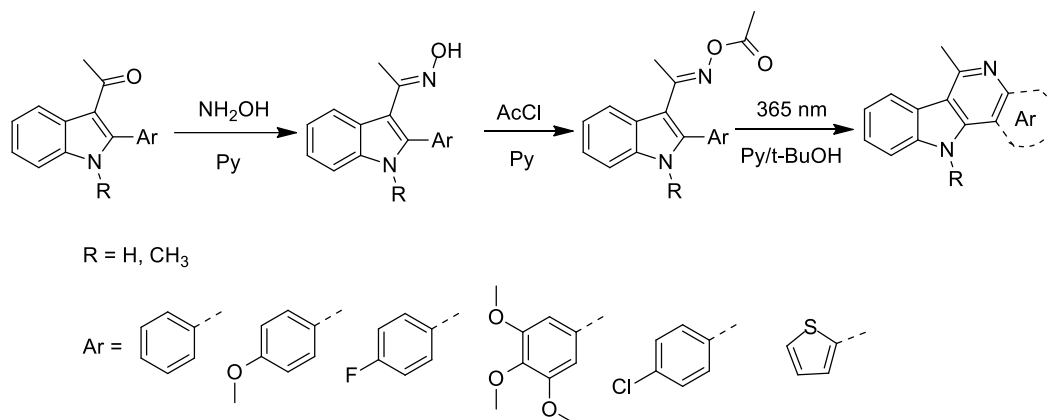
## ONE-POT СИНТЕЗ И ФОТОЦИКЛИЗАЦИЯ АЦИЛОКСИМОВ ИНДОЛЬНОГО РЯДА

И. В. Сонин, А. В. Ядыков, Р. Ю. Балахонов, В. З. Ширинян

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

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: [igors3112@list.ru](mailto:igors3112@list.ru)

Фотохимические методы синтеза набирают большую популярность в современной органической химии. Они не требуют использования дополнительных токсичных реагентов и дорогостоящих металлических катализаторов. Разработка «зелёных» синтетических протоколов для получения аналогов природных соединений - одна из задач, которая стоит перед органической химией. Интерес представляют аналоги изокриптолепина, как соединения, проявляющие разнообразную биологическую активность. На сегодняшний день описано множество методов получения аналогов изокриптолепина [1], но поиск оптимальной стратегии продолжается.



Целью данной работы является исследование фотохимических свойств ацилоксимов индольного ряда, а также разработка one-pot синтеза и фотоциклизации для получения индолохинолинов - аналогов изокриптолепина. Важными прекурсорами являются оксимы индольного ряда, которые были получены в 3 стадии с высокими выходами. Механизм фотоциклизации включает в себя генерацию иминоподобного радикала, который циклизуется с образованием целевых соединений. Исследованы различные условия протекания фотореакции (растворители, фотокатализаторы). Получен ряд индолохинолинов, которые представляют большой интерес в качестве новых потенциальных антипролиферативных и противоопухолевых агентов и основы флуоресцентных материалов.

### Список литературы:

1. Elida N. Thobokholt, Enrique L. Larghi, Andrea B. J. Bracca and Teodoro S. Kaufman, *RSC Adv.*, **2020**, *10*, 18978

## СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 4,5-ДИГИДРО-1*H*-ПИРАЗОЛА С ЭПОКСИБЕНЗОКСОЦИНОВЫМ ФРАГМЕНТОМ

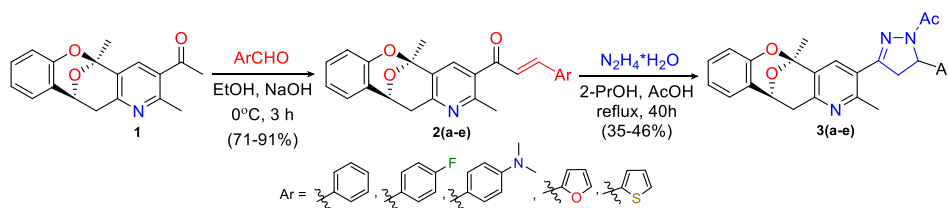
А. Л. Сталинская, И. В. Кулаков

Тюменский государственный университет

625003, Тюмень, ул. Перекопская, 15а. E-mail: a.l.stalinskaya@utmn.ru

Ацетилпиридины являются основой для химических модификаций альдольного типа, включая конденсацию Кляйзена-Шмидта, продукты реакции которых –  $\alpha,\beta$ -ненасыщенные кетоны – применяют в последующих синтетических превращениях, в том числе для синтеза 4,5-дигидро-1*H*-пиразолов, обладающих широким спектром биологических свойств [1,2].

5,11-эпоксibenзо[7,8]оксоцино[4,3-*b*]пиридин **1**, полученный нами ранее путем альдольной конденсации 3,5-диацетил-2,6-диметилпиридина с салициловым альдегидом в кислотно катализируемых условиях [3], является пиридиновым аналогом природных интегративных А и В, являющихся мощными ингибиторами интегразы ВИЧ-1. С целью внедрения в структуру соединения **1** новых фармакофорных групп, мы провели альдольную конденсацию его с ароматическими альдегидами с последующей циклизацией промежуточных пиридилхалконов **2(a-e)** с гидразин-гидратом (схема 1).



### Схема 1. Синтез 4,5-дигидро-1*H*-пиразолов с эпоксибензооксоциновым фрагментом

Таким образом, описанная цепочка превращений привела к образованию 4,5-дигидро-1*H*-пиразольных оксоцино[4,3-*b*]пиридинов **3(a-e)** с удовлетворительными выходами (35-46%).

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 22-23-01015.

### Список литературы:

- Oleshchuk, A. L.; Karbainova, A. A.; Krivoruchko, T. N.; Shulgau, Z. T.; Seilkhanov, T. M.; Kulakov, I. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2019**, *55*, 47.
- Kulakov, I. V.; Stalinskaya, A. L.; Chikunov, S. Y.; Gatilov, Y. V. *New J. Chem.* **2021**, *45*, 3559.
- Stalinskaya, A. L.; Weber, D. F.; Seilkhanov, T. M.; Kulakov, I. V. *Monatsh. Chem.* **2021**, *152*, 337.

## БРОМИРОВАНИЕ 2-КАРБАМОИЛ-6-МЕТИЛ-4-ФЕНИЛ-3,4-ДИГИДРО-2H-ТИОПИРАН-3-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

А.С. Паничева, М.В. Старостин, К.Л. Овчинников, А.В. Колобов

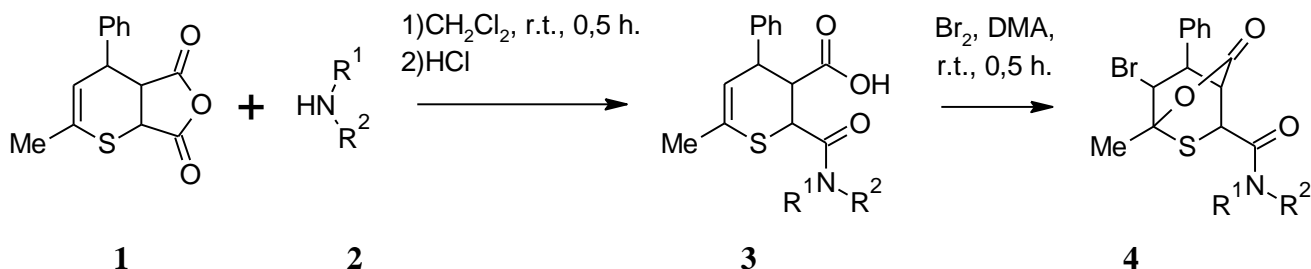
*Ярославский государственный технический университет*

150023 Ярославль, Московский проспект, 88. E-mail: misha.starostin2014@yandex.ru

Тетрагидротиопираны представляют интерес с точки зрения их потенциальной биологической активности [1]. Лактоны в свою очередь являются практически значимыми соединениями в фармацевтике. Данная работа рассматривает получение молекул, сочетающих в себе эти два функциональных центра: тиопирановый и лактоновый, что делает соединения более перспективным для дальнейшего изучения их свойств.

2-Карбамоил-6-метил-4-фенил-3,4-дигидро-2H-тиопиран-3-карбоновые кислоты **3** были получены нами впервые ацилированием аминов **2** ангидридом **1** [2]. Чтобы предотвратить образование аммонийной соли получающейся карбоновой кислоты **3**, реакцию массу подкисляли соляной кислотой через 30 минут после добавления амина к раствору ангидрида **1** в дихлорметане. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали дихлорметаном и водой

Реакция протекает региоселективно с образованием карбамоильной группы во втором положении тиопирана.



Бромирование амида **3** протекает при комнатной температуре с образованием бромлактона **4**. Реакцию проводили в диметилацетамиде. Выбор данного растворителя связан с низкой растворимостью исходного амида **3**. Реакция протекает быстро и в мягких условиях. Выделение производили в воду.

### Список литературы:

1. Herworth, J. D., Heron, B. M. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*. **2008**, 7, 727-954.
2. Е.А. Меркулова, А.В. Колобов, К.Л. Овчинников, В.Н. Хрусталева, В.Г. Ненайденко. *ХГС* **2021**, 57(3), 245–252.

## НОВЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ *d*-КЛАСТЕРОВ СУЛЬФОНИЛКАЛИКС[4]АРЕНА И ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ

Стрельникова Ю.В.<sup>1,2</sup>, Шутилов И.Д.<sup>1</sup>, Овсянников А.С.<sup>2</sup>, Исламов Д.Р.<sup>2</sup>, Дороватовский П.В.<sup>3</sup>, Лазаренко В.А.<sup>3</sup>, Губайдуллин А.Т.<sup>2</sup>, Литвинов И.А.<sup>2</sup>, Соловьева С.Е.<sup>1,2</sup>, Антипин И.С.<sup>1,2</sup>

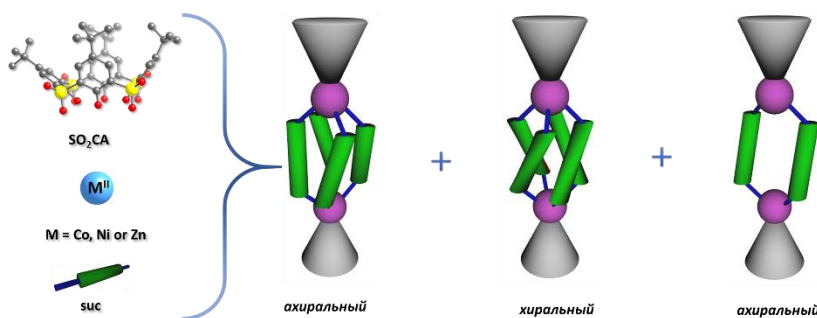
<sup>1</sup> Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008, Казань, ул. Кремлевская, 18.

<sup>2</sup> Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский научный центр РАН, 420088, Казань, ул. Академика Арбузова, 8.

<sup>3</sup> Национальный Исследовательский центр «Курчатовский институт», 123182, Москва, Площадь Академика Курчатова, 1.

Наноразмерные супрамолекулярные координационные клетки (SCCs) привлекают внимание исследователей за счет их широкого потенциала применения в областях биомедицины, экологии и промышленности [1-2]. Однако для целенаправленного дизайна ансамблей, получаемых самосборкой, необходим рациональный подбор соединений, а также условий синтеза, поэтому установление закономерностей образования координационных клеток является актуальной задачей современной химии.

В данной работе было изучено комплексообразование сульфонилкаликс[4]арена с катионами *d*-металлов в присутствии янтарной кислоты, выполняющей роль дикарбоксильного линкера, и установлено, что на мотив получаемых димерных супрамолекулярных структур влияют как природа катиона металла, так и условия синтеза (сольвотермальный синтез/жидкостная диффузия) [3].



**Рисунок 1.** Схематичное изображение разнообразия супрамолекулярных комплексов на основе *d*-кластеров сульфонилкаликс[4]арена и янтарной кислоты.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 19-73- 20035).

### Список литературы:

1. N. Hosono, S. Kitagawa, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 2437-2446.
2. E.G. Percástegui, T.K. Ronson, J.R. Nitschke, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 24,13480-13544.
3. M.V. Kniazeva, A.S. Ovsyannikov, A. I. Samigullina, D. R. Islamov, A. T. Gubaidullin, P. V. Dorovatovskii, V. A. Lazarenko, S. E. Solovieva, I.S. Antipin, S. Ferlay *CrystEngComm*, **2022**, *24*, 628–638.

# ИНДИКАТОРНЫЕ ТЕСТ-СИСТЕМЫ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ ЦИАНИД-АНИОНОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ 1-ГИДРОКСИАНТРАХИНОНА

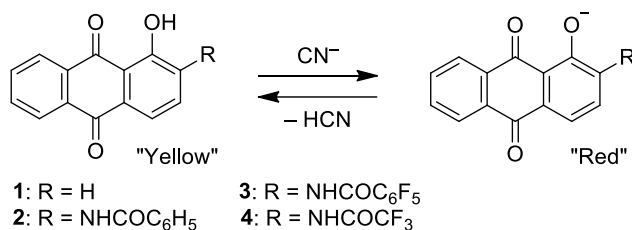
А. М. Султангараева,<sup>1</sup> Т. П. Мартьянов,<sup>2</sup> А. А. Кудреватых,<sup>1</sup> Е. Н. Ушаков,<sup>2</sup> Л. С. Клименко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Югорский государственный университет, 628012 Ханты-Мансийск, ул. Чехова 16.

E-mail: alin\_sultanoff@outlook.com

<sup>2</sup>ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, 142432 Черноголовка, пр-т Академика Семёнова 1. E-mail: martyanov.t@gmail.com

Несмотря на свою токсичность, цианиды имеют широкое применение в промышленности. Поэтому особый интерес представляет создание молекулярных сенсоров для оптического детектирования  $\text{CN}^-$  в водных и водно-органических средах. В нашей работе для этой цели были выбраны производные антрахинона ввиду простоты синтеза и дешевизны прекурсоров.



В работе синтезирован ряд производных 1-гидроксиантрахинона с амидной группой в положении 2. Показано, что эти соединения в результате взаимодействия с  $\text{CN}^-$  депротонируются с образованием глубоко окрашенной фенолятной формы [1]. Увеличение электроноакцепторной способности заместителя в положении 2 приводит к повышению кислотности гидроксильной группы, эффективности взаимодействия с цианид-анионами и понижению предела обнаружения последних. Исследованные красители проявляют высокую селективность по отношению к  $\text{CN}^-$  среди самых распространенных анионов. На их основе были изготовлены индикаторные тест-системы на бумажных подложках.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание № АААА-А19-119070790003-7).

## Список литературы:

1. Martyanov, T. P.; Kudrevatykh, A. A.; Ushakov, E. N.; Korchagin, D. V.; Sulimenkov, I. V.; Vasil'ev, S. G.; Gromov, S. P.; Klimentko, L. S. *Tetrahedron*. **2021**, 93, Article No 132312.



