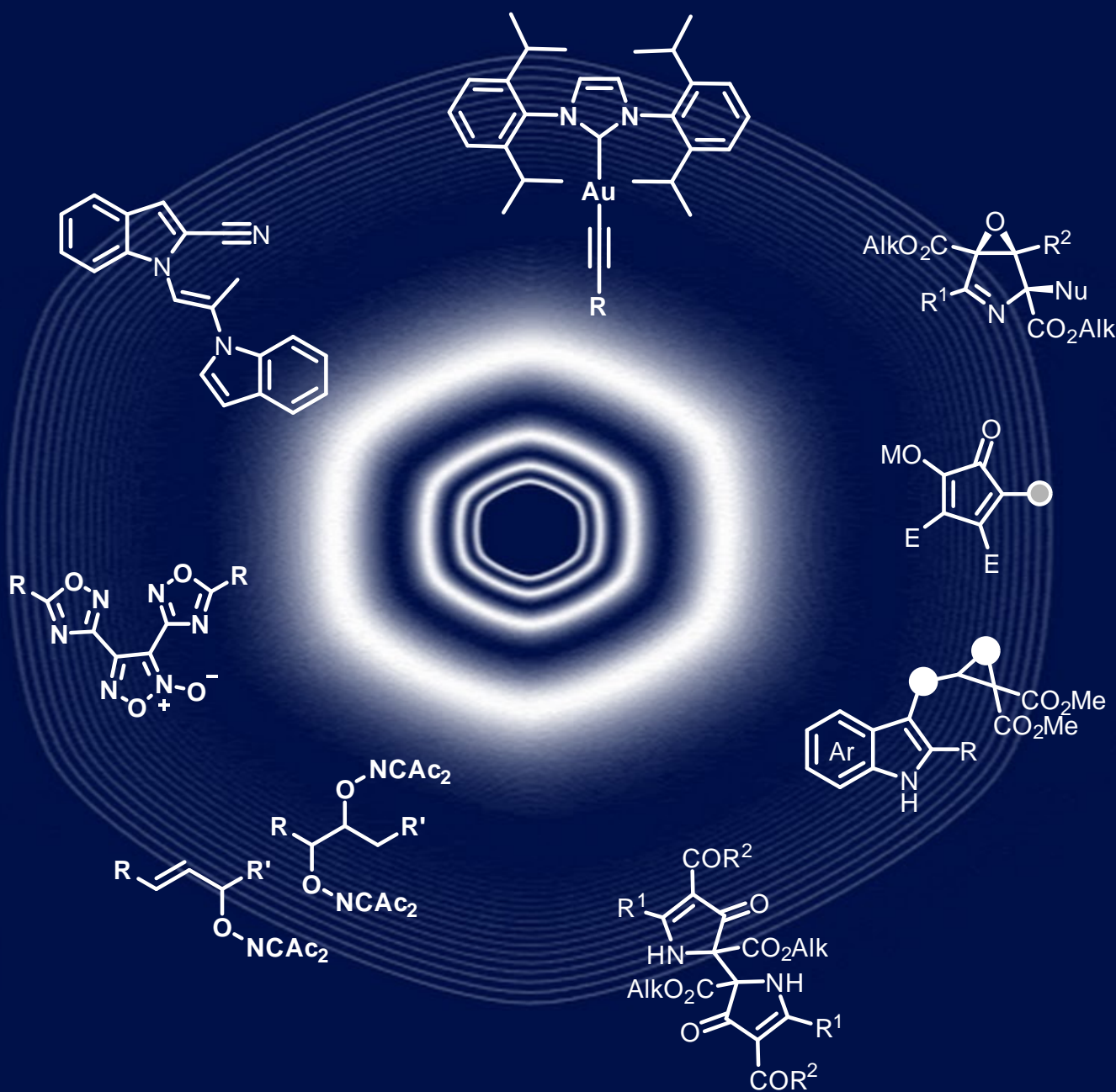




X МОЛОДЕЖНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ИОХ РАН

к 300-летию Российской академии науки и 90-летию Института органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,

29–31 мая 2023 г.



Сборник тезисов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук
(ИОХ РАН)



X Молодежная конференция ИОХ РАН,

к 300-летию Российской академии наук и 90-летию Института органической химии им. Н. Д. Зелинского

Научный комитет:

Егоров М.П.	Академик РАН	Ломоносов И.В.	член-корр. РАН
Анаников В.П.	Академик РАН	Максимов А.Л.	член-корр. РАН
Бубнов Ю.Н.	Академик РАН	Никишин Г.И.	член-корр. РАН
Верещагин А.Н.	д.х.н.	Нифантьев Н.Э.	член-корр. РАН
Горбунова Ю.Г.	Академик РАН	Пономаренко С.А.	член-корр. РАН
Дильман А.Д.	член-корр. РАН	Стахеев А.Ю.	д.х.н., профессор
Злотин С.Г.	член-корр. РАН	Тартаковский В.А.	Академик РАН
Иванов В.К.	член-корр. РАН	Терентьев А.О.	член-корр. РАН
Калмыков С.Н.	Академик РАН	Трифонов А.А.	член-корр. РАН

Организационный комитет:

Председатель: Егоров М.П., академик, директор ИОХ РАН			
Заместители председателя: к.х.н. Яременко И.А., д.х.н. Ферштат Л.Л.			
Барсебян Я.А.	асп.	Изместьев А.Н.	к.х.н.
Битюков О.В.	к.х.н.	Кудрявцева Е.Н.	асп.
Борисов Д.Д.	к.х.н.	Ларин А.А.	к.х.н.
Будников А.С.	асп.	Мулина О.М.	к.х.н.
Воронин А.А.	к.х.н.	Прима Д.О.	к.х.н.
Галочкин А.А.	асп.	Радулов П.С.	к.х.н.
Ерохин К.С.	к.х.н.	Фоменков Д.И.	асп.
Жарков М.Н.	к.х.н.	Фролов Н.А.	к.х.н.

Спонсоры конференции:



29–31 мая 2023 г.

ЕГОРОВ МИХАИЛ ПЕТРОВИЧ



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

От лица председателя организационного комитета рад приветствовать вас – участников X Молодёжной конференции ИОХ РАН, проводимой к 300-летию Российской академии наук и 90-летию Института органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН. Конференция будет проводиться с 29 по 31 мая 2023 года уже в десятый юбилейный раз. Это научное мероприятие неизменно вызывает высокий интерес и привлекает большое количество молодых ученых из самых разных научных центров России и стран СНГ. По сложившейся традиции программа конференции включает устные, устные флеш и стендовые сообщения молодых ученых, а также несколько пленарных и ключевых лекций по актуальным направлениям в современной химии. Основная цель конференции заключается в стимулировании личного общения студентов, аспирантов и научных сотрудников, а также широкого научного обсуждения представляемых докладов для реализации успешной научной деятельности. Будем искренне рады видеть Вас в числе участников конференции.

X Молодежная конференция ИОХ РАН

29-31 мая 2023 г., Москва

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ.....	2
КЛЮЧЕВЫЕ ДОКЛАДЫ.....	8
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ.....	15
УСТНЫЕ ФЛЕШ-ДОКЛАДЫ.....	61
ПОСТЕРНЫЕ ДОКЛАДЫ.....	102

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

HARNESSING ENERGY OF CHEMICAL BONDS: FROM STEREOELECTRONIC FRUSTRATION TO ELECTRON UPCONVERSION

Alabugin I. V.^{1,2}

1 Department of Chemistry and Biochemistry, Florida State University, Tallahassee, Fl, 32306

2 Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Akad. Arbuzov st. 8, Kazan, 420088, Russia. E-mail: ialabugin@fsu.edu

Molecules store energy and, as bonds are formed and broken, every chemical process can either store or release energy. This talk will discuss practical ways for incorporating this common knowledge into reaction design and in searching for new physical phenomena.

After outlining the interplay of kinetics with thermodynamics and the special role of weak bonds in catalysis, I will discuss energy stored in common functional groups, introduce the familiar textbook functionalities that accumulate more energy than an excited state, and show how O-O bonds can rival C-C bonds as building block for creating complex polycyclic organic molecules. I will show that the key to in controlling the flow of energy in chemical reactions is in using unique stereoelectronic features of each functionality and in coupling unfavorable and favorable elementary steps in a chain of chemical transformations.

In the final part, I will introduce the phenomenon of electron upconversion, a counterintuitive way to transform weak reductants into strong reductants in a thermodynamically favorable fashion. Such processes enable electrocatalytic transformations where a single electron can drive multiple catalytic cycles.

References

Alkyne Origami: Folding Oligoalkynes into Polyaromatics. I. V. Alabugin, E. Gonzalez-Rodriguez. *Acc. Chem. Res.*, **2018**, *51*, 1206.

Stereoelectronic Power of Oxygen in Control of Chemical Reactivity: the Anomeric Effect is not Alone. I. V. Alabugin, L. Kuhn, M. G. Medvedev, N. V. Krivoshchapov, V. A. Vil', I. A. Yaremenko, P. Mehaffy, M. Yarie, A. O. Terent'ev, M.A. Zolfigol. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 1025.

Marriage of Peroxides and Nitrogen Heterocycles: Selective Three-Component Assembly, Upconversion of Reductants. M. A. Syroeshkin, F. Kuriakose, E. A. Saverina, V. A. Timofeeva, M. P. Egorov, I. V. Alabugin. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, 5532.

This work is sponsored by the National Science Foundation (CHE-2102579) and by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation at FRC Kazan Scientific Center (grant No. 075-15-2022-1128).

НЕКОВАЛЕНТНЫЙ ПОДХОД К НАСТРОЙКЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ

М. А. Кинжалов

Санкт-Петербургский государственный университет

198504 Санкт-Петербург, Университетский пр. 26. E-mail: m.kinzhalov@spbu.ru

Настройка люминесцентных свойств малых молекул путем изменения молекулярной упаковки является привлекательным подходом. Такая стратегия делает возможным расширение оптических свойств за счет получения набора твердых веществ — полиморфов, сольватов, аморфной фазы, нано/микрористаллов и многокомпонентных систем — с различным расположением люминофоров и, следовательно, различными фотофизическими характеристиками. Использование методов супрамолекулярной химии в создании светоизлучающих материалов позволяет, с одной стороны, решить проблему неконтролируемого изменения фотофизических характеристик, с другой стороны – может быть использовано для улучшения эффективности эмиссии. Кроме того, поскольку определяющие взаимное расположение молекул люминофора в полиморфах или супрамолекулярных ансамблях нековалентные взаимодействия невелики по энергии, легкость их образования и разрушения может быть использовано в создании реагирующих на внешние воздействие светоизлучающих материалов.

В докладе будут рассмотрены исследования, направленные на выявление влияния нековалентных взаимодействий разных типов на фотофизические характеристики комплексов переходных металлов, и соответствующие данные систематизированы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 21-73-10083) и с использованием оборудования Научного парка СПбГУ.