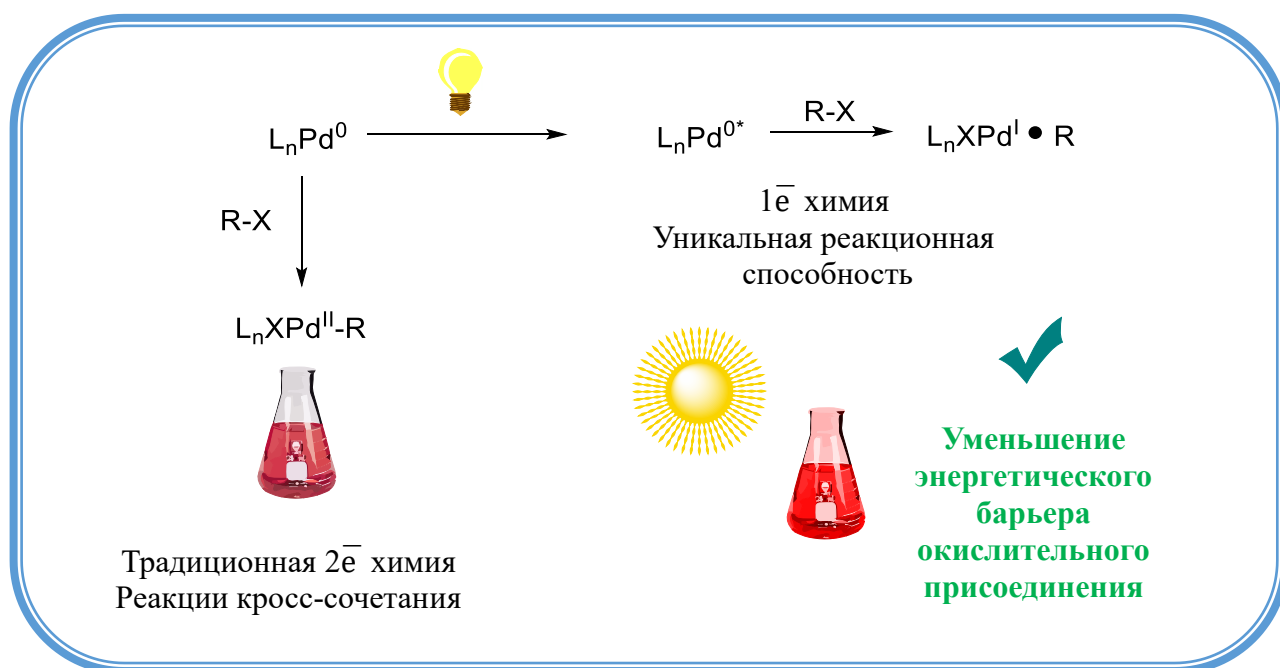
## СИНТЕЗ ФОТОАКТИВНЫХ КОМПЛЕКСОВ N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ КАРБЕНОВ

Я. И. Суржикова, В. П. Анаников

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

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

Разработка лигандов для Pd катализаторов, способных поглощать видимый свет и обеспечивать перенос энергии от лиганда к металлу, может значительно расширить применение подобных комплексов в органическом синтезе. В отличие от использования внешнего фотокатализатора объединение фотоактивного лиганда с переходным металлом в одной молекуле благоприятствует прямому переносу электрона к металлическому центру, упрощая генерацию уникальных Pd<sup>I</sup>-радикальных частиц (рис. 1). В этом сценарии комплексы палладия могут принимать на себя роль как фотокатализатора, так и катализатора на основе переходных металлов.



**Рис. 1.** Реакционная способность Pd<sup>0</sup> частиц

В настоящей работе были синтезированы комплексы, состоящие из фотоактивного блока, связывающего звена для Pd (на основе N-гетероциклического карбена), объемного заместителя и легко уходящего лиганда. Было показано, что все полученные комплексы обладают поглощением в УФ-области и люминесценцией в видимой области спектра.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Научной Школы НШ-5199.2022.1.3.

## СИНТЕЗ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА 2-ФЕНИЛ-N-(2-ФТОРБЕНЗОИЛ)-ИНДОЛ-3-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Тарасов З.А., Платонова Я.Б.

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

119991 Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет.

E-mail: werlait5@gmail.com

Нарушения ритма сердца – одно из наиболее частых и тяжелых осложнений различных сердечно-сосудистых заболеваний. Многообразие форм нарушений сердечного ритма и проводимости, их большая распространенность, опасность для жизни – основные причины, заставляющие создавать новые, более эффективные и безопасные лекарственные средства для профилактики и лечения аритмий. На сегодняшний день существует множество антиаритмических препаратов, но их использование сопряжено с рядом недостатков, например, амиодарон, обладающий отрицательным инотропным эффектом и внесердечной токсичностью.

В данной работе представлен двухстадийный метод синтеза неопisanного ранее метилового эфира 2-фенил-N-(2-фторбензоил)-индол-3-карбоновой кислоты из коммерчески доступного 2-йоданилина.

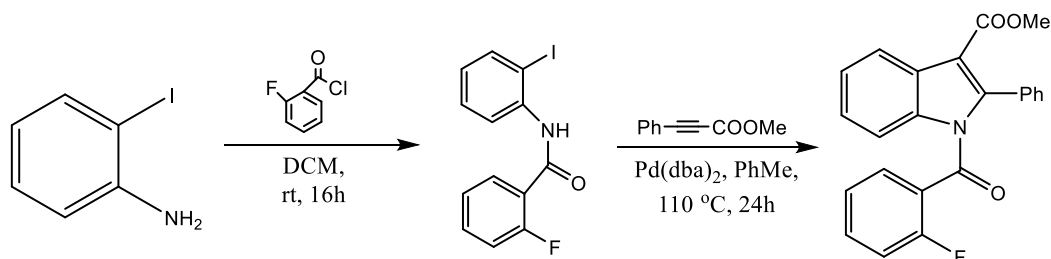


Схема 1. Синтез 2-фенил-N-(2-фторбензоил)-индол-3-карбоновой кислоты.

Первая стадия представляла собой ацилирование 2-йоданилина 2-фторбензоилхлоридом. Вторая стадия представляла собой реакцию Ларока 2-йодфенил-2-фторбензамида с метиловым эфиром 3-фенилпропиоловой кислоты. В качестве катализатора для данного процесса был выбран Pd(dba)<sub>2</sub>, что позволило добиться высокого выхода целевого соединения (71%).

Полученные соединения были охарактеризованы физико-химическими методами: <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, 2D COSY ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия высокого разрешения.

## ЭФФЕКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗ РЕАКЦИИ ФОСФИНОКСИДА С ТЕРМИНАЛЬНЫМИ АЦЕТИЛЕНАМИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОЧАСТИЦ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

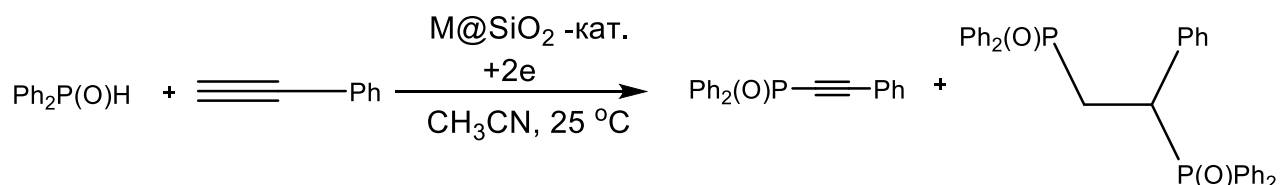
М.В. Тарасов, О.Д. Бочкова, Т.В. Грязнова, А.Р. Мустафина, Ю.Г. Будникова

*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: t.maxim1618@gmail.com*


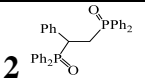
Целью работы являлось установление закономерностей протекания реакций фосфорилирования терминальных ароматических ацетиленов дифенилфосфиноксидом в электровосстановительных условиях с использованием в качестве катализатора силикатных наночастиц (SNs), содержащих один или два иона 3d-металлов. Использование этих катализаторов ведет к эффективному процессу кросс-сочетания между исходными реагентами.

Наночастицы катализаторов проанализированы комплексом физико-химических методов и использованы для фосфорилирования ацетиленов дифенилфосфиноксидом в электровосстановительных условиях в CH<sub>3</sub>CN, было показано влияние природы частиц на соотношение выходов продуктов.

Схема 1. Электрокаталитическое С-Н/Р-Н сочетание дифенилфосфиноксида и фенилацетилена.



**Таблица 1.** Потенциалы восстановления нанокатализаторов (модифицированный стеклоуглеродный электрод) и соответствующие продукты сочетания Ph<sub>2</sub>P(O)H и фенилацетилена (1:1), 2F, CH<sub>3</sub>CN, Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>.

N	Катализатор	$-E_p^{\text{red}}, \text{V}$	Продукты, выход по <sup>31</sup> P	
			<b>1</b> 	<b>2</b> 
1	Co <sup>III</sup> (bpy) <sub>3</sub> -SN <sub>50</sub>	-0.17, -1.37, -1.89	100*	0
2	Co <sup>III</sup> (bpy) <sub>3</sub> -SN <sub>50</sub> -Cu <sup>II</sup>	-0.9 <sup>small</sup> , -1.41 <sup>main</sup> , -2.35	80*	20
3	Co <sup>II</sup> -SN <sub>50</sub> -Cu <sup>II</sup>	-1.37, -2.56	85	15
4	SN <sub>50</sub> -Cu <sup>II</sup>	-1.23, -2.08	100	0
5	SN <sub>120</sub> -Cu <sup>II</sup>	-1.23, -2.08	76	24
6	SN <sub>50</sub> -Fe <sup>III</sup>	-1.85	100	0
7	Co <sup>III</sup> (bpy) <sub>3</sub> -SN <sub>50</sub> -Fe <sup>III</sup>	-0.88 <sup>small</sup> , -1.45 <sup>main</sup> , -2.51	80	20

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 22-13-00017)

## МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИЛАКТИДА МЕЗО-АРИЛЗАМЕЩЕННЫМИ ПОРФИРИНАМИ

В.Ю. Терлеева<sup>1</sup>, Ю.В. Тертышная<sup>2</sup>, К.А. Жданова<sup>1</sup>

*Российский технологический университет – МИРЭА*

*119454 Москва, проспект Вернадского, 78*

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

*119334 Москва, ул. Косыгина. 4.*

В настоящее время благодаря своим уникальным свойствам полимер-порфириновые системы изучаются во многих странах. Такие системы имеют большой потенциал в области медицинской диагностики и терапии. Например, исследован процесс иммобилизации 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина, а также его марганцевого и цинкового комплекса на поверхности полипропилена, модифицированной плазменной обработкой. Показано, что молекулы порфирина и его металлокомплексы проявляют активность в отношении фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода в газовую фазу.

Следует отметить, что применение незамещенных порфиринов зачастую ограничивается их низкой растворимостью, что приводит к образованию неупорядоченных агрегатов в органических или водных растворах, значительно ухудшая оптические свойства данных систем. Функционализация макроцикла высшими алкильными заместителями рассматривается как один из эффективных способов предотвращения агрегации в органических средах. Введение порфиринов с высшими алкильными заместителями в полилактид позволит создать материал с бактерицидным эффектом, в результате чего можно получить эффективные, экологически безопасные и биосовместимые средства дезинфекции и гигиены в отношении микроорганизмов.

В данной работе методом физической абсорбции 5,10,15,20-тетракис(4-*n*-гексилоксифенил)порфирин и 5,10,15,20-тетракис(4-*n*-гексадецилоксифенил)порфирин были иммобилизованы в матрицу полилактида. Определено, что полученные порфирины находятся в матрице полилактида в виде субмикровключений. На УФ-спектрах поглощения (видимая область) для всех образцов порфиринов наблюдаются полосы 400, 420 и 440 нм, соответствующие *H*-агрегатам порфириновых соединений. Методом электронного парамагнитного резонанса показано увеличение времени корреляции зонда в образцах композиционного материала по сравнению с чистым полилактидом. Исследование теплофизических характеристик показало снижение температуры плавления полилактида на 3-4°C и его степени кристалличности на 4-7 % в зависимости от типа мезо-арилзамещенного порфирина.

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ БЕНЗИЛАМИНАТНЫХ *CN*-ПАЛЛАДАЦИКЛОВ В РЕАКЦИИ СУЗУКИ-МИЯУРА

Тимеркаева М.П.<sup>1,2</sup>, Горюнова О.Н.<sup>2</sup>, Кочетков К.А.<sup>1,2</sup>, Дунина В.В.<sup>3</sup>

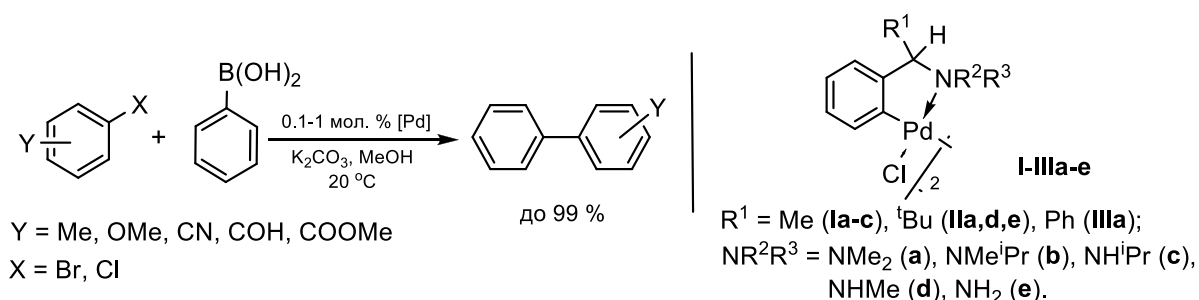
<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
125047 Москва, Миусская площадь 9. E-mail: [rculakowa@yandex.ru](mailto:rculakowa@yandex.ru)

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,  
119334 Москва, ул. Вавилова 28, стр. 1.

<sup>3</sup>Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва,  
Ленинские горы 1, ГСП-2.

Реакции кросс-сочетания в общем, и реакция Сузуки-Мияура, в частности, являются одними из наиболее популярных методов образования С–С связи и играют огромную роль в органическом синтезе. Циклопалладированные комплексы (ЦПК) высокой термической, окислительной и гидролитической стабильности известны как эффективные катализаторы как ахиральных, так и энантиоселективных реакций. При всем структурном разнообразии палладациклов, используемых для катализа реакции Сузуки-Мияура, бензиламинатные *CN*-палладациклы практически не применялись в этом процессе.

Цель работы – исследование каталитической активности серии бензиламинатных *CN*-палладациклов в реакции Сузуки-Мияура, а также оценка влияния структурных особенностей комплексов на их каталитическую активность. В качестве модельных (пре)катализаторов была выбрана серия рацемических димерных ЦПК **I-III**, отличающихся природой аминогруппы, а также объемом заместителя при α-атоме углерода:



В реакции кросс-сочетания арилбромидов с фенолборной кислотой, катализируемой ЦПК **I-III**, целевые биарилы образуются с выходами до 99 % при комнатной температуре. На примере реакции *para*-броманизола с фенолборной кислотой показано, что ЦПК **IIe** и **IIIa**, содержащие объемистый заместитель при α-атоме углерода, наиболее активны. Использование 1 мол. % катализатора **IIIa** позволяет ввести в реакцию кросс-сочетания даже малореакционноспособные арилхлориды с удовлетворительными выходами биариллов.

## СОЛЬВАТОХРОМНЫЙ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЙ КАРКАС НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ МОЛЕКУЛ ДМФА

М. В. Тимофеева, С. А. Шипиловских

*Национальный исследовательский университет ИТМО*

*191002 Санкт-Петербург, ул. Ломоносова 9. E-mail: maria.timofeeva@metalab.ifmo.ru*

Обнаружение токсичных летучих органических соединений с высокой чувствительностью и селективностью является актуальной задачей, поскольку большинство токсичных веществ не имеют запаха и цвета и их высокую концентрацию трудно контролировать без определённых детекторов [1]. Для решения этой проблемы разрабатывают сенсорные материалы, которые при контакте с аналитом демонстрировали бы специфические и обнаруживаемые свойства (изменение показателя преломления, окислительно-восстановительного потенциала, импеданса, спектра люминесценции и другие).