Список литературы:

1. Kinzhalov, M.A.; Grachova, E.V.; Luzyanin K.V. *Inorg. Chem. Front.* **2022**, 9, 417.
2. Sokolova, E.V.; Kinzhalov M.A. et al. *ACS Omega*, **2022**, 7, 34454.
3. Katkova, S. A.; Kinzhalov M.A. et al. *Dalton Trans.*, **2023**, 52, 4595.

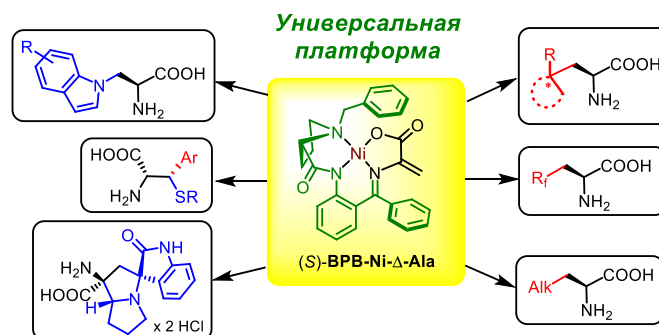
АСИММЕТРИЧЕСКИЙ МЕТАЛЛ-ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ α -АМИНОКИСЛОТ СЛОЖНОГО СТРОЕНИЯ

В. А. Ларионов

*Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской Академии
Наук (ИНЭОС РАН)*

119334 Москва, ул. Вавилова 28. E-mail: larionov@ineos.ac.ru

На сегодняшний день синтетические небелковые аминокислоты (АК) сложного строения имеют значительный интерес в биохимии и фармацевтической промышленности. Их очень часто используют при разработке новых лекарств и модификации пептидов. В большинстве случаев такие молекулы можно получить только с помощью радикальных реакций [1]. Привлекательность подхода обусловлена генерацией радикалов в мягких условиях и толерантностью к функциональным группам.



Мы разработали практически важные методы асимметрического синтеза труднодоступных АК с помощью классических ионных и радикальных реакций с использованием хирального комплекса Ni(II) Белокопя [1-4].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-53-05002.

Список литературы:

1. Larionov, V.A.; Stoletova, N.V.; Kovalev, V.I.; Smol'yakov, A.F.; Savel'yeva, T.F.; Maleev, V.I. *Org. Chem. Front.* **2019**, 6, 1094.
2. Stoletova, N.V.; Moshchenkov, A.D.; Smol'yakov, A.F.; Gugkaeva, Z.T.; Maleev, V.I.; Katayev, D.; Larionov, V.A. *Helv. Chim. Acta* **2021**, 104, e2000193.
3. Gugkaeva, Z.T.; Mardiyani, Z.Z.; Smol'yakov, A.F.; Poghosyan, A.S.; Saghyani, A.S.; Maleev, V.I.; Larionov, V.A. *Org. Lett.* **2022**, 24, 6230.
4. Gugkaeva, Z.T.; Panova, M.V.; Smol'yakov, A.F.; Medvedev, M.G.; Tsalojev, A.T.; Godovikov, I.A.; Maleev, V.I.; Larionov, V.A. *Adv. Synth. Catal.* **2022**, 364, 2395.

СИНТЕЗ ГЕТЕРОЦИКЛОВ... ИЗ ГЕТЕРОЦИКЛОВ, ИЛИ ПРИКЛЮЧЕНИЯ ГЕТЕРОПОЛИЕНОВЫХ ИНТЕРМЕДИАТОВ

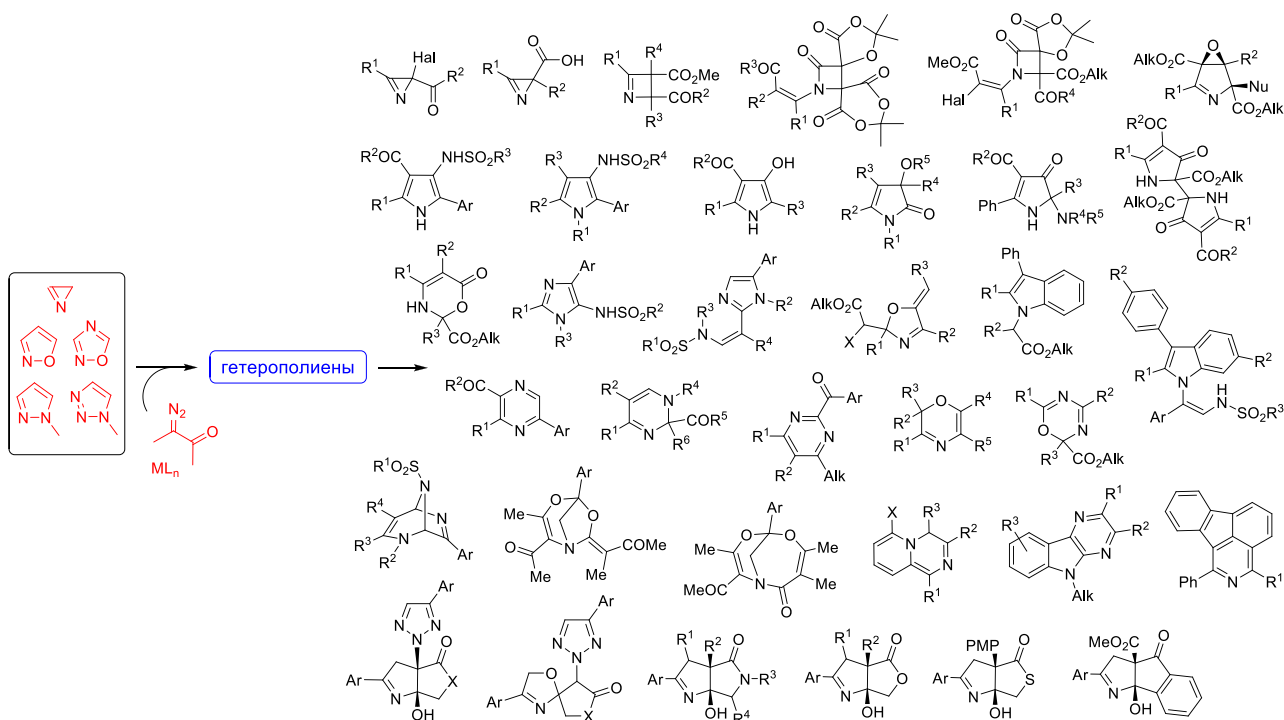
Н. В. Ростовский

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии

198504, Россия, Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский пр., 26.

E-mail: n.rostovskiy@spbu.ru

Новым направлением в методологии синтеза азотистых гетероциклов является гетерополиеновая стратегия, заключающаяся в генерировании сопряженного гетерополиена (металлоаза-, аза- или оксазаполиена) из гетероцикла (2*H*-азирина или азола, содержащего связь N–N или N–O) и последующей циклизации гетерополиена в новую гетероциклическую систему. Ключевым достоинством этой стратегии является синтез уникальных соединений, недоступных другими методами. В докладе будут представлены достигнутые результаты с фокусом на механизмы протекающих реакций.



Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 19-73-10090 и 22-73-10184.

Список литературы:

1. Rostovskii, N.V.; Sakharov, P.A.; Novikov, M.S.; Khlebnikov, A.F.; Starova G.L. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 4148.
2. Tiuftiakov, N.Y.; Strelnikova, J.O.; Filippov, I.P.; Khaidarov, A.R.; Khlebnikov, A.F.; Bunev, A.S.; Novikov, M.S.; Rostovskii, N.V. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 6998.

МАГИЯ ДОНОРНО-АКЦЕТОРНЫХ ЦИКЛОПРОПАНОВ

И. В. Трушков,¹ О. А. Иванова²

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

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

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

факультет

119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3

Циклопропаны, самые маленькие из всех возможных циклов, уникальны благодаря высокой энергии напряжения, обеспечивающей их принципиальную способность вступать в самые разнообразные. Однако сам циклопропан и многие его производные кинетически весьма инертны; их внутренняя энергия не склонна превращаться в химическую, а когда превращается, реакции нередко протекают неселективно, с разрывом любой из образующих цикл связей. Введение в соседние положения малого цикла донорного и акцепторного заместителей обеспечивает высокую поляризацию связи между атомами, несущими эти заместители. В результате донорно-акцепторные (ДА) циклопропаны вступают в реакции не только значительно легче, но и с высокой селективностью, нарушая классический принцип связи реакционной способности с селективностью (более активные соединения обычно менее селективны). Можно сказать, что их энергия напряжения становится «магической силой», позволяя осуществлять направленные превращения ДА циклопропанов в различные продукты. Перефразируя Толкиена, ДА циклопропаны – «волшебные кольца, несущие в себе древнюю магию». Работа с ними трудна, но увлекательна, ведь эти соединения можно превращать не только в ациклические, но и в карбоциклические, и в гетероциклические соединения, причем с практически любым размером цикла.

«Одно кольцо, чтоб править всеми. Одно кольцо, чтоб всех их полугнуть».

В докладе будут обсуждены основные работы нашей группы по изучению «магических» превращений ДА циклопропанов с акцентом на синтез разнообразных циклических, в том числе сложных полициклических продуктов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 21-13-00395).

КЛЮЧЕВЫЕ ДОКЛАДЫ

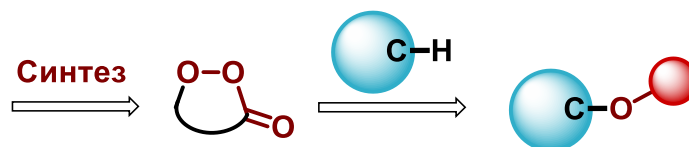
ЦИКЛИЧЕСКИЕ АЦИЛПЕРОКСИДЫ: ОТ НЕСТАБИЛЬНЫХ ИНТЕРМЕДИАТОВ ДО АТОМ-ЭКОНОМИЧНЫХ ОКИСЛИТЕЛЕЙ

В.А. Виль, Я.А. Барсегян, Е.С. Горлов, Д.В. Шуингалиева, А.О. Терентьев

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский проспект, 47. E-mail: vil@ioc.ac.ru

Повышенный интерес к химии органических пероксидов обусловлен их высокой практической значимостью. Органические пероксиды традиционно применяются в качестве инициаторов радикальной полимеризации и окислителей, а также являются ключевыми интермедиатами базовых процессов окисления. Исследование посвящено фундаментальным и прикладным аспектам химии циклических ацилпероксидов.



Было обнаружено, что нестабильность гидрокси-ацилпероксидов, неуловимых интермедиатов Криге перегруппировки Байера-Виллигера, можно преодолеть путем селективной деактивации стереоэлектронных эффектов, которые способствуют 1,2-алкильному сдвигу [1]. Стабильные циклические интермедиаты Криге, пяти- и шестичленные циклические гидрокси-ацилпероксиды были получены путем мягкого восстановления соответствующих гидроперокси-ацилпероксидов (β -гидроперокси- β -пероксилактонов и γ -гидроперокси- γ -пероксилактонов), которые были синтезированы с высокими выходами из β - и γ -кетоефиров с $\text{VF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}_2$.

Создана палитра методов окислительного C–O сочетания различных субстратов: эфиров и ацетатов енолов, кетонов, β -дикарбонильных и N-гетероциклических соединений, ацеталей - с циклическими диацил пероксидами, в которых диацилпероксид выступает и окислителем, и O-компонентом. Обнаружен процесс никель-катализируемого ацилоксилирования неактивированных $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ связей циклическими диацилпероксидами [2].

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (Проект 21-73-10016).

Список литературы

1. V.A. Vil', G.d.P. Gomes, O.V. Bityukov, K.A. Lyssenko, G.I. Nikishin, I.V. Alabugin, A.O. Terent'ev. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 130, 3430.
2. V.A. Vil', Y.A. Barsegyan, L. Kuhn, A. O. Terent'ev, I.V. Alabugin, *Organometallics* **2023**, 10.1021/acs.organomet.2c00663.

СИНТЕЗ УГЛЕВОДНЫХ ВАКЦИН ТРЕТЬЕГО ПОКОЛЕНИЯ ПРОТИВ ГРИБКОВЫХ И БАКТЕРИАЛЬНЫХ ПАТОГЕНОВ

В. Б. Крылов

*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН
119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: v_krylov@ioc.ac.ru*

Антигенные полисахариды, представленные на поверхности клеточной стенки бактериальных и мико-патогенов, играют важную роль на различных этапах их биологического распознавания. В связи с этим, синтетические олигосахаридные лиганды, структурно родственные полисахаридам клеточной стенки возбудителей инфекций, являются удобной основой для создания соответствующих специфичных вакцин и диагностикумов для обнаружения патогенов и контроля эффективности вакцинации.

В данном сообщении рассмотрены основные этапы разработки углеводных вакцин 3-го поколения (синтетических конъюгированных вакцин). Оригинальные методы стереоспецифичного синтеза олигосахаридов, разработанные в нашей лаборатории, сделали возможным получение препаративных количеств олигосахаридных лигандов, отвечающих иммунодетерминантным фрагментам бактериальных и грибковых антигенов. Так, с использованием открытой нами пиранозид-фуранозидной перегруппировки получены олигосахариды, родственные полисахаридам бактерий (*Klebsiella pneumoniae*, *Enterococcus faecalis*), а также грибковых патогенов (*Aspergillus fumigatus*). Полученные олигосахариды позволяют детально охарактеризовать углеводную специфичность антител против патогенов, а затем создать конъюгированные кандидатные вакцины, позволяющие индуцировать протективные антитела, предотвращающие заражение, в том числе антибиотикорезистентными штаммами возбудителей госпитальных инфекций.

Работа выполнена при финансовой поддержке субсидии Министерства науки и высшего образования РФ для новых молодежных лабораторий (тема FFZZ-2022-0010) по направлению «Новая медицина» в рамках национального проекта «Наука и университеты».

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ГЛИЦЕРОЛА С АМИНОКИСЛОТАМИ И ФУЛЛЕРЕНОМ C₆₀

Раджабзода С.И., Аловиддинзода Р.А., Икромов М.С., Олимов Р.А.

Научно-исследовательский Институт Таджикского национального университета

E-mail: ikromovich80@mail.ru

В последние десятилетия учёных в области химии, биологии и фармацевтики привлекает поиск новых биологически активных соединений среди производных глицерина. Для получения биологически активных соединений прежде всего среди производных глицерина особый интерес представляет производные глицерина с аминокислотами и фуллереном C₆₀, которые могут использоваться в нанотехнологии, фармацевтике, биохимии и физиологии растений.

Среди многочисленных производных глицерина, эпихлоргидрин и монохлоргидрины являются одними из важнейших исходных продуктов для синтеза органических соединений различных классов, проявляющих биологическую активность.

Особый интерес представляют реакции эпихлоргидрина и монохлоргидрина глицерина со спиртами, аминами, органическими кислотами и другими функциональными производными алифатических и ароматических углеводов [1-3].

Исходя из этого, большой интерес представляет изучение реакции взаимодействия эпихлоргидрина с N-производными аминокислот и фуллереном C₆₀.

Реакция осуществлялась по следующей схеме:

Выход продукта реакции 1-хлор-3-карбобензоксиглицилопропан-2-ола составил 84%. По такой же схеме была проведена реакция взаимодействия эпихлоргидрина с N-карбобензоксивалином, фенилаланином, аланином и лейцином. Карбобензокси группу (Cbo) аминокислот, которые имеют производные 2-хлорметилоксирана снимали гидробромилизом, в растворе 1.4-диоксана в течение 20-25 мин. при температуре 18-20⁰С. В последующем на основе синтезированных нами веществ мы поставили цель пронаблюдать реакцию их соединения с фуллереном C₆₀.

Ход реакции и индивидуальность полученных соединений контролировались методом тонкослойной хроматографии, которую проводили на пластинках “Силуфол”.

Реакцию проводили при температуре 80-85 ⁰С в среде абсолютного толуола. В результате получили фуллеро C₆₀-1-хлор-3-глицилопропан-2-ол с выходом 47%.

Строение продуктов конденсации подтверждено методами элементным анализом, ИК- и ПМР-спектроскопией.

Литература

1. Раджабов, С.И. Взаимодействие некоторых эфиров аминокислот и дипептидов с 2-хлорметилоксирана / С.И. Раджабов, Р.А. Мустафакулова, С.Х. Одинаев, С.Э. Асоев, М.Б. Каримзода // Вестник Таджикского национального Университета. – Душанбе: Сино, 2017. – №1/1. – С. 187-190.
2. Мустафакулова, Р.А. Конденсация эпихлоргидрина и дихлоргидрина глицерина с трет-бутилоксипроизводными аминокислот / Р.А. Мустафакулова, С.И. Раджабов // Материалы IV международной научной конференции: «Вопросы физической и координационной химии», посвященной памяти докторов химических наук, профессоров Якубова Хаида Мухсиновича и Юсуфова Зухуриддина Нуриддиновича. Душанбе-2019.-С.87-91.
3. Раджабов С.И., Одинаев С.Х., Тагаева Х.Э., Олимов Р.А., Каримов М.Б. Синтез и физиологическая активность производных эпихлоргидрина на основе эфиров аминокислот. // Вестник ДГУ. JSSN, 2410-4221, Т.2 (2), Дангара, 2015. стр.15-19.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦИТИЗИНА С 2-ХЛОРМЕТИЛОКСИРАНОМ И γ -АМИНОМАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

Раджабзода С.И., Аловиддинзода Р.А., Икромов М.С., Олимов Р.А.

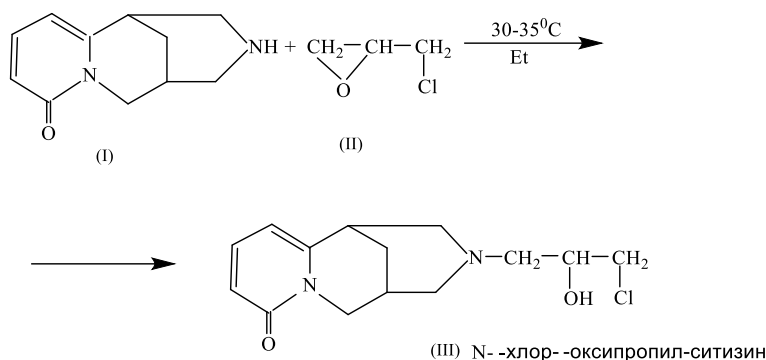
Научно-исследовательский Институт Таджикского национального университета

E-mail: ikromovich80@mail.ru

Среди разнообразных методов получения лекарственных препаратов возрастающее значение приобретает синтез на основе природных соединений, в том числе и алкалоидов. Содержащаяся в молекуле алкалоида цитизина имино-группа с подвижным атомом водорода создает большие возможности по синтезу на его основе различных производных [1-2].

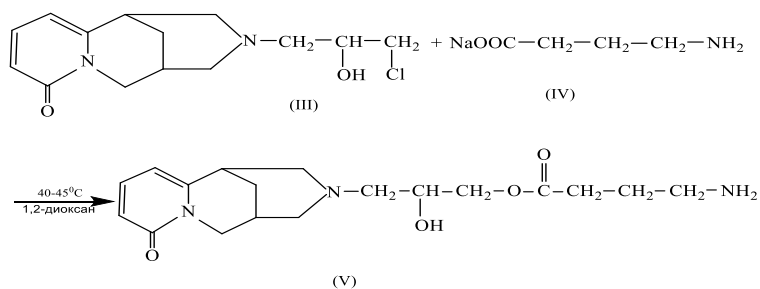
Нами была осуществлено взаимодействие цитизина с 2-хлорметилоксираном по окисному кольцу, которая протекает при температуре 25-30⁰С почти с количественным выходом (III).

Схема реакции 1.



Подвижной атом хлора в полученном галоидоспирте создает благоприятные предпосылки для дальнейших синтезов. В результате взаимодействия N- γ -хлор- β -оксипропилцитизина с молекулой ГАМК был получен N- γ -ГАМК- β -оксипропил-цитизина (IV).

Схема реакции 2.



Строение продуктов конденсации подтверждено элементным анализом, ИК- и ПМР-спектроскопией.

Литература

1. Раджабов С.И., Юсупов Т.Ю., Каримов М.Б. Синтез и модификации 1,3-дихлорпропан-2-ола с N-защищенными дипептидами. // Вестник ТГНУ, Душанбе-2006. №2. – С.116-120.
2. Раджабов С.И., Каримов М.Б., Юсупов Т.Ю. Синтез и физиологическая активность некоторых производных пропан-2-ола на основе метилового и этилового эфиров аминокислот. // Материалы научно-практической конф. «Достижения химической науки и проблемы её преподавания». Душанбе-2007г. С-184-187.

РАЗРАБОТКА ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ СОВРЕМЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Е. А. Редина, К.В. ВIKANова, О.А. Кириченко

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Гетерогенный катализ играет ключевую роль для процессов крупнотоннажной химии, нефтехимии, которые реализуются при достаточно жестких условиях. В связи чем, как это не парадоксально, возник определённый стереотип о том, что гетерогенные катализаторы мало применимы для тонкого органического синтеза, требуют жестких условий процесса и, зачастую, обладают низкой селективностью. Тем не менее, современные тенденции к экологизации химической промышленности путем разработки новых подходов к органическому синтезу в рамках стратегии «зеленой» химии заставило по-новому взглянуть на гетерогенный катализ. Создание новых типов катализаторов, обладающих высокой активностью, селективностью, стабильностью является одним из решающих факторов, обеспечивающих переход органического синтеза на новый уровень.