Пористые металлоорганические каркасы (МОК), состоящие из ионов металлов в качестве узлов и органических лигандов в качестве линкеров, привлекли значительное внимание к созданию пространств нанометрового размера и их потенциальному применению в датчиках, разделении, газовой промышленности. В настоящее время на их основе разработаны несколько сенсорных датчиков, детектирующие токсичные вещества посредством сольватохромного отклика, однако баланс между их долговечностью, выносливостью и временем отклика требует дальнейшего улучшения [2].

В данной работе был изготовлен металлоорганический каркас на основе трехъядерных центров кобальта и карбоксильных лигандов  $[\text{Co}_3(1,3,5\text{-BTC})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$  ( $\text{H}_3\text{BTC} = 1,3,5\text{-бензолтрикарбоновая кислота}$ ), поры которого заполнены диметилформамидом и молекулами воды. Выявлено, что удаление/замещение молекул-гостей приводит к мгновенному (до 0,1 с) и хорошо воспроизводимому (более 50 циклов) изменению цвета (от розового до фиолетового) монокристаллов и порошков МОК в условиях окружающей среды и при повышенной температуре. Порошковая рентгеновская дифракция *in situ*, спектроскопия комбинационного рассеяния и оптическая спектроскопия, а также численное моделирование подтверждают высоковоспроизводимый и быстрый цветовой эффект, связанный с конкурентным взаимодействием «хозяин-гость», что прокладывает путь к разработке эффективного химико-оптического датчика на основе MOF.

### Список литературы:

1. Le Bras, J., & Muzart, J. *Molecules*. **2018**, 23(8), 1939.
2. Kreno L. E. et al. *Chemical reviews*. **2012**, 112 (2), 1105-1125

## **АЭРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА**

Э.А. Труфанова, С.Ю. Котцов

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН 119991 Москва,*

*Ленинский просп. 31. E-mail: evelinatrufanova@yandex.ru*

Аэрогели представляют собой класс твердых материалов с отличными текстурными свойствами: высокой удельной поверхностью, пористостью и объемом пор, за что высоко ценятся в качестве сорбционных сред. В настоящее время особый интерес представляет получение композитов хитозана с наночастицами серебра (AgNPs), благодаря высокому химическому сродству аминогрупп биополимера к серебру. Тем не менее, в литературе практически отсутствуют данные о получении эффективных субстратов для спектроскопии ГКР на основе аэрогелей хитозана, модифицированного наночастицами благородных металлов.

В данной работе была разработана методика получения ГКР-активных неорганогорганических композитных материалов на основе аэрогелей хитозана, модифицированного AgNPs. Использование глутарового альдегида в качестве гелирующего агента обеспечило одновременно химическую сшивку полимерных нановолокон хитозана и восстановление серебра в порах композитов.

Морфологию и микроструктуру аэрогелей исследовали методом растровой электронной микроскопии. Дифрактограммы порошков полученных образцов содержали только рефлексы кубической модификации серебра, а размер AgNPs составил ~ 10 нм. Образование AgNPs в порах аэрогелей сопровождалось увеличением скелетной плотности и кратным ростом удельной поверхности образцов. Наличие плазмонного резонанса подтверждено данными УФ-видимой спектроскопии диффузного отражения. Полученные аэрогели на основе хитозана, модифицированного AgNPs, оказались эффективными субстратами для спектроскопии ГКР, позволяя проводить обнаружение аналита родамина 6G при низких концентрациях.

## СИНТЕЗ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ГИДРАЗОНОВ НА ОСНОВЕ АЦЕТИЛПРОИЗВОДНЫХ КУМАРИНА И [1,3,5]-БЕНЗО[g]ОКСАДИАЗОЦИНА

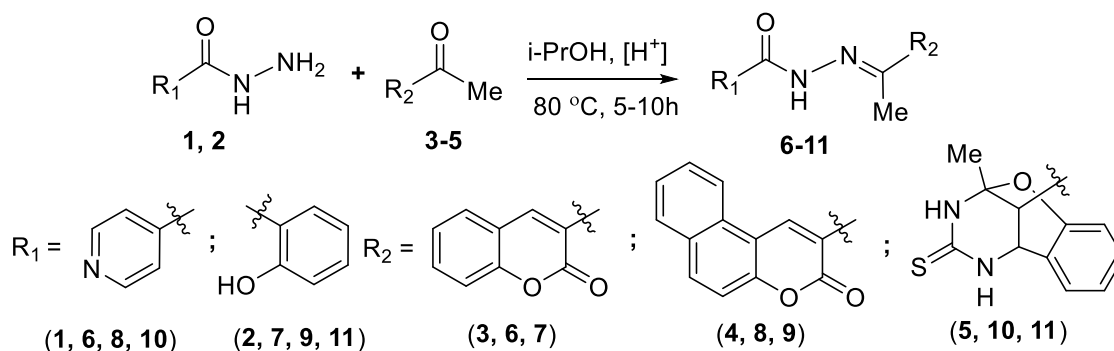
Д. М. Тургуналиева, Д. С. Дилбарян, А. С. Васильченко, И. В. Кулаков

*Тюменский государственный университет*

625003, Россия, Тюмень, ул. Переконская, 15а, E-mail: d.m.turgunaliyeva@utmn.ru

Сочетание в одной молекуле двух и более фармакофорных групп повышает вероятность проявления синтезируемым веществом не только высокой биологической активности, но и появлением нового терапевтического потенциала. Поэтому введение фармакофорных группировок, например, ацетилпроизводных кумарина **3, 4** и бензоксадиазоцина **5** [1] в структуру выбранных нами гидразидов изоникотиновой и салициловой кислот **1, 2** может привести к усилению их биологической активности.

Синтез гидразонов проводили по схеме:



Полученные гидразоны **6-11** представляют собой желтоватые кристаллические вещества, труднорастворимые в обычных органических растворителях.

С учетом известных данных о потенциальной антибактериальной активности производных гидразонов нами были проведены биологические испытания соединений **6-11**. Оценка антимикробной активности синтезированных образцов проводилась методом диффузии в агар с использованием следующих штаммов микроорганизмов: *Staphylococcus aureus*, *Pectobacterium carotovorum* – (антибактериальная активность), *Candida albicans* – (антифунгальная активность). Наибольшую антимикробную активность в отношении *Staphylococcus aureus* проявляет соединение **8** при концентрации 10 мг/мл. Соединения **9** и **11** демонстрировали слабый бактериостатический эффект. Невысокий бактериостатический эффект в отношении *Pectobacterium carotovorum* и *Candida albicans* демонстрирует соединение **8** при концентрации 10 мг/мл.

### Список литературы:

1. Kulakov, I.; Talipov, S.; Shulgau, Z.; Seilkhanov, T. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2014**, *50*, 1477.



## СИНТЕЗ КИСЛОРОДОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ ИССЛЕДОВАНИЕ В КАЧЕСТВЕ ОКТАНОПОВЫШАЮЩИХ ДОБАВОК: МОНО-ТРЕТ-БУТИЛОВЫЙ ЭФИР ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЯ

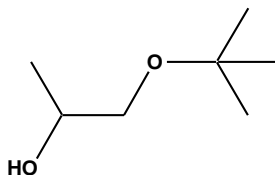
Е. В. Тюрина, С. С. Красноштанова, Т. И. Столоногова, Е. А. Чернышева

*РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина*

*119991 Москва, Ленинский просп. 65. E-mail: lenat1996@mail.ru*

В связи с ужесточением требований к качеству современных автомобильных бензинов в настоящее время наблюдается тенденция расширения базы кислородосодержащих добавок, позволяющих улучшать октановые характеристики топлив и снижать токсичность выбросов при их эксплуатации.

В представленной работе предлагается способ синтеза моно-*трет*-бутилового эфира пропиленгликоля (ТБПГ) и исследование его в качестве октаноповышающей добавки к автомобильным бензинам.



Исходным сырьем для получения данной присадки является *трет*-бутиловый спирт и пропиленгликоль. В присутствии серной кислоты смесь перемешивали при нагревании до 55-60 °С на водяной бане в течение 36 ч. Далее в смесь комнатной температуры вводили 10 %-й водный раствор едкого натра для нейтрализации кислоты. *Трет*-бутанол и образовавшуюся в реакции воду удаляли на ротационном испарителе, остаток разделяли атмосферной ректификацией с использованием лабораторной насадочной колонки и выделением целевой фракции. По данным ГЖХ фракция содержала 94,2 % целевых моно-*трет*-бутиловых эфиров пропиленгликоля.

Исследование влияния ТБПГ на автомобильные бензины проводилось с использованием модельной бензиновой смеси, в состав которой были вовлечены бензины атмосферно-вакуумной перегонки, каталитического риформинга, алкилирования, изомеризации, каталитического крекинга.

Результаты исследования показали, что ТБПГ является эффективной октаноповышающей добавкой, так как повышение концентрации ТБПГ в базовом бензине сопровождалось ростом октановых чисел по исследовательскому (2,8 п) и моторному (2,5 п) методу.

## ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ АМИНИРОВАНИЕ В СИНТЕЗЕ АЗА-МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ BODIPY

Уваров Д.Ю.<sup>1</sup>, Волкова Ю.А.<sup>1</sup>, Гозе К.<sup>2</sup>, Денат Ф.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт Органической Химии им. Н. Д. Зелинского РАН,

119334, Москва, Ленинский проспект, 47

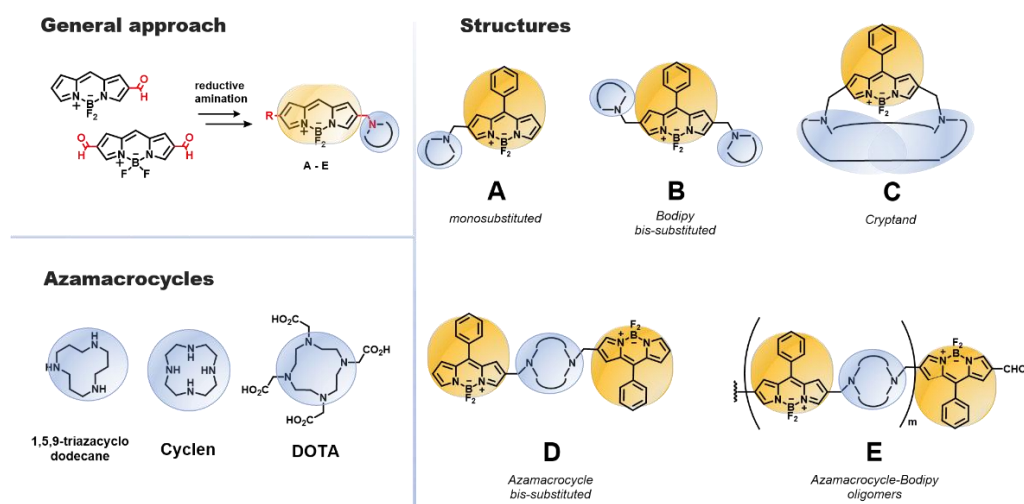
<sup>2</sup>Институт молекулярной химии Университета Бургундии,

9 Avenue Alain Savary 21000 Dijon – France

E-mail: [denis00uvarov@gmail.com](mailto:denis00uvarov@gmail.com)

Актуальным направлением современной органической химии является разработка общих синтетических подходов к красителям 4,4-дифтор-4-бор-3а,4а-диаза-5-индаценового (BODIPY) ряда [1]. Важным фактором, определяющим перспективность использования BODIPY в различных сферах деятельности человека, является возможность контроля над флуоресцентными свойствами красителя за счет модификации рецепторными группами структурно значимых положений флуоресцентного ядра. В частности, BODIPY направленно функционализированные аза-макроциклическими остатками находят широкое применение в материальной химии и медицине [2].

В настоящей работе аза-макроциклические производные BODIPY впервые синтезированы реакцией восстановительного аминирования из 2-моно и 2,6-бисформил-BODIPY. Показано, что данный подход эффективен для получения линейных, димерных и олигомерных структур на основе циклена. Синтезированные соединения были исследованы методами УФ- и флуоресцентной спектроскопии.



### Список литературы:

1. Wu, D., Sedgwick, A.C., Gunnlaugsson, T., Akkaya, E.U., Yoon, J. & James, T.D, *Chem. Soc. Rev.*, **2017**,46(23), 7105-7123.
2. Timmons, J. C. & Hubin T. J., *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, 254(15-16), 1661-1685.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ АРИЛИРОВАНИЕ (БЕНЗО)ПИРИМИДИНОВ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

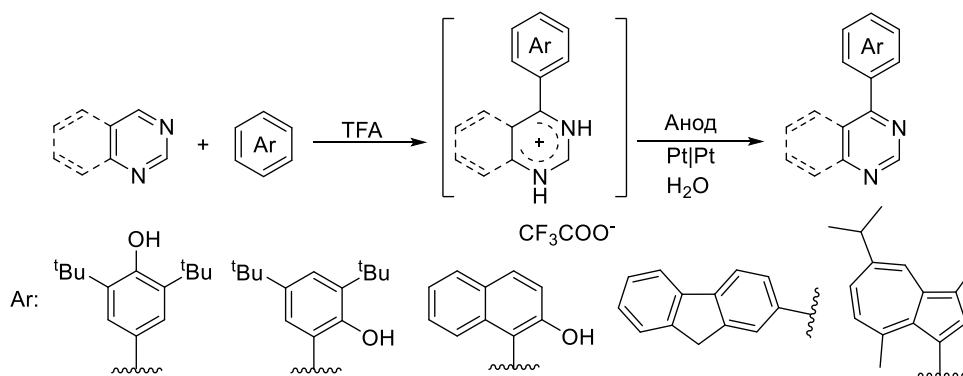
А.Ф. Углова<sup>1,2</sup>, А.В. Щепочкин<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского, УрО РАН, 620990, Россия,  
г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/Академическая 20/22;

<sup>2</sup>Уральский Федеральный Университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,  
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19. E-mail: [uglovaanna1998@yandex.ru](mailto:uglovaanna1998@yandex.ru)

Производные пиримидинов и хиназолинов представляют собой обширный класс соединений, которые применяются как в создании устройств органической электроники, так и фармацевтических субстанций [1, 2, 3]. Хорошо известно, что такие диазины способны вступать в реакции С-Н функционализации с образованием интермедиатов, стабилизированных анионами органических и минеральных кислот [4].

Для ароматизации таких интермедиатов нами был разработан способ их электрохимического окисления в воде, что является отличной альтернативой классическим методам окисления, ввиду своей экологичности и доступности расходных материалов. Анодное окисление проводилось в неразделенной ячейке на платиновых электродах в гетерофазной системе вода-диэтиловый эфир. Данный подход позволил получить продукты электрохимической ароматизации с выходами более 90%.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 19-29-08037.

### Список литературы:

1. Alsibae A.M.; Al-Yousef H.M. *Molecules*. **2023**, 28(3), 978.
2. Kumar A.; Singh A. K.; Singh H.; Vijayan V.; Kumar D. et al. *Pharmaceuticals*. **2023**, 16(2), 299.
3. G. N. Lipunova; E. V. Nosova; V. N. Charushin; O. N. Chupakhin. *Curr. Org. Synth.* **2018**, 15, 1-16.
4. Verbitskiy E.V.; Cheprakova E.M.; Slepukhin P.A.; Kodess M.I.; Ezhikova M.A. et al. *Tetrahedron*. **2012**, 68(27-28). 5445.