Основной идеей наших работ является объединения органического синтеза и гетерогенного катализа, разработка катализаторов, которые бы могли быть полезны химикам в решении синтетических задач. В нашей группе был разработан целый спектр каталитических систем для реакций селективного окисления спиртов, в том числе биодоступных [1], селективного низкотемпературного гидрирования карбонильных и нитро-соединений [2]. Особый интерес представляют катализаторы на базе наноструктурированного природного минерала филлосиликата меди для гидрирования нитросоединений [3], а также гидроаминирования карбонильных соединений, например биодоступной молекулы 5-HMF, нитросоединениями [4].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 22-73-00183

Список литературы:

1. Redina, E. A.; Kapustin, G. I.; Tkachenko, O. P.; Greish, A. A.; Kustov, L. M. *Catal. Sci. Tech.*, **2021**, 11(17), 5881.
2. Redina, E. A.; Vikanova, K. V.; Kapustin, G. I.; Mishin, I. V.; Tkachenko, O. P.; Kustov, L. M. *Eur. J. Org. Chem.*, **2019** (26), 4159.
3. Kirichenko, O.; Kapustin, G.; Mishin, I.; Nissenbaum, V.; Shuvalova, E.; Redina, E.; Kustov, L. *Molecules*, **2022**, 27, 5147.
4. Redina, E.; Arkhipova, N.; Kapustin, G.; Kirichenko, O.; Mishin, I.; Kustov, L., *ChemCatChem*, **2023**, e202300294.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕННЫЙ БИОЛОГИЧЕСКИЙ АКТИВНОСТИ ПРОПАН-1,2-ДИОЛОВОГО ЭФИРА ХОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

Самандарзода Н.Ю., Алимов И.З., Олимова Ш.Э., Махмадалиев Ф.М.

Научно-исследовательский Институт Таджикского национального университета, г.

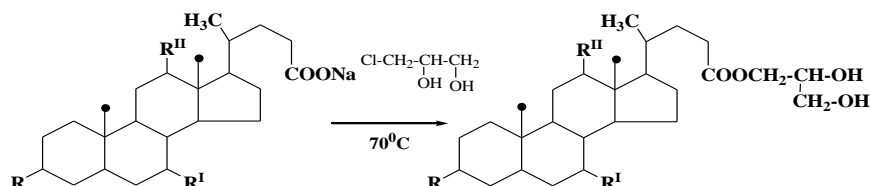
Душанбе, Таджикистан

nasrullo.samandarov@mail.ru

Химия стероидных соединений является одной из перспективных и интенсивно развивающихся областей современной органической химии, что связано со своеобразием их биологической активности и большой практической ценностью. В настоящее время подробно изучаются химические свойства и биологическая активность холановых кислот на основе широкого круга доступных $3\alpha,7\alpha,12\alpha$ -тригидрокси- 5β -холановой кислоты [1-3].

Цель работы заключается в разработке синтез пропан-1,2-диоловых эфиров холановых кислот, установлении строения синтезированных продуктов и изучении их биологической активности. Для достижения этой цели изучены реакции нейтрализации холановых кислот, в результате чего были синтезированы их натриевые соли. Натриевые соли некоторых холановых кислот ранее были получены в запаянных ампулах при $60-65^{\circ}\text{C}$ исходя из метилата натрия и соответствующих кислот.

Реакция осуществлялась по следующей схеме:



При изучении реакций получения пропан-1,2-диоловых эфиров холановых кислот оптимальными условиями оказались: температура $65-70^{\circ}\text{C}$, время проведения реакции 7,5-8,0 час., соотношение реагирующих веществ-1:1. Все реакции проводились в среде метанола. Подобные условия обеспечивают выход (86-92%) пропан-1,2-диоловых эфиров холановых кислот и дают продукты с высокой степенью чистоты. Строение соединений было подтверждено методом ИК- и ПМР-спектроскопии, элементным анализом и встречным химическим синтезом.

Пропан-1,2-диоловый эфир $3\alpha,7\beta$ -дигидрокси- 5β -холановой кислоты (сокращено назван «Урсолит») в соответствии с настоящей работой представляет собой новое, неописанное в литературе, производное $3\alpha,7\beta$ -дигидрокси- 5β -холановой кислоты относящееся к группе стероидов типа холановых кислот, и проявляет лучшее холелитолитическое, желчегонное, гепатопротективное, гипохолестеринемическое и гипополипидимическое действие. Эти свойства проявляются за счёт сложноэфирной группы.

С целью изучения холелитических и гипохолестеринемических, желчегонных свойств пропан-1,2-диоловый эфир $3\alpha,7\beta$ -дигидрокси- 5β -холановой кислоты нами были проведены эксперименты на 20 хомяках обоего пола, с массой тела 55-70 г. Хомяки были разделены на следующие группы: 1-животные интактные, находящиеся на обычном рационе питания в виварии; 2-нелеченных хомяка, получившие в течение 6 месяцев холелитогенную диету; 3 –экспериментальные, которым наряду с ХГЛД в течение 6 месяцев ежедневно внутрижелудочное вводили пропан -1,2 –диоловый эфир $3\alpha,7\beta$ -дигидрокси- 5β -холановой кислоты в дозе 50 мг/кг массы, 4 –хомяка, которые параллельно получали ХГЛД и «Урсофальк» в дозе 50 мг/кг массы.

Из проведенных исследований можно сделать следующее заключение: пропан-1,2-диоловый эфир $3\alpha,7\beta$ -дигидрокси- 5β -холановой кислоты, проявляет выраженное гипополипидемическое, гипохолестеринемическое действие, повышает содержание суммарных холановых кислот и фосфолипидов, уменьшает высокую литогенность желчи.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

2-ЗАМЕЩЕННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ТИАЗОЛО[3,2-*a*]ПИРИМИДИНА: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРОТИВООПУХОЛЕВАЯ АКТИВНОСТЬ

А. С. Агарков^{1,2}, А. А. Нефедова¹, Э. Р. Габитова^{1,2}, А. А. Кожихов^{1,2}, Д.О.
Мингажетдинова², А. С. Овсянников¹, А. Д. Волошина¹, И. А. Литвинов¹, С. Е.
Соловьева^{1,2}, И. С. Антипин^{1,2}.

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский научный
центр РАН, 420029 Казань Академика Арбузова 8

²Казанский федеральный университет, 420111 Казань Кремлевская 29/1.

E-mail: artem.agarkov.95.chem@mail.ru

Производные тиазоло[3,2-*a*]пиримидинов, особенно 2-замещенные, помимо огромного синтетического потенциала являются перспективными структурными фрагментами для разработки лекарственных веществ, в том числе и противораковых препаратов [1]. Целью настоящей работы является разработка и оптимизация методов синтеза 2-замещенных производных тиазоло[3,2-*a*]пиримидина, изучение их структуры, в том числе и нековалентных взаимодействий в кристаллической фазе, химических свойств и цитотоксической активности [2-5]. Открыты две новые перегруппировки в ряду тиазоло[3,2-*a*]пиримидинов: 2-арилгидразонов тиазоло[3,2-*a*]пиримидин-3-онов в 1-арил-3-гидроксиметил[1,2,4]триазоло-[4,3-*a*]пиримидины и 2-арилметилендифосфоро[3,2-*a*]пиримидин-3-онов в 3-арил-2,3-дигидротиазоло[3,2-*a*]пиримидин-2-карбоксилаты (Рисунок 1).

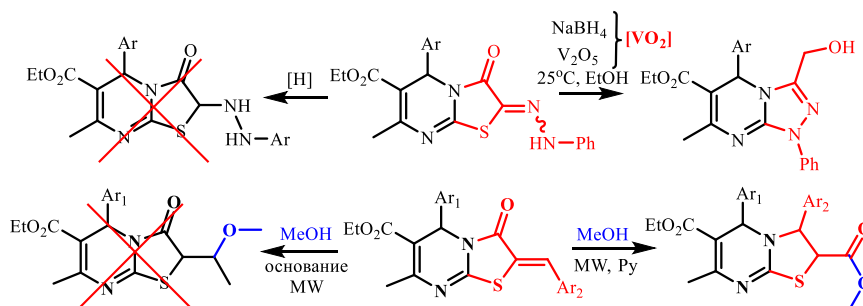


Рис. 1. Новые перегруппировки в ряду тиазоло[3,2-*a*]пиримидинов.

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

Список литературы:

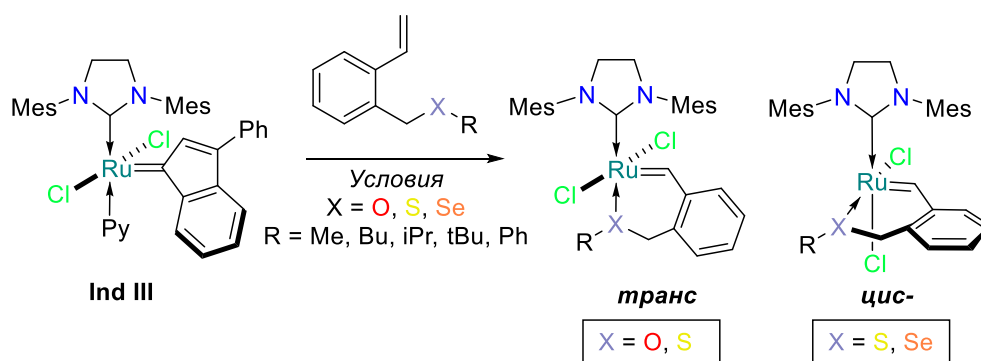
1. Agarkov, A.S. et al. *Rus. J. Org. Chem.* **2023**, 3, 337-364.
2. Lashmanova, E.A. et al. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2019**, 55, 1217-1221.
3. Agarkov, A.S. et al. *Dokl. Chem.* **2022**, 505(2), 177-183.
4. Agarkov, A.S. et al. *Molecules.* **2022**, 27(22), 7747.
5. Agarkov, A.S. et al. *Int.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

СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ ТИПА ХОВЕЙДЫ-ГРАББСА СО СВЯЗЬЮ ХАЛЬКОГЕН-РУТЕНИЙ В ШЕСТИЧЛЕННОМ ХЕЛАТНОМ ЦИКЛЕ

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

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

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



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

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

Список литературы:

1. Kumandin, P. A.; Antonova, A. S.; Alekseeva, K. A.; Nikitina, E. V.; Novikov, R. A.; Vasilyev, K. A.; Sinelshchikova, A. A.; Grigoriev, M. S.; Polyanskii, K. B.; Zubkov F. I. *Organometallics* **2020**, 39, 4599.

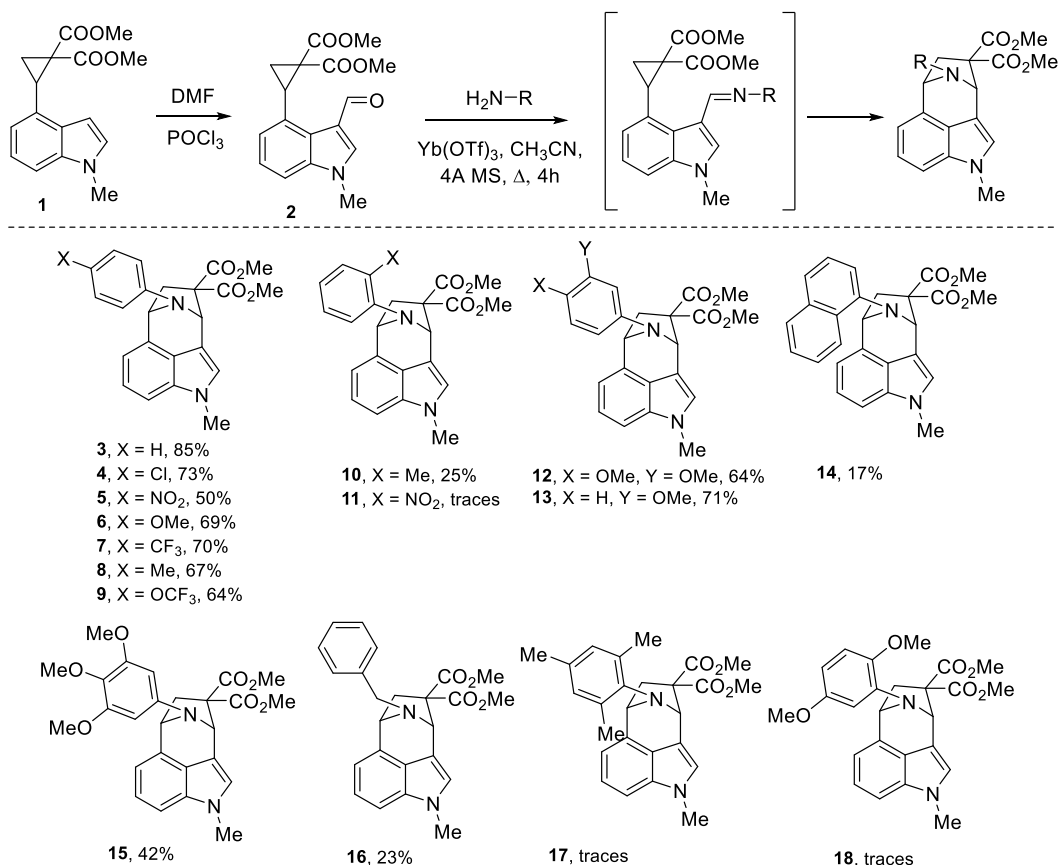
СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ ТРОПАНОВОГО ТИПА КАСКАДНЫМ ПРЕВРАЩЕНИЕМ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНОГО ИНДОЛИЛ-ЗАМЕЩЕННОГО ЦИКЛОПРОПАНА

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

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Донорно-акцепторные (ДА) циклопропаны являются важными строительными блоками для широкого спектра превращений. Подобная универсальность создает потенциал для функционализации сложных молекул, содержащих циклопропановый фрагмент, с целью синтеза фармакологически значимых соединений. В данной работе 4-индолил-замещенный ДА циклопропан формилировали по 3 положению индола, а полученный продукт вводили в каскадную реакцию с участием различных аминов в присутствии кислоты Льюиса. Реакция протекает через образование основания Шиффа, и полученный имин *in situ* претерпевает внутримолекулярное [3+2]-циклоприсоединение с образованием тетрациклического тропана. Полученная серия соединений обладает уникальным скелетом, содержащим как индольный, так и тропановый фрагменты, и потому имеет высокий потенциал для проявления биологической активности.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 21-13-00395.

СИНТЕЗ ЭНЕРГОЁМККИХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ 1,2,5-ОКСАДИАЗОЛЬНЫЙ ЦИКЛ

С. Т. Аракелов, А. В. Шаферов, Л. Л. Ферштат

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

Ленинский проспект, 47. E-mail: sereja.arakelov01@gmail.com

Энергоёмкие ионные жидкости являются многообещающей альтернативой существующим ракетным топливным составам [1]. Имидазольный цикл – наиболее распространённый элемент в их структуре благодаря широким возможностям модификации структуры и энергетическим свойствам [2]. Между тем, в синтезе энергоёмких материалов представляют интерес 1,2,5-оксадиазол (фуразан) и его *N*-оксид (фуроксан) из-за их высоких энтальпий образования и высокого содержания азота и кислорода в ядре. В связи с этим, перспективным является комбинация данных структурных единиц в составе ионной жидкости.

Синтез целевых энергоёмких ионных жидкостей на основе 1,2,5-оксадиазола описан на схеме 1.

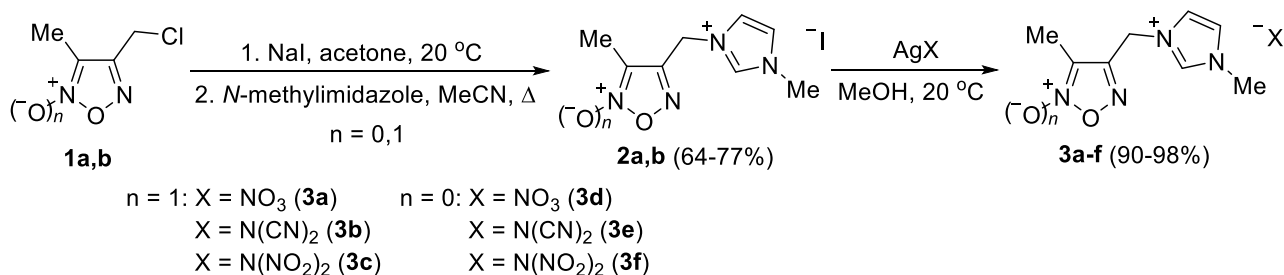


Схема 1. Синтез энергоёмких ионных жидкостей на основе 1,2,5-оксадиазола.

Полученные соединения термически стабильны (130-219°C), нечувствительны к удару. Они обладают высокими плотностью (1,21-1,47 г·см⁻³), высокой расчетной энтальпией образования (278-981 кДж·моль⁻¹) и повышенной теплотой детонации (до 1250 кал·г⁻¹). Эти результаты указывают на потенциал полученных соединений как перспективных компонентов ракетных топливных составов.

Список литературы

1. Kuchurov, I. V.; Zharkov, M. N.; Fershtat, L. L.; Makhova, N. N.; Zlotin, S. G. *ChemSusChem*. **2017**, *10*, 3914.
2. Zhang, Q.; Shreeve, J. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 10527.

ОСМИЙ-КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ АМИНИРОВАНИЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИИ СДВИГА ВОДЯНОГО ГАЗА

К. О. Бирюков, Д. А. Чусов

Институт элементоорганической химии им. А.Н. Несмеянова РАН

119334 Москва, ул. 28. стр. 1. E-mail: klim.biriukov@gmail.com

Поиск новых активных каталитических систем является важной задачей современной химии, что привело к разработке большого количества каталитических систем на основе металлов платинового семейства, однако некоторые металлы этого семейства изучаются несколько односторонне. Так, соединения осмия практически не используются при разработке восстановительных каталитических систем. Отчасти это может быть связано с мнением, что в контексте восстановительных процессов осмий является всего лишь более дорогой и менее реакционноспособной копией рутения. Тем не менее, в ряде случаев соединения осмия способны показывать активность, превышающую таковую у аналогичных рутениевых комплексов, а также способны запускать уникальные процессы.

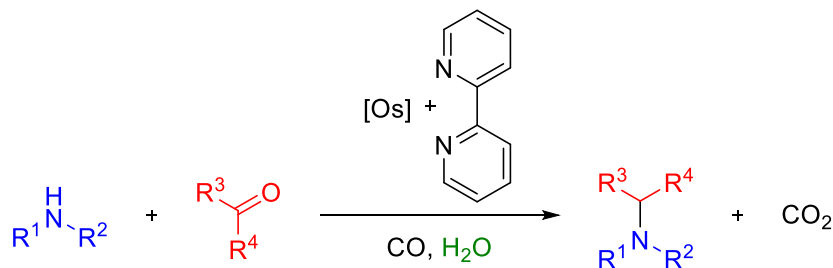


Схема 1 Осмий-катализируемое восстановительное аминирование в воде

В ходе данной работы мы изучали восстановительное аминирование с использованием монооксида углерода в качестве восстановителя, катализируемое соединениями осмия. Нам удалось выяснить, что в присутствии 2,2'-бипиридина данная реакция может протекать в водной среде [1]. Присутствие воды в данной системе приводит к протеканию реакции сдвига водяного газа, в ходе которого при взаимодействии монооксида углерода с водой образуется водород, который и является восстановителем в данном процессе. Использование такого подхода позволяет смягчить условия протекания процесса относительно безводных условий, однако при этом снижается селективность из-за появления внешнего источника водорода.

Список литературы:

1. Biriukov, K. O.; Vinogradov, M. M.; Afanasyev, O. I.; Vasilyev, D. V.; Tsygankov, A. A.; Godovikova, M. I.; Nelybina, Y. V.; Loginov, D. A.; Chusov, D. *Catal. Sci. Technol.* **2021**, *11*, 4922.

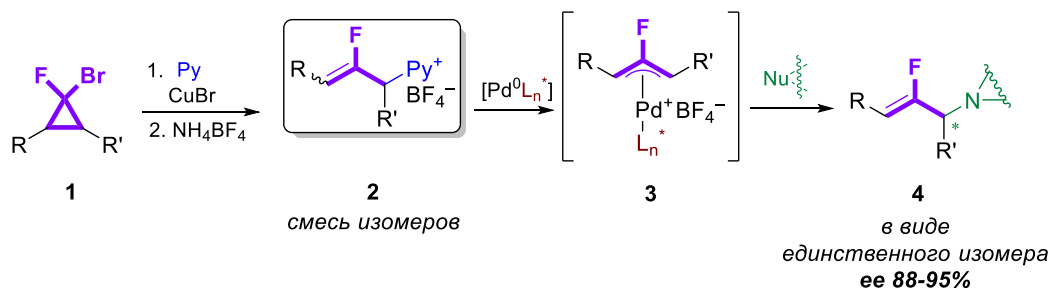
(2-ФТОРАЛЛИЛ)ПИРИДИНИЙ ТЕТРАФТОРБОРАТЫ: НОВЫЕ ФТОРИРОВАННЫЕ ЭЛЕКТРОФИЛЫ В ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНОМ ПАЛЛАДИЙ-КАТАЛИЗИРУЕМОМ АЛЛИЛЬНОМ ЗАМЕЩЕНИИ

А. Ю. Боброва, М. А. Новиков

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Замена амидной связи на 2-фтораллильный фрагмент является важной стратегией для структурных изменений биологически активных молекул с целью дизайна новых лекарств, что определяет важность разработки эффективных и простых *энантиоселективных* подходов к данным структурам, в частности к α -замещенным 2-фтораллильным аминам. Несмотря на востребованность энантиоселективного синтеза подобных структур, принципиально новых *общих* подходов за последнее десятилетие предложено не было. В нашей лаборатории разрабатывается метод, основанный на Pd-катализируемом аллильном замещении в (2-фтораллил)пиридиний тетрафторборатах — стабильных аналогов фторированных электрофилов, который является общим подходом к созданию не только C-N, но и C-X связей (X = C, B, S и т.д.). В данной работе мы сосредоточились на энантиоселективном создании C-N связи в 2-фтораллилсодержащих соединениях.