**ПРИМЕНЕНИЕ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТО-МАСС-  
СПЕКТРОМЕТРИИ В РЕЖИМЕ НЕНАПРАВЛЕННОГО  
СКРИНИНГОВОГО АНАЛИЗА И АЛГОРИТМОВ МНОГОМЕРНОЙ  
ОБРАБОТКОЙ ДАННЫХ ПРИ ОПТИМИЗАЦИИ СТАДИЙ  
ПОЛУЧЕНИЯ О-ПРОПИЛОКСИМ-N-  
ПРОПОКСИСИБАКТЕРИОПУРПУРИНИМИДА**

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

*Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова*

*119571, Москва, проспект Вернадского, д. 86, [usachyov@mirea.ru](mailto:usachyov@mirea.ru)*

Высокоэффективная жидкостная хромато-масс-спектрометрия высокого разрешения (ВЭЖХ-МС ВР) является незаменимым инструментом идентификации продуктов химического синтеза. В работе продемонстрирована возможность применения ненаправленного скринингового анализа методом ВЭЖХ-МС ВР в комбинации с алгоритмами многомерной обработки данных для оптимизации технологии получения О-пропилоксим-N-пропоксисибактериопурпуринимид (дипропокси-БПИ) из бактериохлорофилла пурпурной бактерии *Rhodobacter capsulatus* [1].

Для оптимизации технологии получения дипропокси-БПИ разработана ВЭЖХ-МС ВР методика ненаправленного скринингового анализа компонентов экстрактов биомассы *Rhodobacter capsulatus* и подобраны алгоритмы многомерной обработки масс-хроматограмм полученных экстрактов.

В результате проведённого исследования установлены основные компоненты экстрактов *Rhodobacter capsulatus*, оптимизированы условия извлечения бактериохлорофилла из биомассы, повышена чистота синтезируемого дипропокси-БПИ, а также впервые идентифицирован побочный продукт реакции О-пропилоксим-N-пропоксисипурпуринимид, который отличается от дипропокси-БПИ наличием двойной связи в пиррольном кольце В (положения 7-8).

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

**Список литературы:**

1. Патент РФ №2521327. Чиссов В.И., Якубовская Р.И., Миронов А.Ф., Грин М.А., Плотникова Е.А., Морозова Н.Б., Цыганков А.А. от 27.06.2014, бюлл. № 18.

## НОВЫЕ ФОСФОР(V)-ЗАМЕЩЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ СТЕРОИДОВ

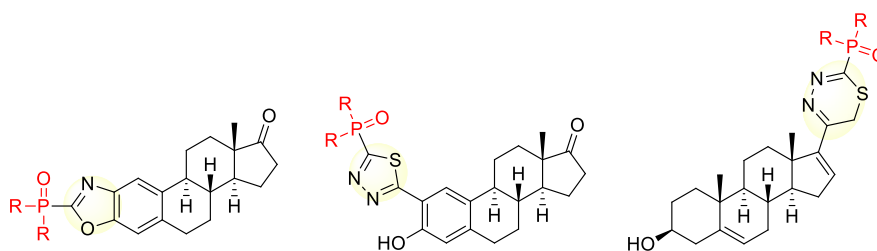
М.Д. Волченко, С.Д. Усова, Ю.А. Сидунец, А.В. Комков, Ю.А. Волкова, И.В. Заварзин

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

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

Актуальным направлением в химии стероидов является получение их гетероциклических производных - перспективных высокоселективных противораковых агентов [1]. Несмотря на широкий спектр известных на настоящий момент гетеростероидов, фактически неизученными являются гетероциклические стероидные производные функционализированные фосфорными остатками.

В настоящей работе впервые направленным синтезом с использованием предложенной нами ранее методологий [2] были получены стероидные фосфор(V)-замещенные оксазолы, 1,3,4-тиазолы и 1,3,4-тиадиазины. Аннелированные по кольцу А оксазольные производные эстранового ряда были синтезированы гетероциклизацией 2-аминоэстрона с  $\alpha$ -хлорметилфосфонатами в условиях реакции Вильгеродта-Киндлера. Конденсацией тиогидразидов фосфорилмуравьиной кислоты со стероидами, модифицированными альдегидными остатками, в окислительных условиях были получены 2-фосфор(V)-замещенные 1,3,4-тиазольные производные связанного строения. Кроме того, в ходе изучения реакционной способности 21-бромандрост-5,16-диена в отношении тиогидразидов фосфорилмуравьиной кислоты были синтезированы стероидные 2-фосфор(V)-замещенные 1,3,4-тиадиазины.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ в рамках научного проекта № 22-13-00161.

### Список литературы:

1. K. Sharma, H. Kumar, Priyanka. *Steroids* **2023**, *191*, 109171. (b) M. A. Tantawy, M. S. Nafie, G. A. Elmegeed, I. A. I. Ali. *Bioorg. Chem.* **2017**, *73*, 128.
2. (a) M. Kozlov, A. Kozlov, A. Komkov, K. Lyssenko, I. Zavarzin, Y. Volkova. *Adv. Synth. Catal.* **2019**, *361*, 2904. (b) M. Kozlov, A. Komkov, T. Losev, A. Tyurin, A. Dmitrenok, I. Zavarzin, Y. Volkova. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 11533.

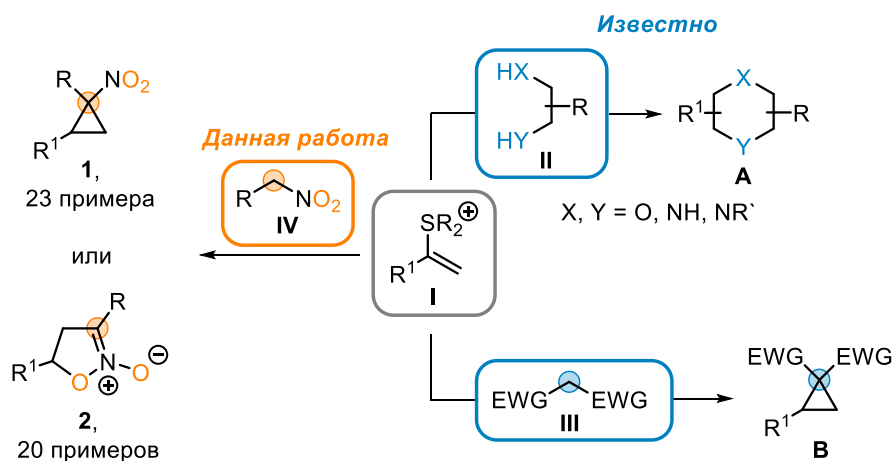
## РАЗЛИЧНАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ В РЕАКЦИЯХ АННЕЛИРОВАНИЯ С ВИНИЛ- СУЛЬФОНИЕВЫМИ СОЛЯМИ

П. Ю. Ушаков, С. Л. Иоффе, А. А. Таболин

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

*119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: iу09@ioc.ac.ru*

Винилсульфониевые соли **I** нашли широкое применение в современной органической химии как удобные строительные блоки в синтезе гетероциклических и карбоциклических соединений.<sup>[1]</sup> Использование бифункциональных нуклеофилов **II**, таких как диолы, диамины или аминокспирты и так далее, позволяет получать различные гетероциклы с двумя гетероатомами **A**. С другой стороны, 1,1-биснуклеофилы **III**, такие как 1,3-дикарбонильные соединения, цианоацетаты и их производные, приводят к полизамещенным циклопропанам **B**. Однако, использование субстратов, имеющих одну акцепторную группу, таких как алифатические нитросоединения **IV**, в данных превращениях практически не изучено.



В данной работе мы впервые предлагаем селективный метод аннелирования с участием алифатических нитросоединений **IV**, основанный на их взаимодействии с предшественниками винил сульфониевых солей и избытком основания. Предложенный нами подход позволяет управлять направлением процесса и селективно получать нитроциклопропаны **1** и изоксазолин *N*-оксиды **2** путем варьирования условий реакции, а именно растворителя и основания.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 22-23-00289.

1. Mondal, M.; Chen, S.; Kerrigan, N.J., *Molecules*, **2018**, 23, 738

## НОВЫЕ ДЕНДРИМЕРЫ ГАЛЛОВОЙ КИСЛОТЫ С МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМ ЯДРОМ (ТИА)КАЛИКС[4]АРЕНА

А. М. Фатыхова<sup>1</sup>, В. А. Бурилов<sup>1</sup>, С. Е. Соловьева<sup>1,2</sup>, И. С. Антипин<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет,

химический институт им. А.М. Бутлерова, 420008 Казань, Лобачевского, 29/1

<sup>2</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский

научный центр РАН, 420088 Казань, Академика Арбузова, 8

E-mail: aigulfatykhova@gmail.com

Разработка дендримеров в 20-м веке внесла огромный вклад в развитие химии. Разветвленная молекула с идеальной структурой и низкой полидисперсностью привлекает внимание исследователей. Такой интерес вызван чрезвычайным разнообразием применений дендримерных молекул. Так благодаря инкапсуляции гидрофобных соединений дендримеры могут выступать в качестве носителей для доставки лекарственных препаратов. Особый же интерес вызывает применение дендримерных каркасов в металлокомплексном катализе.

В данной работе представлена синтетическая стратегия получения нового дендрона I поколения (**4**) с азидной фокальной точкой и его дальнейшее введение в (тия)каликс[4]ареновые ядра (**5-7**) с использованием конвергентного метода. Таким образом, впервые были получены дендример-(тия)каликс[4]арены (**9-11**) с выходами 60-89% (рис. 1). Структуры всех соединений были подтверждены комплексом современных физико-химических методов (ЯМР (<sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C), ИК, масс-спектрометрия высокого разрешения ИЭР).

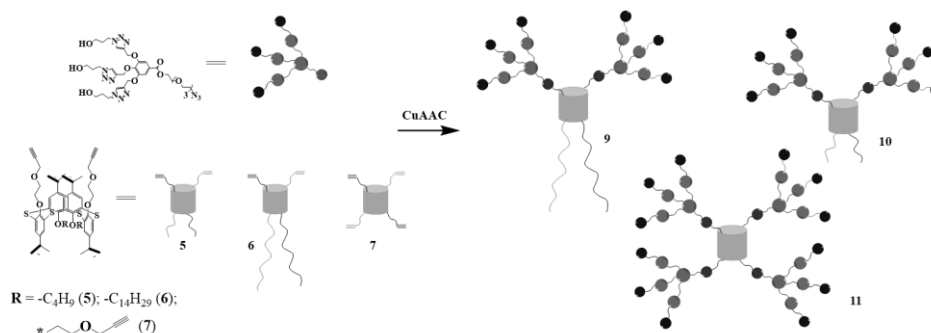


Рис. 4. Схема синтеза

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-13-00304

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ ОКСИМОВ С ОБРАЗОВАНИЕМ ИЗОКСАЗОЛИНОВ

У.В. Федорова<sup>1,2</sup>, С.А. Кобзева<sup>2</sup>, С.А. Павельев<sup>1</sup>, А.О. Терентьев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,

119991, г. Москва, Ленинский проспект д. 47

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,

125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9

E-mail: uliana.fedorova.2000@mail.ru

Химия гетероциклических соединений является одной из фундаментальных областей современного органического синтеза. Особое место занимают азотсодержащие гетероциклические соединения благодаря их широкому распространению в фармацевтической, сельскохозяйственной и промышленной химии. По этой причине создание новых подходов к синтезу *N*-гетероциклических соединений является актуальной задачей.

Изоксазолины являются привилегированным классом *N*-гетероциклических соединений. Они выступают важными полупродуктами для органического синтеза, а также широко используются в качестве антибактериальных агентов, инсектицидов и акарицидов [1].

В настоящее время препаративная органическая электрохимия является одной из наиболее быстроразвивающейся областей современной органической химии. В последние годы среди всего разнообразия направлений органической электрохимии электросинтез *N*-гетероциклических соединений получает постоянно растущий интерес [2].

В настоящей работе исследована внутримолекулярная электрохимическая циклизация оксимов с образованием изоксазолинов. Реакция проводится в простой неразделенной электрохимической ячейке. Обнаруженный процесс не требует использования сторонних окислителей, которые зачастую необходимы при проведении похожих превращений.

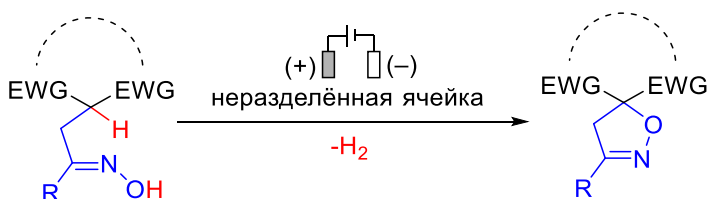


Схема 1. Реакция электрохимической внутримолекулярной циклизации

### Список литературы:

1. Kaur K., Kumar V., Sharma A. K., Gupta G. K., *Eur. J. Med. Chem.* **2014**, 77 (22), 121-133.
2. Listratova A. V., Sbei N., Voskressensky L. G., *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 14, 2012–2027.



# НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА МЕЗОИОННЫХ 1,2,3-ТРИАЗОЛ-1-ИМИНОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ОКИСЛЕНИЕМ БИСГИДРАЗОНОВ

М. А. Феоктистов<sup>а,б</sup>, А. Д. Шуваев<sup>а,б</sup>, Л. Л. Ферштат<sup>а</sup>

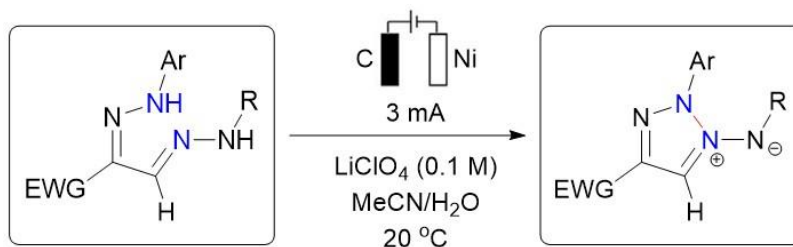
<sup>а</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,  
119991, Москва, Ленинский просп. 47.

<sup>б</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, химический факультет.

E-mail: [feok.mat@gmail.com](mailto:feok.mat@gmail.com)

Электрохимическое окисление представляет собой перспективную альтернативу традиционным химическим реагентам за счет высокой селективности, атомной экономичности и минимального количества производимых химических отходов. Внутримолекулярная окислительная циклизация путем прямого окисления связи N-N является распространенным методом синтеза азотсодержащих гетероциклических соединений, однако её проведение часто сопровождается протеканием побочных процессов. Правильный выбор параметров электрохимической ячейки (электроды, растворитель, электролит, сила тока и др) позволяет контролировать ход протекания реакции.

В данной работе показана возможность селективного электрохимического окисления бисгидразонов с выходами до 90% и минимальным воздействием на окружающую среду за счет отказа от использования токсичных окислителей на основе соединений переходных металлов. Был получен ряд новых мезоионных 1,2,3-триазол-1-иминов, являющихся ценными субстратами для получения 1,2,3,5-тетразинов – перспективных материалов для органической электроники и высокоэнергетической химии.



- Высокие выходы (80-90%)
- Высокая селективность
- Без переходных металлов
- Мягкие условия реакции

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-10109, <https://rscf.ru/en/project/21-73-10109/>).

## СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПЛЕКСОВ Pt(II) И Pd(II) С НУКЛЕИНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

В. А. Феоктистова<sup>1</sup>, М. В. Немеш<sup>1</sup>, П. А. Булатова<sup>1</sup>, А. Ю. Плеханов<sup>2</sup>, М. В. Пузык<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена

191186, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки. 48. E-mail: [vik.feok.108@mail.ru](mailto:vik.feok.108@mail.ru)

<sup>2</sup>Научно-исследовательский институт гриппа им. А.А. Смородинцева,

197022, Санкт-Петербург, улица Проф. Попова, 15/17.

Согласно сведениям ВОЗ рак – это одна из ведущих причин смерти в мире. Однако, при своевременном выявлении многие виды рака излечимы. Поэтому поиск новых препаратов для химиотерапии является актуальной задачей. В химиотерапии по механизму действия на ДНК цитотоксиканты разделяют нескольких типов, в том числе – ковалентносвязывающиеся и интеркалирующие. Для интеркаляции в ДНК комплексы должны обладают рядом свойств: водорастворимые, катионные, плоскоквадратные. В качестве эталона мы выбрали [PtEnVpy]Cl<sub>2</sub> комплекс, интеркаляционная способность которого была доказана множеством различных методов [1]. Для исследования интеркаляции нами разработана методика спектрофотометрического титрования растворов комплексов растворами ДНК и РНК. Объектами исследования были нами синтезированные комплексы [PtEnCou]ClO<sub>4</sub>, [PtEnVpy]Cl<sub>2</sub>, [PdEnNR]OAc, [PdEnMpqс]ClO<sub>4</sub> (где En – этилендиамин, Vpy - 2,2'-бипиридил, Cou – кумарин-6, NR – нильский красный, Mpqс – метиловый эфир цинхофена). Нуклеиновые кислоты: ДНК из тимуса теленка и ДНК плазмиды рJET 1.2, РНК из дрожжей.

Спектрально была установлена интеркаляция всех выбранных комплексов в ДНК по наличию изобестических точек и снижению оптической плотности в области более 300 нм. При избыточной концентрации ДНК в растворе комплекса изобестические точки исчезают [2]. Однако при замене двуцепочечной нуклеиновой кислоты ДНК на одноцепочечную РНК факта интеркаляции не обнаружено. Дополнительно интеркаляция комплексов в ДНК плазмиды была подтверждена методом гель-электрофореза. Более детально результаты исследования будут представлены на конференции.

Работа выполнена в рамках государственного задания при финансовой поддержке Минпросвещения России (проект № VRFY-2023-0005).

### Список литературы:

1. Lee, S.A.; Grimm, H.; Pohle, W.; Scheiding, W.; van Dam, L.; Song, Z.; Levitt, M. H.; Korolev, N.; Szabó, A.; Rupprecht, A. *Physical Review E*. **2000**, *62*, 7044.
2. Феоктистова, В.А.; Байчурин, Р.И.; Новикова, Т.А.; Плеханов, А.Ю.; Пузык, М.В. *Оптика и спектроскопия*, **2023**, *131*, 2, 264.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СЕЛЕКТИВНОГО СНЯТИЯ АЦЕТИЛЬНЫХ ГРУПП В ГЛИКОЗИДАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОТОЧНОГО РЕАКТОРА

А.Г. Фефелова, Е.А. Чичкова, Е.В. Степанова

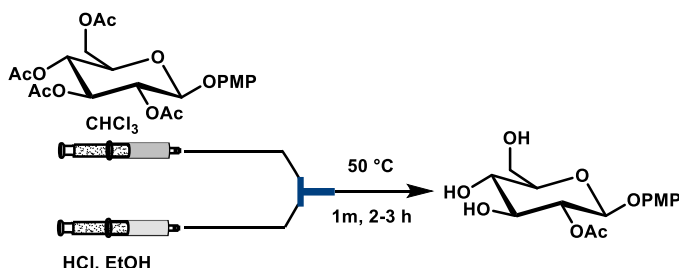
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Исследовательская школа химических и биомедицинских технологий

634050 Томск, проспект Ленина 43а. E-mail: FeAnastasia@tpu.ru

Одним из предметов исследования научной группы Е.В. Степановой является селективное снятие ацетильных групп гликозидов с получением 2'-О-ацетил гликозидов с максимальным выходом, что представляет собой особый интерес в тонком органическом синтезе [1,2]. Исследование возможности применимости проточного реактора для повышения выхода целевого продукта легло в основу данной работы.

В связи с практической ценностью целевого продукта модельным субстратом был выбран 2,3,4,6-тетра-О-ацетил-β-D-глюкопиранозид. Использовался т-образный миксер, два потока реагентов, нагрев реакционной смеси в капилляре осуществлялся с помощью глицериновой бани. Варьируемыми параметрами были растворители для первого потока (растворения исходного субстрата), температура нагрева реакционной смеси, концентрации исходных реагентов.



Контроль за ходом реакций осуществлялся с помощью ТСХ, ВЭЖХ. Метод выделения продукта с помощью метода колоночной хроматографии, доказательство структуры полученного продукта с помощью методов ЯМР.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерством науки и высшего образования Российской Федерации № 075-03-2021-287/6.

### Список литературы:

1. Stepanova, E. V., et al *Carbohydr. Res.*, **2018**, 458-459, 60–66.
2. Nagornaya, M. O., et al *Carbohydr. Res.* **2018**, 470, 27-35

## ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ПРОИЗВОДНЫХ DBMBF<sub>2</sub>

М. В. Филиппов,<sup>а,б</sup> Ю. Н. Кононевич,<sup>б</sup> Д. С. Ионов,<sup>в</sup> А. М. Музафаров,<sup>б,г</sup> А. А. Сафонов<sup>в</sup>

<sup>а</sup> Российский Химико-Технологический Университет им. Д. И. Менделеева, 125047 Москва, РФ. E-mail: maksim\_filippov\_000@mail.ru

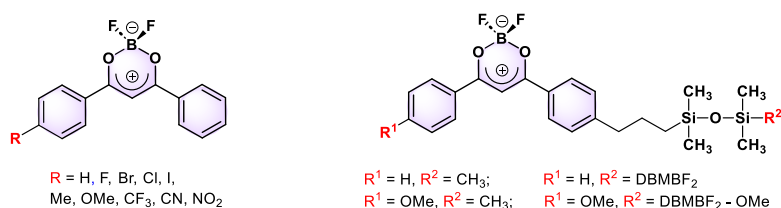
<sup>б</sup> Институт Элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова Российской Академии Наук, 119991 Москва, РФ

<sup>в</sup> Центр фотохимии, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника», Российская академия наук, 119421 Москва, РФ

<sup>г</sup> Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова Российской академии наук, 117393 Москва, РФ

Производные дибензоилметаната дифторида бора (DBMBF<sub>2</sub>), благодаря своим ценным фотофизическим свойствам, вызывают повышенный интерес у исследователей и находят широкое применение в различных областях науки и техники, например, для создания хемосенсоров<sup>[1]</sup> и оптоэлектронных устройств<sup>[2]</sup>. Основным недостатком, ограничивающим широкое использование производных DBMBF<sub>2</sub>, в частности для флуоресцентной визуализации клеток, является их низкая гидролитическая стабильность. Несмотря на большую распространенность флуоресцентных комплексов бора, в литературе практически отсутствуют работы<sup>[3]</sup> по изучению взаимосвязи между структурой и гидролитической стабильностью соединений данного класса, что представляет большой практический интерес.

В настоящей работе изучена кинетика реакции гидролиза ряда производных DBMBF<sub>2</sub> с различной природой заместителей в фенильном кольце молекулы при различной температуре.



По полученным тенденциям роста констант скорости гидролиза было установлено, что акцепторные заместители увеличивают скорость гидролиза, тогда как для донорных заместителей наблюдается обратный эффект. Особенно высокая устойчивость к гидролизу наблюдается у диад, что объясняется внутримолекулярной агрегацией фрагментов DBMBF<sub>2</sub>.

### Список литературы:

1. *New J. Chem.* **2019**, 43 (35), 13725–13734.
2. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, 350, 196–216
3. *High Energy Chemistry*, **2021**, Vol. 55, No. 5, pp. 368–374.

## СИНТЕЗ И НИТРОЛИЗ N-ПРОПАРГИЛАЗАЦИКЛАНОВ

Д.Ф. Франк<sup>1,2</sup>, П. С. Грибов<sup>1</sup>, А. Б. Шереметев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт органической химии им Н.Д. Зелинского РАН,

119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 47.

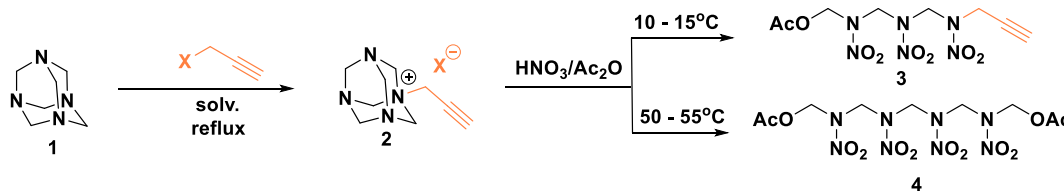
<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,

125480 Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1.

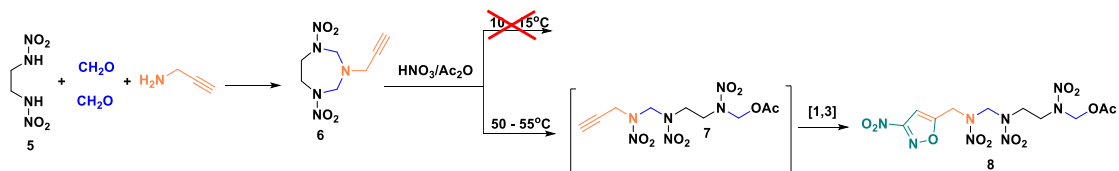
E-mail: dffrank2001@gmail.com

Известно, что нитролиз N-алкилазацикланов сопровождается раскрытием цикла, что ведёт к образованию линейных N-алкилнитраминов; при этом алкильный фрагмент не затрагивается. Целью нашей работы являлось изучение нитролиза N-пропаргилазацикланов, где не только цикл, но и пропаргильный заместитель могут потенциально участвовать в реакции с нитрующими реагентами (HNO<sub>3</sub>/Ac<sub>2</sub>O/растворитель).

Показано, что в зависимости от состава нитрующей смеси и температуры, уротропиниевые соли **2** могут быть превращены в целевой линейный нитрамин **3**, содержащий пропаргильный фрагмент (до 63%), либо в тетранитрамин **4**, т.е. продукт, не содержащий пропаргильный фрагмент.



Обнаружено, что нитролиз триазепана **7** начинается лишь при повышенной температуре. Ацетиленовый фрагмент при этом также подвергается превращениям. Как было однозначно доказано рентгеноструктурным анализом, выделенный продукт **8** включает нитроизоксазольный фрагмент.



Структуры всех продуктов подтверждены методами ИК- и <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>14</sup>N ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии, а для некоторых также проведён рентгеноструктурный анализ.

## **ПРОТОЧНО-ИНЖЕКЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДОФАМИНА НА ЭЛЕКТРОДЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ МОЛЕКУЛЯРНО- ИМПРИНТИРОВАННЫМ ПОЛИМЕРОМ И ЧАСТИЦАМИ ПАЛЛАДИЯ**

Хайруллина Д.Ю., Лексина Ю.А., Челнокова И.А., Шайдарова Л.Г.

*Казанский федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова  
420008 Казань, ул. Кремлевская 18, E-mail: khairullinadarina@gmail.com*

Дофамин (ДА) является нейротрансмиттером, который влияет как на центральную, так и на периферическую нервную систему. Нарушение действия дофаминергических рецепторов связывают с такими патологиями человека, как болезнь Паркинсона, психоз, шизофрения, дефицит внимания и биполярное расстройство.

В настоящей работе изучена возможность использования планарного электрода (ПЭ), модифицированного молекулярно-импринтированным полимером (МИП) на основе никотинамида (МИП-ПЭ) с иммобилизованными частицами палладия (Pd-МИП-ПЭ) для проточно-инжекционного амперометрического определения ДА.

Разработаны рабочие условия получения композитных электродов путем электрохимической полимеризации никотинамида в присутствии молекул-темплата ДА.

На анодной ветви циклической вольтамперограммы окисления ДА на композитном электроде Pd-МИП-ПЭ регистрируется пик при потенциале 0.55 В. Высота пика окисления ДА зависит от концентрации этого органического соединения. Многократный прирост тока на электроде Pd-МИП-ПЭ по сравнению с электродом МИП-ПЭ связан с проявлением каталитических свойств используемого металлического модификатора.

Композитный электрод Pd-МИП-ПЭ был использован в качестве детектора для амперометрического детектирования ДА. Определены рабочие условия регистрации аналитического сигнала на композитном электроде. Линейная бипологическая зависимость тока от концентрации ДА наблюдается в интервалах от  $5.0 \times 10^{-12}$  до  $5.0 \times 10^{-3}$  М.

Предложенный композитный электрод, покрытый МИП с электроосажденными частицами палладия отличается стабильностью и воспроизводимостью сигнала, обладает хорошей селективностью и чувствительностью отклика при проточно-инжекционном амперометрическом детектировании ДА.

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

## ОСОБЕННОСТИ ГИДРОЛИЗА МОНОПРОИЗВОДНЫХ β-ЦИКЛОДЕКСТРИНА

Р. Р. Хасанова, Н. В. Кутяшева, Г.И. Курочкина, М.К. Грачев

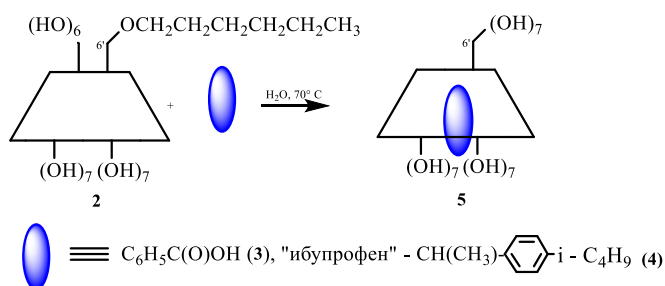
*Институт биологии и химии*

*ФГБОУ ВО «Московский педагогический государственный университет»*

*119435 Москва, ул. Малая Пироговская д.1, стр. 1. E-mail: knatali1706@mail.ru*

Важнейшая особенность циклодекстринов – способность к легкому образованию комплексов включения *гость–хозяин* – нашла самое широкое практическое применение в фармакологии, главным образом для применения циклодекстринов в качестве «контейнеров» лекарственных соединений [1]. Регионаправленная функционализация циклодекстринов представляет собой сложную в экспериментальном отношении задачу из-за присутствия в их молекулах трех типов различных по природе гидроксильных групп – два набора вторичных гидроксильных групп (при атомах С2 и С3) и один набор первичных гидроксильных групп (при атомах С6). Оказалось что, монопроизводные β-циклодекстрина **1** с фрагментами простых эфиров [2] при первичном атоме углерода С6 легко вступают в реакцию гидролиза в присутствии гостей, представляющие собой фармакологические важные кислоты.

Так при попытке введения лекарственного средства в моногексилпроизводное β-циклодекстрина (**2**) происходит полный гидролиз простой эфирной связи с образованием уже соединений включения β-циклодекстрина с бензойной (**3**) и 2-(4-изобутилфенил)-пропионовой (лекарственное средство препарата «Ибупрофен») (**4**) кислотами (в соотношении 1:1, комплекс **5**), что подтверждается данными ЯМР-спектроскопии <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C.



Гидролиз простой эфирной связи у соединения **2** подтверждается исчезновением в спектрах ЯМР <sup>13</sup>C слабopольных сигналов углеродов С6' при 66.5 м. д., связанных с простым эфирным остатком.

### Список литературы:

1. Eds E. Lichtfouse, S. Fourmentin, G. Crini, Springer, **2018**. 262 p.
2. Кутяшева Н.В, Курочкина Г.И., Соломатин Е.А., Грачев М.К. ЖОрХ. **2021**, 57, 1, 121.

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ФТАЛОЦИАНИНА ЦИНКА С ГЕКСАМОЛИБДЕНОХРОМАТОМ АММОНИЯ

В.А. Чернобривец, А.В. Орешкина, А.В. Лобанов

*ФГБОУ ВО «Московский педагогический государственный университет»*

*119991, Москва, улица М. Пироговская, дом 1/1. E-mail:*

*[va\\_chernobrivetc@student.mpgu.edu](mailto:va_chernobrivetc@student.mpgu.edu)*

Фталоцианины и их гибридные соединения, исследуются ещё с 30-х годов 20 века. По своему строению металлофталоцианины являются искусственным аналогом порфиринов. Фталоцианины относятся к группе макроциклических соединений, в состав которых входит четыре изоиндольных фрагмента. В данной работе рассматривается взаимодействие фталоцианинов с гетерополисоединениями (ГПС). ГПС – комплексные соединения, состоящие из металл-кислородных октаэдров  $MO_6$  как основной структурной единицы.

В работе проводилось сравнительно исследование взаимодействия фталоцианина цинка и третбутилфталоцианина цинка с гексамолибденохроматом аммония  $(NH_4)_4[CrMo_6O_{18}(OH)_6]$  в водных средах. Образование гибридных органо-неорганических структур наблюдали методом электронной абсорбционной спектроскопии.

Сравнение спектров независимых друг от друга соединений и их гибридных составляющих с концентрационным рядом растворов, конечной концентрацией которых является  $10^{-5}$  моль/л, показывает, что совместное нахождение в растворе органического и неорганического компонента приводит к образованию координационных соединений [1]. Анализ полученных электронных спектров поглощения фталоцианина цинка и ГПС, а также третбутилфталоцианина цинка и ГПС в воде показывает, что появляется новая полоса, не характерная для чистых веществ. Аналогичный эффект не обнаруживается при переходе фталоцианинов в водную среду из ДМФА. Также при сравнении спектров фталоцианина цинка и третбутилфталоцианина цинка наблюдалось изменение интенсивности полос. Исследование позволяет значительно расширить область применения ГПС и их производных.

Работа выполнена в рамках проекта «Исследование проблем утилизации отходов природного происхождения в целях практического использования полученных продуктов» (122122600056-9).

### Список литературы:

1. Е. А. Lukyanets, V. N. Nemykin. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2010**, 14, 1-40.



## ПРИМЕНЕНИЕ ПЛЕНОК ХИТОЗАНА ДЛЯ КУЛЬТИВИРОВАНИЯ МИКРОМИЦЕТОВ *FUSARIUM OXYSPORUM* И *TRICHODERMA HARZIANUM*

Д. С. Чернова<sup>1</sup>, Т. С. Бабичева<sup>1</sup>, Н. Н. Позднякова<sup>2</sup>, А. Б. Шиповская<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Саратовский национальный исследовательский государственный  
университет имени Н.Г. Чернышевского

<sup>2</sup>Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН  
410012 Саратов, Астраханская, 83. E-mail: darianna1703@yandex.ru

В настоящее время активно разрабатываются биотехнологические методы утилизации отходов синтетических полимеров, снижающие как энергетические затраты на их переработку, так и загрязнение окружающей среды токсичными продуктами деструкции. При этом, одним из важнейших направлений рассматривается деградация материалов микроорганизмами. Перспективными для решения данной задачи являются почвообитающие микромицеты, способные утилизировать полимеры путем ферментативной деградации макроцепи. Например, применение микромицетов *Fusarium oxysporum* и *Trichoderma harzianum* позволит приблизиться к пониманию процессов разрушения хитозана в природных экосистемах.

В данной работе для культивирования *Fusarium oxysporum* и *Trichoderma harzianum* использовали пленки хитозана с молекулярной массой 200, 460 и 530 кДа. Пленочные образцы хитозана являлись единственным источником С и N.

Установлено, что после роста микромицетов значительно снижается растворимость хитозана в классических растворяющих средах (ацетатный буфер, уксусная и соляная кислоты). Методом СЭМ зафиксированы множественные дефекты в морфоструктуре образцов, показывающие рост грибного мицелия не только на поверхности, но и в толще пленок. Элементным анализом выявлено уменьшение количества N, что может свидетельствовать о включении хитозана в метаболизм грибов. Увеличивается степень кристалличности хитозана, а на рентгеновских дифрактограммах появляются новые рефлексы, свидетельствующие о специфичном механизме биodeградации аминополисахарида в культуре микромицетов.

Обнаружено также, что в результате жизнедеятельности *Fusarium oxysporum* и *Trichoderma harzianum* образуются ферменты гидролаза и пероксидаза, выполняющие ключевую роль в деструкции синтетических полимеров. При этом, на количественные показатели роста микромицетов и активность продуцируемых ферментов влияет молекулярная масса полимерного образца. Наиболее благоприятной средой для продуцирования мицелия явился хитозан с молекулярной массой 200 кДа.

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПРОИЗВОДНЫХ 1,5-ДИНИТРО-3-ГИДРОКСИ-1,3,5-ТРИАЗЕПАНА

Д. А. Чернышов<sup>1,2</sup>, П. С. Грибов<sup>1</sup>, А. Б. Шереметев<sup>1</sup>

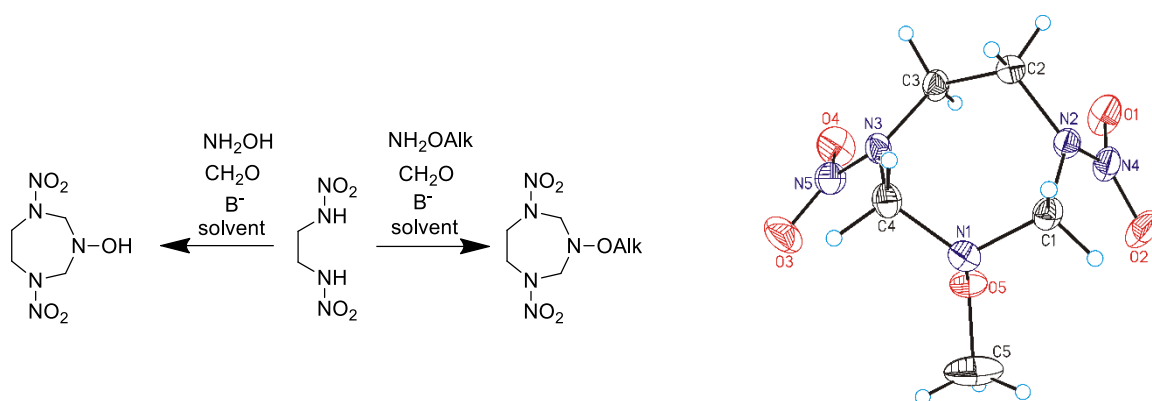
<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,

119991, Москва, Ленинский просп. 47.

E-mail: daniil.chernyshov@chemistry.msu.ru

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, 1.

Известно, что мультикомпонентная реакция Манниха между этилен-N,N'-динитрамино, формальдегидом и алкиламинами приводит к образованию 3-алкил-1,5-динитро-1,3,5-триазепанов [1]. Нами впервые показано, что, при замене алкиламинов на гидроксилламин или его O-замещенные производные, эта реакция может быть использована для получения 1,5-динитро-3-гидрокси-1,3,5-триазепана и его O-производных. В качестве источника производных гидроксилламина могут использоваться их соли, кислотную компоненту которых можно нейтрализовать щелочью в процессе реакции. Изучено влияние среды, температуры и соотношения реагентов на результат реакции. Выход целевых 1,3,5-триазепанов составляет в среднем 65-75%. Продукты охарактеризованы мультитядерным ЯМР и ИК спектроскопией. Для 1,5-динитро-3-метокси-1,3,5-триазепана (Alk = Me) выполнен рентгеноструктурный анализ.



Исследованы некоторые реакции полученных соединений.

### Список литературы:

1. П. С. Грибов; Д. Ф. Франк; А. Д. Гетманова; К. Ю. Супонитский; А. Б. Шереметев *Химия гетероциклических соединений* **2022**, 58(10), 500–505.

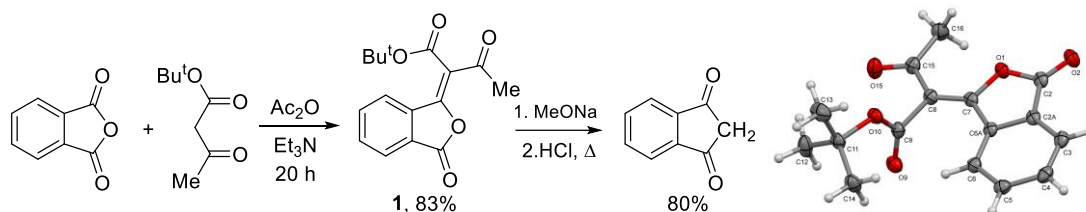
## **ТРЕТ-БУТИЛ (Е)-3-ОКСО -2-(3-ОКСОИЗОБЕНЗОФУРАН-1(3Н)-ИЛИДЕН)БУТАНОАТ**

А. С. Чечулина, Е. А. Князева, О. А. Ракитин

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

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: [alexandrachechulina@gmail.com](mailto:alexandrachechulina@gmail.com)

Органические солнечные элементы (OSC) в последние десятилетия привлекают все возрастающее внимание исследователей в связи с острой необходимостью замены невозобновляемых источников энергии на неисчерпаемую и чистую солнечную энергию. Среди них особый интерес представляют солнечные ячейки с объемным гетеропереходом благодаря их физико-химическим свойствам и большому потенциалу крупносерийного производства. Одной из ключевых частей таких ячеек являются нефуллереновые акцепторы (НФА), молекулы которых содержат структурные фрагменты производных 1Н-инден-1,3(2Н)-диона. Однако, несмотря на свою простоту, синтез 1Н-инден-1,3(2Н)-диона часто протекает с низкими выходами (20-30%) [1], что сильно ограничивает его практическое применение.



Строение соединения **1** по данным РСА

CCDC 2116243

Нами был синтезирован *трет*-бутил-(Е)-3-оксо-2-(3-оксоизобензофуран-1(3Н)-илиден)бутаноат **1** из фталевого ангидрида и *трет*-бутилацетоацетата. Дальнейшая обработка метоксидом натрия в метаноле приводила к 1Н-инден-1,3(2Н)-диону с высоким выходом. Структура промежуточного соединения **1** установлена с помощью элементного анализа, масс-спектрометрии высокого разрешения, спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа. Таким образом, нами разработан двухстадийный метод синтеза 1Н-инден-1,3(2Н)-диона – ключевого фрагмента НФА [2].

### Список литературы

1. Planells, M.; Robertson N.; *European; J. Org. Chem.* **2012**, 4947–4953.
2. Chechulina A.S.; Knyazeva E.A.; Kan B.; Duan T.; Rakitin, O.A.; *Molbank* **2023**, M1614.

## СИНТЕЗ ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ В ПРИСУТСТВИИ ГОМОГЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА В ВОДНОЙ СРЕДЕ

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

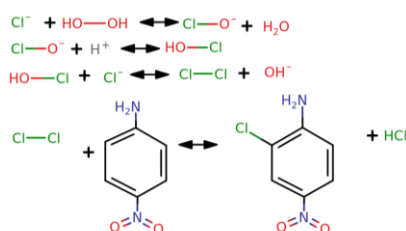
*Тамбовский государственный технический университет*

392000, г. Тамбов, ул. Советская, 106. E-mail: [shvetsmary03@gmail.com](mailto:shvetsmary03@gmail.com)

Галогенопроизводные ароматических аминов являются важным сырьем в тонком органическом синтезе, а также лакокрасочной и фармацевтической промышленности.

Нами был осуществлен синтез важного органического полупродукта – 2-хлор-4-нитроанилина путем окислительного хлорирования 4-нитроанилина в водной среде. Особенность данного способа получения заключается в ограниченной возможности выброса газообразного хлора в окружающую среду ввиду протекания реакции в растворе.

Предполагаемый механизм реакции описан в работе [1]. В результате окисления соляной кислоты пероксидом водорода образуется галогенирующий агент, который атакует органический субстрат (схема 1).



**Схема 1.** Механизм окислительного хлорирования 4-нитроанилина

Выбор катализатора (диметилсульфоксид) основан на использовании его в работе [2]. Температура протекания процесса составляла  $55^\circ\text{C}$ . Время протекания процесса 6 часов (3 часа растворение, 3 часа химическая реакция). Реакцию проводили в колбе объемом 200 мл. Частота вращения мешалки – 60 об/мин. Выход продукта составил 75%.

Чистоту полученного продукта проверяли путем определения температуры плавления, которая составила  $110^\circ\text{C}$ , что совпадает со справочными данными.

### Список литературы:

- 1.Revital Ben-Daniel, Samuël P. de Visser, Sason Shaik, Ronny Neumann *J. Am. Chem. Soc.* – **2003**, *125*, *40*, 12116–12117.
2. Пат. SU 1817772 АЗ СССР. Способ получения 2-хлор-4-нитроанилина / Красюк И. И.; заявитель и патентообразователь Ивано-Франковский завод тонкого органического синтеза. – № 4882091/04; заявл. 12.11.1990; опубл 23.05.1993.

**БЕЗМЕТАЛЬНОЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ С–О СОЧЕТАНИЕ  
N-ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ  $\alpha$ -АМИНОКИСЛОТ С  
N-ГИДРОКСИИМИДАМИ**

Шевченко М.И.,<sup>1,2</sup> Будников А.С.,<sup>1,2</sup> Крылов И.Б.,<sup>1,2</sup> Терентьев А.О.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

E-mail: mishashev4enko@yandex.ru

Неприродные аминокислоты представляют собой важный класс органических веществ, нашедших широкое применение в синтезе пептидных лекарств, биотехнологиях, а также в асимметричном синтезе [1]. Прямая С–Н функционализация природных аминокислот стала эффективным и удобным подходом для доступа к их новым неприродным аналогам.

За последние десятилетия в этой области был достигнут значительный прогресс, особенно в  $\alpha$ -C(sp<sup>3</sup>)–H функционализации производных глицина, катализируемой солями переходных металлов. Как правило, в ходе этих реакций происходит окисление производных глицина с образованием иминиевого катиона с последующей атакой нуклеофила [2].

В настоящей работе нами впервые представлена функционализация N-замещенных производных  $\alpha$ -аминокислот путем их реакции радикального окислительного С–О сочетания с N-гидроксиимидами. N-оксильные радикалы, в качестве предшественников которых выступают N-гидроксисоединения, выступают одновременно в качестве окислителя и партнера по С–О сочетанию [3, 4]. Отличительными особенностями разработанного нами подхода являются его простота и мягкие условия проведения реакции, а также отсутствие соединений переходных металлов в качестве окислителей и катализаторов.