С помощью ранее разработанного нами медь-катализируемого раскрытия *гем*-фторбромциклопропанов в присутствии пиридина, был получен широкий круг 2-фтораллильных электрофилов в виде стабильных пиридиний тетрафторборатов, которые затем вовлекали в Pd-катализируемое аллилирование различных нуклеофилов. На основании исследований химических свойств впервые синтезированных промежуточных как ахиральных, так и хиральных η^3 -(2-фтораллил)палладиевых комплексов были подобраны условия хемоселективного и энантиоселективного аминирования пиридиниевых солей до вторичных, третичных аминов и анилинов. Так же продемонстрирована возможность пиридиниевых солей хемоселективно вступать в реакции с енолятами и борилирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №22-73-10232.

СОПРЯЖЕННЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ С СИЛАЗАНОВОЙ АНКЕРНОЙ ГРУППОЙ ДЛЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПОЛЕВЫХ ТРАНЗИСТОРОВ

Е. А. Боброва, М. С. Скоротецкий, С. А. Пономаренко

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

117393, Москва, Профсоюзная улица, 70. E-mail: e.bobrova@ispm.ru

Органическая электроника — активно растущая и развивающаяся область науки и техники. Производство новейших оптоэлектронных устройств, отличающихся дешевизной, легкостью, гибкостью и прозрачностью, стало возможно именно благодаря органическим материалам. Особое место среди них занимают соединения с анкерными группами, позволяющие создавать стабильные и высокоэффективных устройства органической электроники растворными методами.

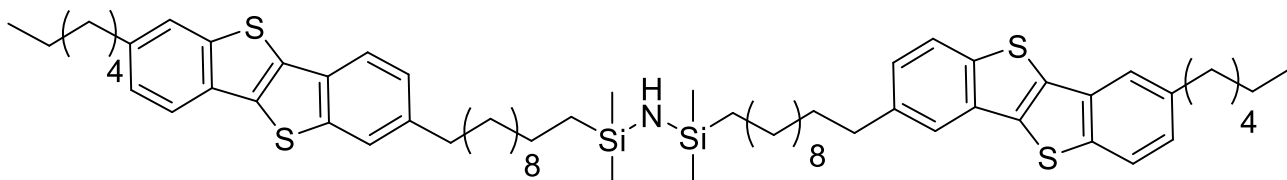


Рис. 1. Производное ВТВТ с анкерной силазановой группой.

В данной работе обсуждается метод получения новых полупроводников с анкерной силазановой группой (рис. 1). Обнаружено, что прямое аминирование не приводит к получению целевых соединений. Видимо, процессу образования силазанов мешает большой избыток аммиака к хлорсилану, который проблематично контролировать при малых реакционных нагрузках. Успешным подходом оказалась реакция гидросилилирования полупроводникового прекурсора с тетраметилдисилазаном. Полученные материалы оказались достаточно стабильны в органических растворителях и выделены в индивидуальном виде. Благодаря полярным силазановым группам они образуют на поверхности воды упорядоченные слои, а также высоко адгезированы ко многим поверхностям и реакционноспособны, за счет чего могут быть использованы для изготовления различных стабильных тонкопленочных устройств.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 22-73-00258.

Список литературы:

1. Polinskaya, M. S.; Trul, A.; Borshchev, O. V.; Skorotetcky, M. S. *J. Mater. Chem. C*. **2023**, *11*, 1937.

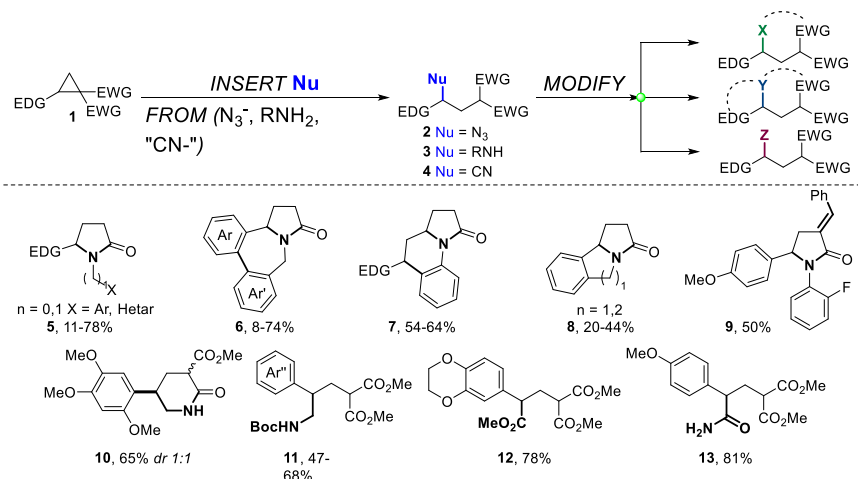
РАСКРЫТИЕ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ЦИКЛОПРОПАНОВ N-НУКЛЕОФИЛАМИ В СИНТЕЗЕ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

М. А. Бойченко, И. А. Андреев, Н. К. Ратманова, И. В. Трушков, О. А. Иванова

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: diopbase.96@gmail.com

Донорно-акцепторные циклопропаны являются удобными субстратами с точки зрения легкости и высокой селективности протекания реакции раскрытия малого цикла. Эти реакции открывают доступ к молекулам с 1,3-расположенными функциональностями, с обширными возможностями вариации заместителей. Образующиеся продукты раскрытия могут быть модифицированы различными способами с целью получения разнообразных скелетов, в том числе полициклических молекул с необычной топологией аннелирования циклов [1-5].



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

Список литературы:

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

ИМИН-N-ОКСИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ КАК РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

А. С. Будников, А. В. Ластовко, М. И. Шевченко, И. Б. Крылов, А. О. Терентьев

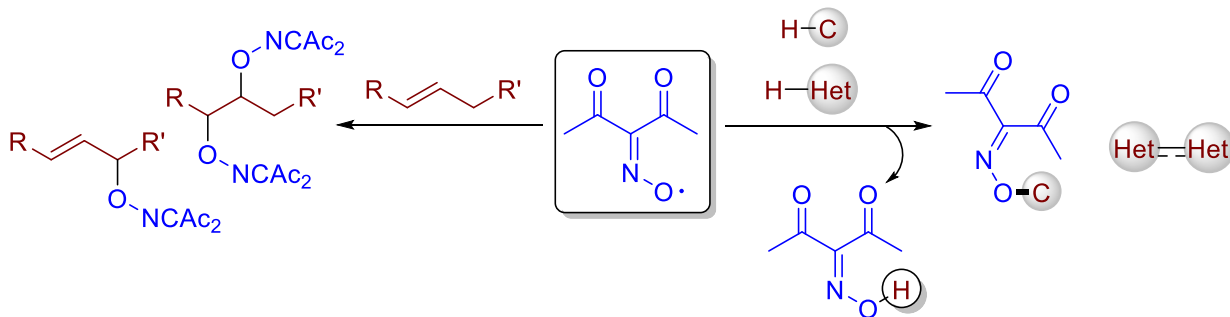
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Одной из новых тенденций в окислительной функционализации органических соединений является применение свободных радикалов. Примерами таких свободных радикалов являются имин-N-оксильные (оксимные) радикалы, которые нашли широкое применение для внутримолекулярных окислительных циклизаций с функционализацией связей C–H и C=C. Селективные межмолекулярные реакции с участием оксимных радикалов редки, предположительно из-за низкой стабильности большинства их представителей.

Недавно наша группа синтезировала необычайно стабильный оксимный радикал - диацетилиминоксил. Несмотря на отсутствие объемных заместителей, он может храниться в растворе при комнатной температуре в течение продолжительного времени без разложения.

В настоящей работе представлено первое исследование его реакционной способности в окислительной функционализации предельных и непредельных соединений. [1] Было обнаружено, что диацетилиминоксил является высокоселективным реагентом по отношению к субстратам, содержащим активированные связи C–H или Het–H. На примере диацетилиминоксила впервые показано межмолекулярное присоединение оксимных радикалов по кратным C=C связям, что ранее считалось невозможным.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 21-13-00205.

Список литературы:

1. Budnikov, A. S.; Krylov, I. B.; Kuzmin, I. V.; Segida, O. O.; Lastovko, A. V.; Shevchenko, M. I.; Nikishin G. I.; Terent'ev A. O. *Org. Chem. Front.*, **2023**, *10*, 388.

ИМИДАЗОЛЬНЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА В ПЕРОКСИДНОМ ОКИСЛЕНИИ ГЕТЕРОАТОМНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В. С. Горбунов¹, А. Г. Фарзалиева²

*¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия. E-mail: vladisl4v.g@yandex.ru*

*²Филиал Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова», Баку,
Азербайджан*

Из года в год ужесточаются требования к остаточному содержанию серо- и азотсодержащих соединений в нефтепродуктах, поэтому необходимо разрабатывать новые экологичные и доступные методы их удаления, одним из которых является пероксидное окисление. Активными компонентами каталитических систем данного процесса, являются сильные минеральные кислоты и/или производные переходных металлов, например, гетерополикислоты. Перспективно получать гетерогенные композиции, где слой экстрагента – ионной жидкости (ИЖ), содержащий каталитически активные центры, нанесен на поверхность носителя. Активность таких систем зависит от природы носителя, а также состава катионов и анионов ИЖ.

В настоящей работе получена серия катализаторов на основе различных имидазольных катионов и анионов органических и неорганических кислот, в частности, фосфорномолибденовой (ФМК). Композиции охарактеризованы с помощью адсорбционных методов, ХМС, ИК-спектроскопии, СЭМ, РФЭС и протестированы в окислении пероксидом водорода модельных субстратов: тиофена, метилфенилсульфида, дибензотиофена и пиридина.

Методом ИК адсорбированного пиридина установлено, что с ростом кислотных свойств катиона увеличивается количество брэнстедовских центров на поверхности катализатора. Объемный алкильный заместитель в катионе имидазолия способствует сохранению структуры гетерополианиона на поверхности. В окислении сернистых соединений наиболее эффективны системы, содержащие достаточное количество брэнстедовских кислотных центров, в то время как для пиридина определяющую роль играет концентрация ФМК. При одновременном окислении серо- и азотсодержащих соединений в зависимости от строения катиона имидазолия и количества кислотных центров происходит ускорение или, торможение реакций. Это необходимо учитывать при решении конкретной задачи очистки нефтяного сырья.