**Список литературы:**

1. Lang, K., Chin, J. W., *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 9, 4764
2. San Segundo, M., Correa A., *Synthesis*, **2018**, *50*, 2853
3. Tretyakov, E. V., Ovcharenko, V. I.; Terent'ev, A. O., Krylov, I. B., Magdesieva, T. V., Mazhukin, D. G., Gritsan, N. P. *Russ. Chem. Rev.* **2022**, *91* (2), RCR5025
4. Krylov, I. B., Vil', V. A., Terent'ev, A. O. *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, *11*, 92

## НЕОЖИДАННОЕ НАПРАВЛЕНИЕ НИТРОВАНИЯ N-ФЕНИЛПИРАЗОЛ[3,4-d][1,2,3]-ТРИАЗОЛОВ

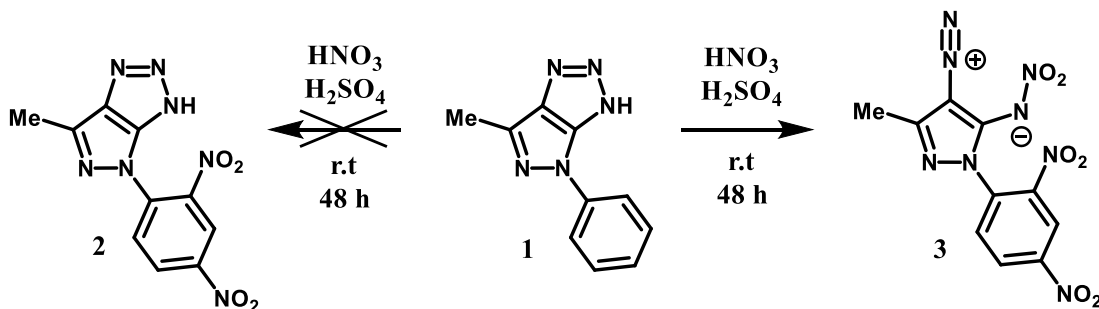
Д. С. Штивель, Т. Э. Хоранян, А. В. Корманов, И. Л. Далингер

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

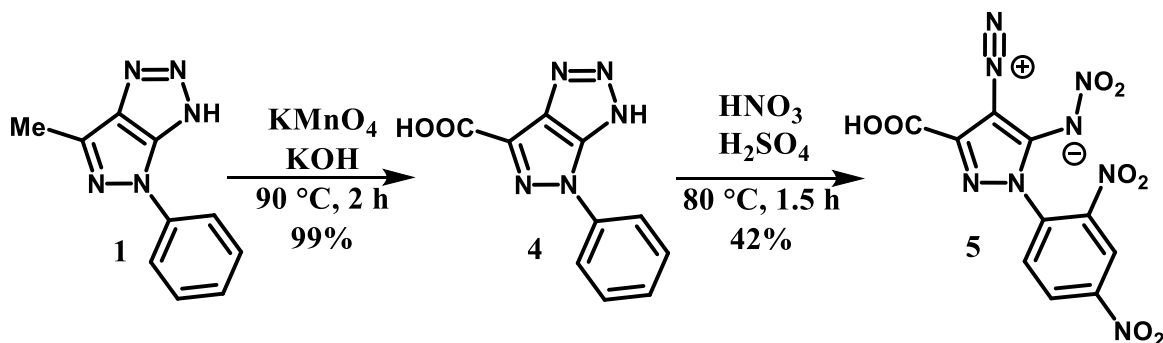
119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: dia.danilova2016@yandex.ru

Использование аннелированных гетероциклических систем в качестве каркаса является перспективным подходом в синтезе энергоемких соединений благодаря более высокой энтальпии образования, плотности и термической стабильности. Одной из таких перспективных аннелированных систем является пиразол[3,4-d][1,2,3]триазол.

С целью разработки методов инсталляции эксплозифорных групп в систему пиразол[3,4-d][1,2,3]триазола нами изучено нитрование наиболее синтетически доступного 6-метил-N-фенил-пиразол[3,4-d][1,2,3]триазола (**1**). Нами показано, что в результате реакции вместо ожидаемого динитрофенильного производного **2** образуется продукт раскрытия триазольного цикла - диазонитрамин **3**.



Оказалось, что данное направление реакции является общим и нитрование кислоты так же приводит к продукту **5** с диазонитраминной структурой.



Структура соединений **3** и **5** была однозначно установлена методом РСА.

## ЦИКЛИЧЕСКИЕ ДИАЦИЛ ПЕРОКСИДЫ – О-ЭЛЕКТРОФИЛЫ В РЕАКЦИИ С ЕНОЛАЦЕТАТАМИ

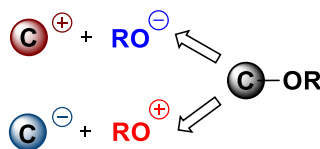
Д. В. Шуингалиева<sup>1,2</sup>, Е. С. Горлов<sup>1</sup>, В. А. Виль<sup>1</sup>, А. О. Терентьев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

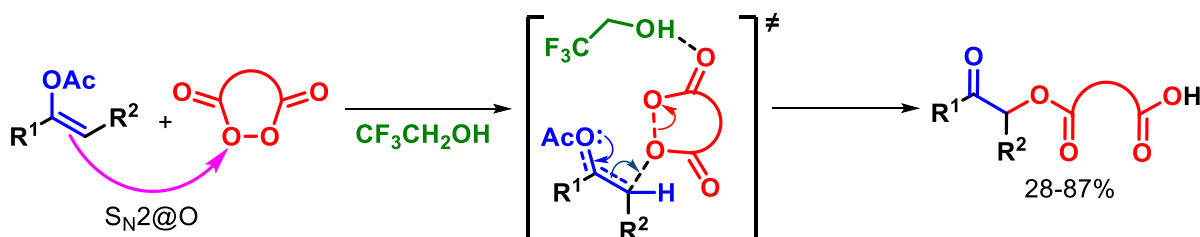
119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: diana-shuingalieva@mail.ru

<sup>2</sup>РХТУ им. Д. И. Менделеева, 125047, Россия, Москва, Миусская пл., 9

Нуклеофильное замещение – это фундаментальное превращение, которое используется в том числе для создания С-О связей. В большинстве случаев оно происходит между частицей с отрицательным зарядом на кислороде, выступающей в роли нуклеофила, и частицей, имеющей электрофильный центр на атоме углерода. Процессы, в которых полярность взаимодействующих частиц обращена, редки и мало изучены.



Был обнаружен процесс образования С-О связей, в котором полярность взаимодействующих частиц обращена – взаимодействие циклических диацил пероксидов, формально являющихся частицей «RO<sup>+</sup>», с енолацетатми, несущими отрицательный заряд на атоме углерода. Ключевая стадия механизма реакции – нуклеофильное замещение на атоме кислорода (S<sub>N</sub>2@O). Важную роль в данном превращении играет трифторэтанол, который катализирует реакцию за счёт образования водородных связей с молекулой пероксида. В результате реакции были получены α-ацилоксилированные кетоны.



Обнаруженное превращение является редким примером реакции окислительного С-О сочетания, протекающей как нуклеофильное замещение на атоме кислорода (S<sub>N</sub>2@O) [1].

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

### Список литературы:

1. Vil', V. A.; Gorlov, E. S.; Shuingalieva, D. V.; Kunitsyn, A. Y.; Krivoshchapov, N. V.; Medvedev, M. G.; Igor V. Alabugin; Terent'ev, A. O. *J. Org. Chem.* **2022**, 87, 21, 13980-13989.

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА КОНКУРЕНЦИЮ ПРОЦЕССОВ ПРОТОНИРОВАНИЯ АЦЕТИЛ- И ДИАЦЕТИЛФЕРРОЦЕНА И ИХ ОКИСЛЕНИЯ ЙОДОМ

Н. Н. Шуклина, В. М. Фомин

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,*

*Нижний Новгород, E-mail: niieh325@bk.ru*

Известно, что окисление функциональных производных ферроцена может происходить по двум механизмам: 1) в результате прямого взаимодействия металлокомплексов (МК) с окислителем; 2) в результате протонирования МК и редокс-изомерии образовавшихся карбокатионов [1,2]. В настоящем сообщении излагаются результаты исследования природы растворителя на конкуренцию этих процессов в системе  $\text{МК} + \text{I}_2 + \text{HX}$ , где МК = ацетилферроцен, 1,1' – диацетилферроцен.

Показано, что в диоксане йод не окисляет указанные металлокомплексы и образование катиона ферроцена происходит в результате их протонирования. Добавки йода в систему  $\text{МК} + \text{HClO}_4$  приводят к снижению скорости процесса, вплоть до его полной остановки (в случае диацетилферроцена), что может быть результатом дезактивации карбокатионов за счет образования комплекса [карбокатион ·  $\text{I}_2$ ].

В ацетонитриле йод способен окислять только ацетилферроцен. Добавки кислоты в реакционную смесь, содержащую МК и йод, не ускоряют, а тормозят реакцию, что связано с уменьшением текущей концентрации МК за счет его протонирования, при этом образующийся карбокатион не склонен к редокс-изомерии вследствие его стабилизации в результате неспецифической сольватации.

Разбавление ацетонитрила водой или этанолом приводит к достаточно сложной зависимости скорости реакции от концентрации введенных добавок, обусловленной наложением различных эффектов на скорость процесса: реакции карбокатионов с водой или этанолом, специфической и неспецифической сольватацией.

Влияние растворителя отражено в схемах процессов, кинетический анализ которых приводит уравнениям, которые полностью соответствует полученным экспериментальным данным.

### Список литературы:

1. Фомин В., Широков А., Кочеткова К. Oxidation of derivants of ferrocene by molecular oxygen and peroxides. Kinetic and mechanism of reactions. *LAP Lambert Academic Publishing*. 2017. 361.
2. В. М. Фомин, Н. Н. Шуклина. *Журнал физической химии*. 2021. 91(7), 1078-1091.



## ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ $\alpha$ -ХЛОРМЕТИЛФОСФОНАТОВ С МОРФОЛИНОМ В ПРИСУТСТВИИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СЕРЫ

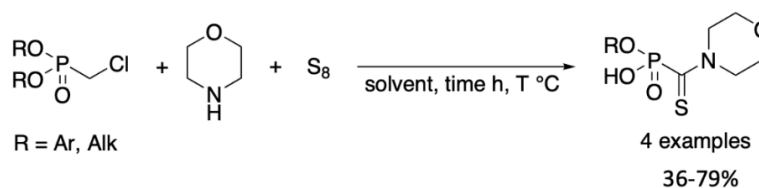
Шумакова В. С., Волкова Ю.А., Заварзин И.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия

E-mail: [valentina.shumakova@mail.ru](mailto:valentina.shumakova@mail.ru)

Тиоамиды – важный класс органических соединений, обладающий широким спектром биологической активности и находящий применение в материальной, супромолекулярной и органической химии [1]. Относительно мало изученными в силу своей труднодоступности являются фосфорилзамещенные тиоамиды, представляющие интерес как потенциальные пестициды и гербициды, а также как синтетические предшественники фосфорилзамещенных гетероциклических и линейных структур. Один из методов синтеза тиоамидов, получивший широкое распространение благодаря своей эффективности в получении труднодоступных и высоко функционализированных продуктов, — трехкомпонентное сочетание активированных метиленовых соединений с аминами и элементарной серой, известное как реакция Вильгеродта-Киндлера [2,3].

В настоящей работе нами впервые систематически было изучено взаимодействие  $\alpha$ -хлорметилфосфонатов с морфолином в присутствии молекулярной серы (Схема 1). Было показано, что в мягких условиях, при использовании морфолина в качестве растворителя, образуются соответствующие морфолиды фосфорилтиоуравьиной кислоты. Реакции сопровождались гидролизом одной из эфирных групп; продукты были выделены колоночной хроматографией с выходами 36-79%



### Схема 3. Синтез тиоморфолидов, модифицированных фосфонатными остатками

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

### Список литературы:

- Biosynthesis and Chemical Applications of Thioamides // Nilkamal Mahanta, D. Miklos Szantai-Kis, E. James Petersson, and Douglas A. Mitchell **2019**, *14* (2), 142-163
- Priebbenow D. L., Bolm C., *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 19.
- M. Kozlov, A. Kozlov, A. Komkov, K. Lyssenko, I. Zavarzin, Y. Volkova. *Adv. Synth. Catal.* **2019**, *361*, 2904.

## ДИИМИННЫЕ ПРОИЗВОДНЫХ (ТИА)КАЛИКС[4]АРЕНОВ С *o*-ВАНИЛИНОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ В КАЧЕСТВЕ ЛИГАНДОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МАГНИТОАКТИВНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Шутилов И.Д.<sup>2</sup>, Стрельникова Ю.В.<sup>1,2</sup>, Овсянников А.С.<sup>1</sup>, Исламов Д.Р.<sup>1</sup>, Пятаев А.В.<sup>2</sup>, Дороватовский П.В.<sup>3</sup>, Лазаренко В.А.<sup>3</sup> Литвинов И.А.<sup>1</sup>, Губайдуллин А.Т.<sup>1</sup>, Соловьева С.Е.<sup>1</sup>, Антипин И.С.<sup>1,2</sup>

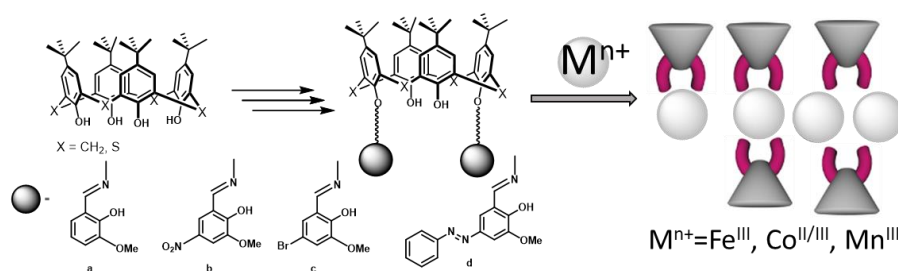
<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский научный центр РАН, 420088, Казань, ул. Академика Арбузова, 8.

<sup>2</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008, Казань, ул. Кремлевская, 18,

<sup>3</sup>Национальный Исследовательский центр «Курчатовский институт», 123182, Москва, Площадь Академика Курчатова, 1.

(Тиа)каликс[4]арены являются привлекательными лигандами для молекулярного дизайна металл-органических структур с настраиваемыми функциональными свойствами (магнетизм, люминесценция и т.д.), благодаря неограниченным возможностям введения различных по природе координационных центров на нижний и/или верхний ободы [1].

В настоящей работе представлен синтез новых оснований Шиффа на основе дизамещённых иминопроизводных *трет*-бутилкаликс[4]арена, содержащих *o*-ванилиновый фрагмент. Макроциклические основания Шиффа способны хелатировать ионы как *d*-, так и *f*-металлов, образуя новые магнитоактивные комплексы, обладающие широким потенциалом применения в квантовых технологиях для хранения и обработки информации [2]. В связи с этим на основе новых синтезированных диминных производных (тия)каликс[4]аренов были получены комплексы с катионами Fe<sup>III</sup>, Co<sup>II/III</sup>, Mn<sup>III</sup>, структура которых была установлена методом монокристалльного РСА.



**Рис. 1.** а) Стратегия синтеза новых макроциклических лигандов на основе (тия)каликс[4]аренов и б) и комплексов с катионами *d*-металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-73-10139).

### Список литературы:

1. Ovsyannikov A., Solovieva S., Antipin I., Ferlay S.. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, 352, 151–186.
2. Chaabane L., Chahdoura H., Moslah W., Snoussi M., Beyou E., Lahcini M., Srairi-Abid N., Baouab M. H. V. *Appl. Organomet. Chem.* **2019**. 33(5), 4860.

## СИНТЕЗ МАРГАНЦЕВЫХ КЛАСТЕРОВ НА ОСНОВЕ КАЛИКС[4]АРЕНОВ С КОНТРОЛИРУЕМЫМИ МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЕ

Шутилов И.Д.<sup>1</sup>, Стрельникова Ю.В.<sup>1,2</sup>, Овсянников А.С.<sup>2</sup>, Исламов Д.Р.<sup>2</sup>, Дороватовский П.В.<sup>3</sup>, Лазаренко В.А.<sup>3</sup> Литвинов И.А.<sup>2</sup>, Губайдуллин А.Т.<sup>2</sup>, Соловьева С.Е.<sup>2</sup>, Антипин И.С.<sup>1,2</sup>

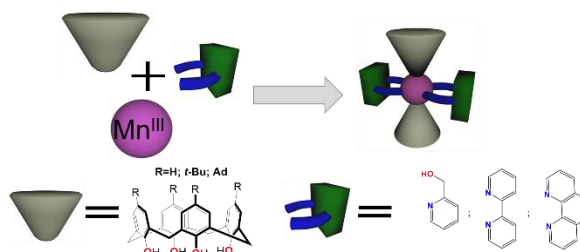
<sup>1</sup> Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
420008, Казань, ул. Кремлевская, 18, Россия

<sup>2</sup> Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский  
научный центр РАН, 420088, Казань, ул. Академика Арбузова, 8, Россия

<sup>3</sup> Национальный Исследовательский центр «Курчатовский институт»,  
123182, Москва, Площадь Академика Курчатова, 1, Россия

Каликс[4]арены в конфигурации конус являются привлекательными полидентатными лигандами для создания ряда дискретных супрамолекулярных структур – кластеров с *d*-/*f*-элементами, обладающих различными функциональными свойствами, в том числе, мономолекулярного магнетизма (SMM) [1-2]. Благодаря возможности функционализации каликсареновой платформы за счёт введения различных заместителей на верхний обод макроцикла, а также вовлечения в координационную сферу низкомолекулярных хелатных солигандов появляется возможность контроля над магнитными свойствами металлокластеров.

В данном исследовании представлен синтез марганцевых кластеров на основе производных каликс[4]арена, а также обсуждается влияние хелатного со-лиганда (пиридинметанол, бипиридин, фенантролин) на наблюдаемые структурный мотив и магнитные свойства полученных металлокластеров.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 19-73- 20035).

### Список литературы:

1. Aldoshin S. M.; Sanina N. A.; Solovieva S. E.; Antipin I. S.; Dmitriev A. I.; Morgunov R. B. *Russ.Chem.Bull., Int.Ed.*, **2013**, 62, 536542
2. Aldoshin S.M., Antipin I.S., Kniazeva M.V., Korchagin D.V., Morgunov R.B., Ovsyannikov A.S., Palii A.V., Sanina N.A., Shilov G.V., Solovieva S.E. *Israel J. of Chem.*, **2020**, 60, 600.

## ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ ТРИСАХАРИДА, РОДСТВЕННОГО ХОНДРОИТИНСУЛЬФАТАМ

Е. Р. Щербакова, Е. В. Сухова, Н. Е. Устюжанина, Н. Э. Нифантьев

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

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: liza447447@gmail.com

Хондроитинсульфаты представляют собой гликозаминогликаны. Они обнаружены в организме человека и млекопитающих. Благодаря обилию сульфатных, а также карбоксильных групп уруновой кислоты, ГАГ являются полианионами и имеют отрицательный заряд, что позволяет им связываться с белками и липидами. Данные полисахариды играют важную роль в процессе межклеточного распознавания, формирования нервной ткани, адгезии, а также оказывают влияние на пролиферацию клеток и онкогенез. В связи с этим синтетические олигосахаридные фрагменты хондроитинсульфатов крайне востребованы в качестве моделей для проведения гликобиологических исследований, направленных на разработку лекарственных средств.

Целью данной работы является разработка подходов к синтезу сульфатированных и не сульфатированных по О-4 и О-6 GalNAc фрагментов хондроитинсульфата. Целевые ди-, трисахаридные фрагменты планируется получить в виде  $\beta$ -(3-аминопропилглюкозидов), что позволит конъюгировать их с метками, белками и полимерными носителями с получением препаратов для проведения гликобиологических исследований.

Для введения в целевую структуру N-ацетил-галактозамина в качестве предшественника галактозамина был использован 2-азидофенилселенид (Схема 1). В ходе работы были также исследованы активности гликозил-доноров в реакциях гликозирования.

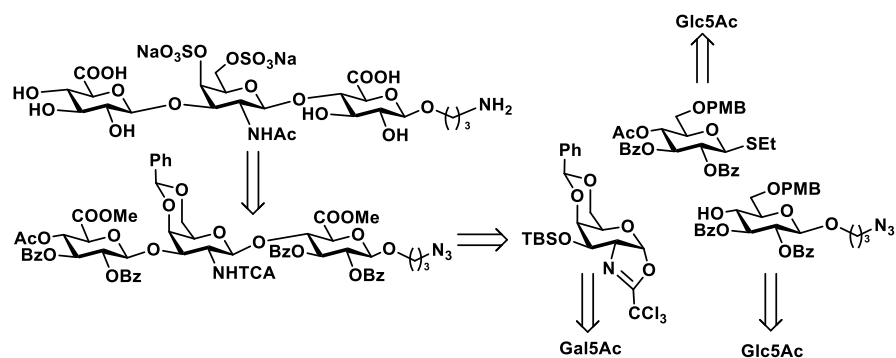


Схема 1. Синтез трисахарида

В результате работы были получены и охарактеризованы комплексом физико-химических методов (ЯМР, масс-спектрометрия) универсальные блоки-предшественники, использование которых позволит получить весь необходимый спектр соединений для биологических испытаний.

## СИНТЕЗ И ОЦЕНКА АНТИПРОЛИФЕРАТИВНОЙ АКТИВНОСТИ КОНЬЮГАТОВ БИС(ДИКАРБОЛЛИДА) КОБАЛЬТА И ЖЕЛЕЗА С ХОЛЕСТЕРИНОМ

К.Э. Эрдели<sup>1,2</sup>, С. В. Тимофеев<sup>1,3</sup>, А. А. Друзина<sup>1</sup>, А. А. Антонец<sup>3</sup>, А. А. Назаров<sup>3</sup>,

<sup>1</sup>Национальный исследовательский университет «Высшая Школа Экономики», Москва.

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им.

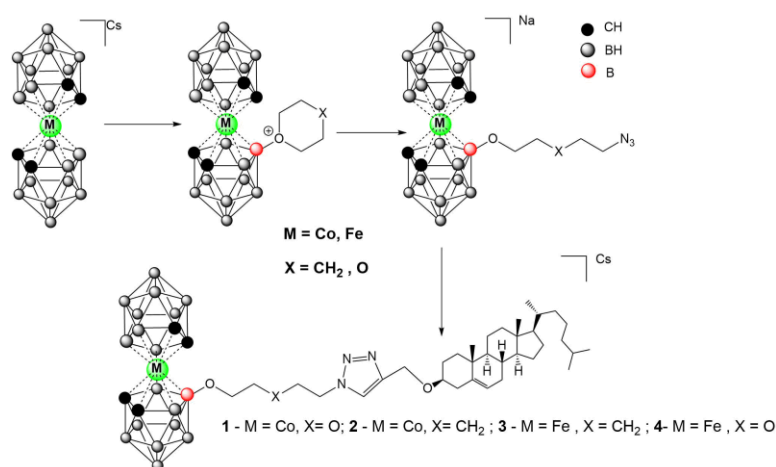
А.Н. Несмеянова Российской Академии наук, Москва.

<sup>3</sup>Московский Государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва.

E-mail: [erd.cyrill@gmail.com](mailto:erd.cyrill@gmail.com)

Бор-нейтронозахватная терапия (БНЗТ) — это бинарная противораковая технология, основанная на ядерной реакции двух нетоксичных компонентов - нерадиоактивного <sup>10</sup>B и низкоэнергетических тепловых нейтронов, которая приводит к образованию продуктов, поражающих раковую клетку.

Целью данной работы стал синтез ряда новых биоконъюгатов на основе бис(дикарболлида) кобальта и железа с холестерином.



Были синтезированы новые биоконъюгаты на основе бис(дикарболлида) железа и кобальта. Полученные соединения выделены и охарактеризованы методами ЯМР <sup>1</sup>H, ЯМР <sup>11</sup>B, ЯМР <sup>13</sup>C -спектроскопии и ИК-спектроскопии, а также масс-спектрометрией высокого разрешения.

Одним из необходимых требований БНЗТ является отсутствие токсичности используемых борсодержащих производных. Так, исследования цитотоксичности показали, что полученные соединения малотоксичны (IC<sub>50</sub> > 200 мкмоль•л<sup>-1</sup>) и их антипролиферативная активность не зависит от строения спейсера и варьирования металлов (Co, Fe) в дикарболлидном лиганде.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант: 20-73-00228).

## КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ДИАМИНОКАРБЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ(II) В ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ПО СУЗУКИ

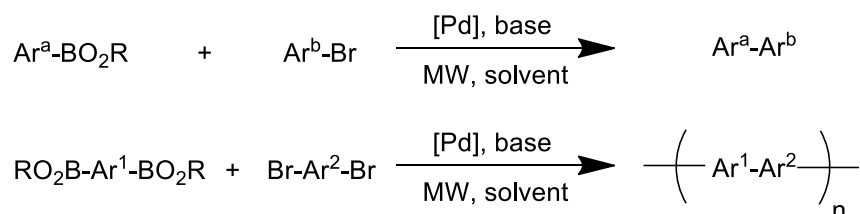
А. А. Якиманский, Т. Г. Чулкова, А. В. Якиманский

*Институт высокомолекулярных соединений РАН,*

*199004, Санкт-Петербург, Большой пр. В.О. 31. E-mail: yakimanskii@gmail.com*

Ациклические диаминокарбеновые комплексы палладия(II) несколько десятилетий успешно применяются в качестве катализаторов различных реакций кросс-сочетания и в особенности в сочетании по Сузуки [1]. Вместе с тем, реакция поликонденсации по Сузуки с участием комплексов палладия(0) и (II) активно используется в химии полимеров, в том числе в получении сополифлуоренов [2,3]. Однако, поведение систем, содержащих диаминокарбеновые комплексы палладия(II), в условиях поликонденсации по Сузуки остается малоизученным.

В работе проведен сравнительный анализ каталитической активности серии диаминокарбеновых комплексов, содержащих гидразонкарбеновый лиганд. Комплексы ввели в модельную реакцию кросс-сочетания и в реакцию поликонденсации по Сузуки, в различных условиях. Изучено влияние стерических и электронных эффектов заместителей в катализаторе на выход реакции и подобраны оптимальные условия ее проведения.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 23-43-00060).

### Список литературы:

1. Boyarskiy V. P., Luzyanin K. V., Kukushkin V. Yu. Adv. Organomet. Chem. and Cat., Ed. by Pombeiro A. J. L. **2014**, Ch. 11, 145.
2. Krishna A., Lunchev A. V., Grimsdale A. C., Synth. Methods for Conjugated Polymers and Carbon Mat. Ed. by Leclerc M. and Morin. J.-F. **2017**, Ch. 2, 59.
3. Simonova M., Yakimansky A. V., et al. *Materials Today Chem.* **2021**, 22, 100553.

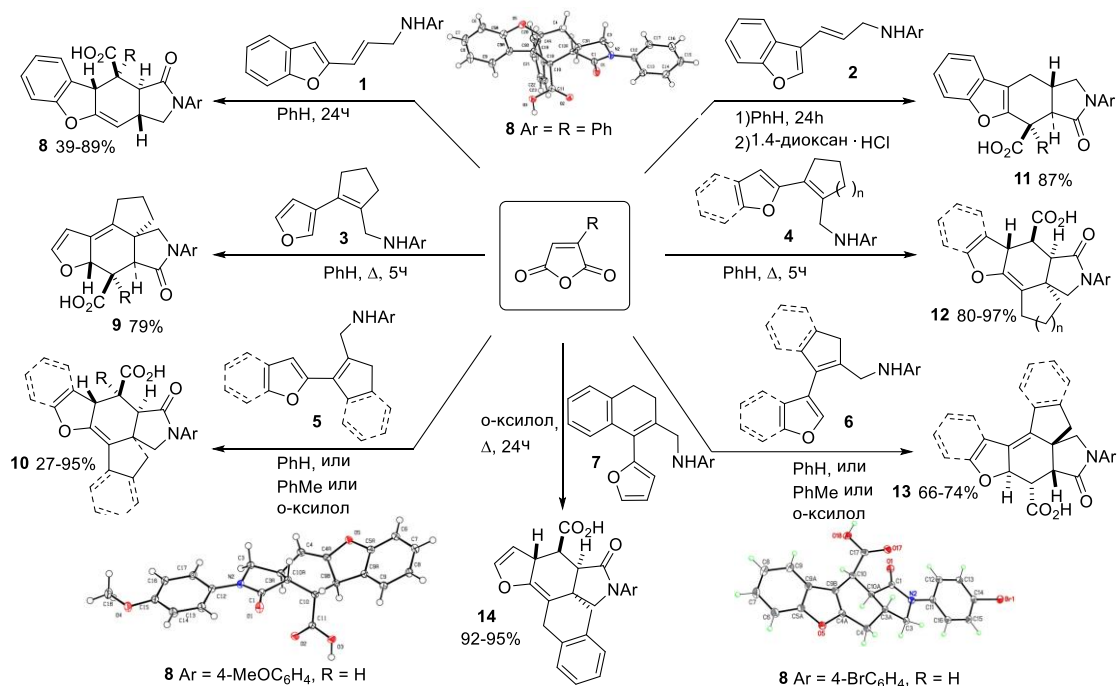
# СИНТЕЗ ФУРОИЗОИНДОЛКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ IMDAV РЕАКЦИЕЙ

Е. Д. Яковлева, П. П. Ерохин, Е. Р. Шелухо, В. П. Зайцев

Российский Университет Дружбы Народов,

117198 Москва, ул. Миклухо-Маклая 6. E-mail: zavtsev-vp@rudn.ru

Известно, что производные фурана с различными карбоциклическими и ароматическими фрагментами обладают разнообразной биологической активностью [1]. Поэтому нами систематически изучается взаимодействие малеинового ангидрида и его производных с фурилаллиламинами, приводящими к фуро[2,3-*f*]изоиндолам с высоким потенциалом биоактивности [2-3]. Данная реакция включает в себя две стадии: ацилирование атома азота в 2- и 3-фурилаллиламинах **1-7** и последующее внутримолекулярное [4+2]циклоприсоединение, что ведет к образованию кристаллических фууроизоиндолокарбонových кислот типа **8-14**. В некоторых случаях наблюдается прототропный сдвиг, ведущий к восстановлению ароматичности фуранового фрагмента.



Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 22-23-00179).

## Список литературы:

1. Nevagi, R. J., Dighe, S. N., & Dighe, S. N. *Eur. J. Med. Chem.*, **2015**, 97, 561-581.
2. Horak, U.I.; Lytvyn, R.Z.; Homza, Y.V.; Zaytsev, V.P. *et al. Tetrahedron Lett.*, **2015**, 56, 4499-4501.
3. Zubkov, F.I., Zaytsev, V.P. *et al. Tetrahedron*, **2016**, 72, 2239-2253.

*X Молодежная конференция ИОХ РАН  
29-31 мая 2023г.*