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ С-О СОЧЕТАНИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ ДИАЦИЛПЕРОКСИДОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ ЕНОЛОВ

Е. С. Горлов¹, Д. В. Шуингалиева^{1,2}, В. А. Виль¹, А. О. Терентьев¹

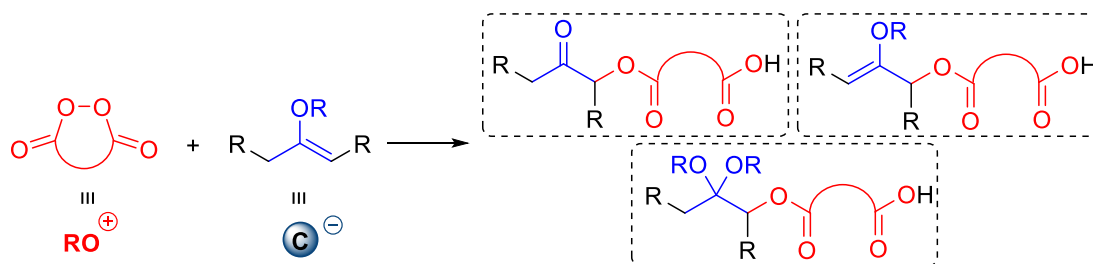
¹Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

²Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 125047, Москва,
Миусская пл., 9.

Циклические диацилпероксиды – уникальные окислители, которые благодаря особенностям структуры могут вступать в реакции окислительного С-О сочетания с различными субстратами, при этом пероксид выступает и как окислитель, и как О-реагент.

В ходе изучения химии циклических диацилпероксидов было открыто несколько новых процессов окисления производных енолов. Природа енольного фрагмента оказывает значительное влияние как на получаемые продукты окислительного С-О сочетания, так и на механизм реакции окисления [1-3]. Окисление силиловых эфиров енолов приводит к α-ацилоксилированным кетонам, в случае алкиловых эфиров енолов реакция С-О сочетания проходит с сохранением енольного фрагмента, оба процесса протекают через формальное [5+2] циклоприсоединение [1]. На примере окисления енолацетатов было показано, что ключевая стадия взаимодействия циклических диацилпероксидов с производными енолов – атака нуклеофильного центра на углероде (C⁻) на электрофильный атом кислорода пероксида (RO⁺) [3]. Кроме того, благодаря способности ацеталей обратимо превращаться в эфиры енолов *in situ*, удалось осуществить функционализацию их α-положения с сохранением ацетального фрагмента, что является редкостью в ряду этих соединений [2].



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

Список литературы:

1. Vil', V. A.; Gorlov, E. S.; Bitjukov, O. V.; Barsegyan, Y. A.; Romanova, Y. E.; Merkulova, V. M.; Terent'ev, A. O. *Adv. Synth. Catal.*, **2019**, 361, 3173.
2. Vil', V. A.; Gorlov, E. S.; Yu, B.; Terent'ev A. O. *Org. Chem. Front.*, **2021**, 8, 3091.
3. 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, 13980.

ИЗУЧЕНИЕ СИНТЕЗА И ВЗАИМОПРЕВРАЩЕНИЙ КОМПЛЕКСОВ NHC/AU (I)

М. В. Грудова, Д. О. Прима, В. П. Анаников

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского, Москва, Ленинский проспект, 47. E-mail: grudovamv@gmail.com

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

Однако на данный момент не существует исследований, посвящённых изучению динамических превращений в системе NHC/Au (I). В данной работе мы синтезировали ранее не описанные NHC/Au (I) комплексы с хорошими выходами.

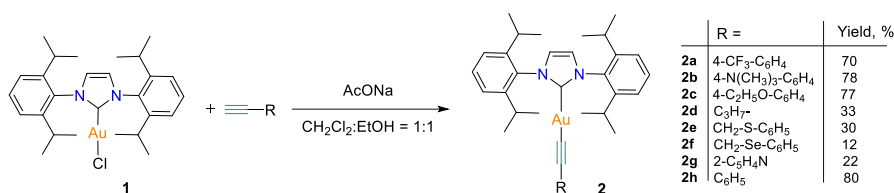


Рис. 1. Общая схема синтеза комплексов NHC/Au (I).

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

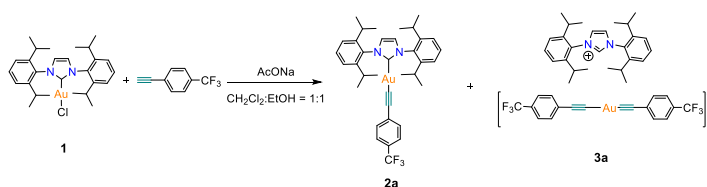


Рис. 2. Изучение реакции получения комплексов NHC/Au (I).

Затем была изучена возможность взаимопревращений комплексов **2a** и **3a**, в результате которой мы смогли зафиксировать превращение комплекса **3a** в комплекс **2a** при нагревании, а также в результате воздействия окислителя и нагревания. По результатам ЯМР, МС-мониторинга, а также СЭМ была обнаружена динамическое поведение комплексов золота (I).

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

Список литературы

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

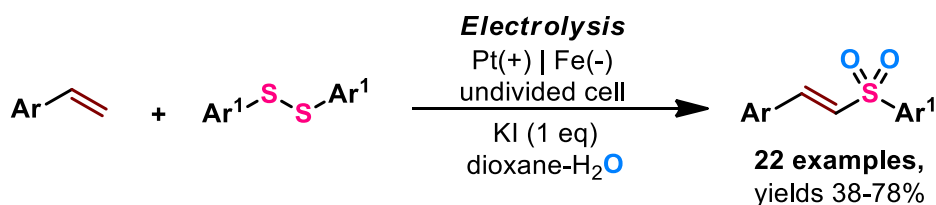
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ДИСУЛЬФИДОВ В СУЛЬФОНИЛИРУЮЩИЕ АГЕНТЫ

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

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: doroninmm97@gmail.com

В последние годы активно исследуются электрохимические подходы к образованию разнообразных химических связей, поскольку в них окислитель заменен на доступный электрический ток [1]. Используя разнообразные растворители, электролиты, электроды, типы электрохимических ячеек, а также изменяя режим электролиза, можно контролировать течение реакции [1]. Особое внимание заслуживают процессы образования связей C-S в электрохимических условиях, поскольку они позволяют получать сераорганические соединения сложного строения за одну синтетическую стадию [2]. Часто в качестве S-компоненты в этих реакциях используют тиолы, однако их склонность к димеризации с образованием дисульфидов нередко препятствует образованию конечного продукта. Возможность дисульфидов вступать в реакции C-S сочетания в условиях электролиза представлена лишь малым набором реакций с образованием продуктов тиолирования, а использование их в качестве сульфоилирующих агентов вовсе не было описано.



Нами был обнаружен принципиально новый процесс электрохимического превращения дисульфидов в сульфоилирующий агент, в ходе которого образуются винилсульфоны из алкенов и диарилдисульфидов. Тщательный подбор системы растворителей, электролита и материалов электродов способствует эффективному протеканию сульфоилирования алкенов с образованием транс-винилсульфонов диастереоспецифично.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-29-08027

Список литературы:

1. Kingston, C.; Palkowitz, M. D.; Takahira, Y.; Vantourout, J. C.; Peters, B.K.; Kawamata, Y.; Baran, P.S. *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 72.
2. Mulina, O. M.; Povaisky, A. I.; Parshin, V. D.; Terent'ev, A. O.; *Adv. Synth. Catal.* **2020**, *362*, 4579.

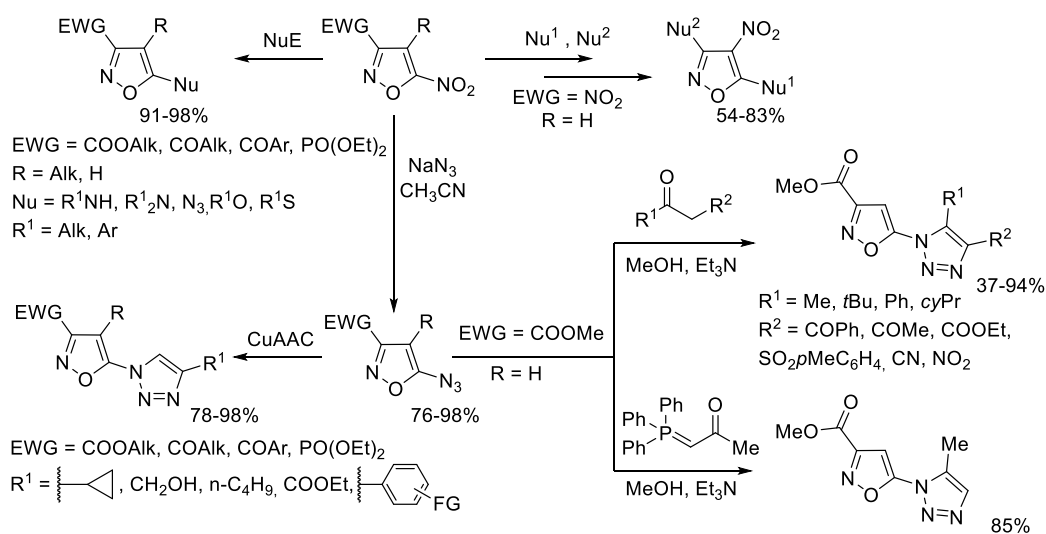
НОВЫЕ МЕТОДЫ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ИЗОКСАЗОЛЬНОГО ЦИКЛА НА ОСНОВЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ 3-EWG-5-НИТРО- И 3-EWG-5-АЗИДОИЗОКСАЗОЛОВ

С. Э. Дронов, Д. А. Василенко, Е. Б. Аверина

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

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

Предложен метод функционализации изоксазольного цикла на основе $S_{\text{N}}\text{Ar}$ реакции 3-EWG-5-нитроизоксазолов с различными *O*-, *N*-, *S*-нуклеофилами. Эта реакция была использована для разработки препаративного метода синтеза 3-EWG-5-азидоизоксазолов, которые являются перспективными субстратами в различных химических превращениях, в том числе, в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения. 5-Азидоизоксазолы были изучены в реакциях CuAAC и циклизации с соединениями, содержащими активную метиленовую группу, в результате чего был разработан метод получения гибридных гетероциклов нового структурного типа – 5-(триазолил)изоксазолов.



Таким образом, найдены новые пути модификации изоксазольного цикла и разработаны методы синтеза полифункционализированных производных изоксазола, а также 5-(триазолил)изоксазолов [1,2], что позволяет осуществлять направленный синтез соединений с потенциальной биологической активностью.

Список литературы:

1. Vasilenko, D. A.; Dronov, S. E.; Parfiryev, D. U.; Sadovnikov K. S.; Sedenkova K. N.; Grishin Y. K.; Rybakov V. B.; Kuznetsova T. S.; Averina E. B. *Org. Biomol. Chem.* **2021**, *19*, 6447.
2. Vasilenko, D. A.; Dronov, S. E.; Grishin, Y. K.; Averina, E. B. *Asian J. Org. Chem.* **2022**, *11*, e202200355.

СИНТЕЗ ГЕТЕРОЦИКЛОВ МЕТОДОМ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО СОЧЕТАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОЛЕЙ МАРГАНЦА

Л. А. Заикина^{1,2}, М. М. Доронин², О. М. Мулина², А. О. Терентьев²

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

125047, Москва, Миусская площадь, 9

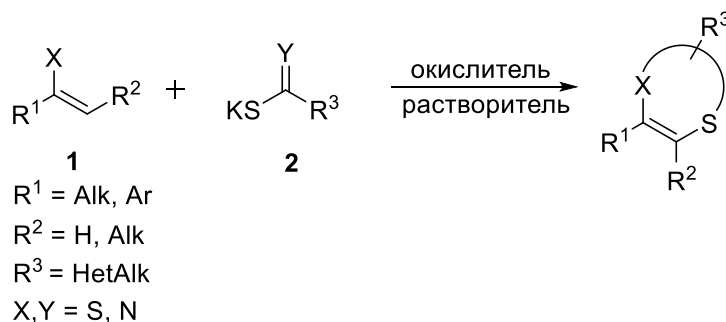
²Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

В современной химии существует множество способов получения новых связей С–С и С–Het. Один из них: кросс-сочетание с использованием солей переходных металлов в качестве катализаторов. В последние годы набирает популярность метод окислительного сочетания, протекающий без введения дополнительных функциональных групп в реагенты на подготовительных стадиях, что делает этот метод более эффективным и экологичным [1].

Соли марганца являются важными реагентами, используемыми в реакциях окислительного сочетания. В частности, ацетат марганца (III) активно применяется в качестве одноэлектронного окислителя, позволяющего генерировать С-, S- и N-центрированные радикалы [2].

В ходе проведенной работы удалось обнаружить процесс окислительного сочетания, протекающий между производными олефинов **1** и серасодержащими соединениями **2** под действием солей марганца различной валентности.



Было исследовано влияние соотношения исходных реагентов, количества и природы окислителя, типа растворителя и времени реакции на выход полученного гетероцикла, проведено расширение субстратного ряда и выполнены контрольные опыты.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №22-23-00476.

Список литературы:

1. Krylov, I. B.; Vil, V. A.; Terent'ev, A. O. *J. Org. Chem.* **2015**, *11*, 92.
2. Wang, G.-W. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 7668.

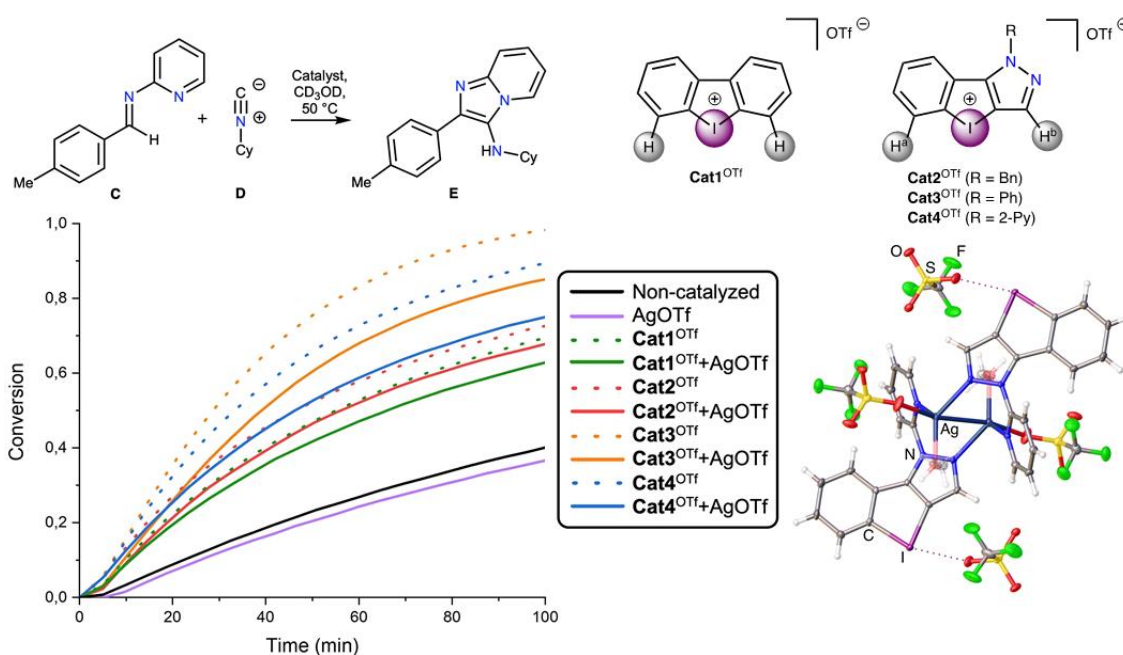
КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ СЕРЕБРА(I) С ЛИГАНДАМИ — ДОНОРАМИ ГАЛОГЕННОЙ СВЯЗИ

М. В. Ильин

Институт химии СПбГУ, 199034 Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9. E-mail: st034995@student.spbu.ru

В последнее десятилетие доноры галогенных связей успешно используются в области гомогенного органокатализа, поскольку они проявляют высокую каталитическую активность при незначительной чувствительности к кислороду и воде, что выгодно отличает их от многих металлосодержащих кислот Льюиса, однако несмотря на преимущества органокатализаторов, металлокомплексный катализ по-прежнему широко используется во многих областях органической химии. Кроме того, наблюдается тенденция к использованию тандемного катализа, сочетающего преимущества как органического катализа, так и катализа с использованием переходных металлов.

В настоящей работе впервые изучен потенциал тандемного катализа на основе доноров галогенной связи — пиразолилиодониевых солей **Cat1^{OTf}–Cat4^{OTf}** и соли переходного металла — **AgOTf** (**Рис. 1**). В качестве модельных реакций использовались превращения, требующие электрофильной активации карбонильной группы и иминогруппы, а также тройной связи CС.



Работа выполнена при финансовой поддержке Санкт-Петербургского государственного университета (грант № 101746143).

ЭВОЛЮЦИЯ КАСКАДНОГО СИНТЕЗА НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КАРБОЦИКЛОВ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ НАСТРАИВАЕМОЙ ЭЛЕКТРОНОДЕФИЦИТНОЙ АРХИТЕКТУРЫ

М. К. Ильющенко,^{1,2} Р. Ф. Саликов²

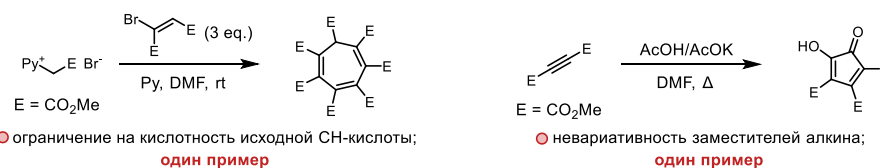
¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, 119991 Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

²Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,
119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: motissyat@gmail.com

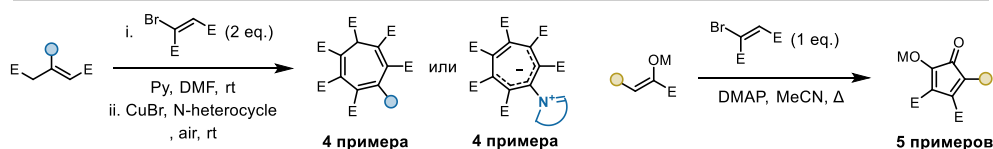
Природа гиперфункционализированных органических соединений неразрывно связана с их нетривиальной реакционной способностью и уникальным набором физико-химических свойств. Несмотря на синтетическую ценность данных соединений, известные подходы к их сборке позволяют получать продукты с невариативным характером замещенности, что существенно ограничивает дальнейшее развитие как фундаментального знания об их природе, так и практического применения функциональных материалов на их основе.

Похожие «симптомы» присутствуют и у семейств полизамещенных электронодефицитных циклогептатриенов и циклопентадиенов. В рамках наших исследований нам удалось развить методологию их синтеза, основанную на каскадных последовательностях. В обоих случаях границы применимости подходов могут быть расширены при использовании аналогов интермедиатов каскадных реакций в качестве исходных реагентов. Так, методика синтеза циклогептатриенов с использованием СН-кислотных пропенов и винилирующего агента с последующем окислением позволила не только получить ряд продуктов с новым характером замещенности, но и открыть ранее неизвестный класс цвиттерионнов с циклогептатриенильным анионом. Сочетание нуклеофильных енолята диметил оксосукцинната и аналогов с тем же винилирующим агентом приводит к образованию различных 2-гидроксициклопентадиеновых производных.

Известные каскадные процессы в синтезе электронодефицитных систем



Эта работа — следующий шаг в эволюции каскадного синтеза



ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ЩЕТКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИФЛУОРЕНА С БОКОВЫМИ ЦЕПЯМИ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ КАК АГЕНТЫ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ

К. И. Каскевич¹, М. А. Симонова¹, Л. Г. Клапшина², И. В. Балалаева³, А. В. Якиманский¹

¹Институт высокомолекулярных соединений РАН

199004 Санкт-Петербург, Большой проспект ВО, 31. E-mail: kaskevich-ksenia@yandex.ru

²Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН

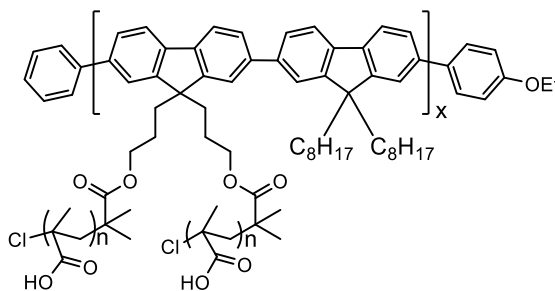
603137 Нижний Новгород, ул. Тropicина, д. 49

³Институт биологии и биомедицины ННГУ им. Н.И. Лобачевского,

603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23, корп. 1

Работа посвящена синтезу и исследованию люминесцирующих амфифильных молекулярных щеток (АМЩ) с основной полифлуореновой цепью и боковыми цепями полиметакриловой кислоты. Способность таких систем образовывать мономолекулярные мицеллы может позволить использовать их в таких направлениях, как доставка лекарств и биовизуализация [1].

АМЩ были получены методом «прививки от»: основная полифлуореновая цепь была получена поликонденсацией по Сузуки; прививка боковых цепей осуществлялась с помощью радикальной полимеризации с переносом атома, с последующим кислотным гидролизом сложноэфирных групп боковых цепей.



Были изучены молекулярно-массовые и спектральные характеристики полученных соединений. Изучена самоорганизация частиц на основе АМЩ как пустых, так и нагруженных куркумином в воде в зависимости от плотности прививки боковых цепей. Была показана возможность доставки гидрофобного фотосенсибилизатора 4-метоксифенилтетрацианопорфирина, инкапсулированного в АМЩ, в клетки эпидермоидной карциномы и предложен механизм.

Список литературы:

1. Müllner, M. *J. Chem. Commun.* **2022**, 58, 5683.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ТИОЦИАНИРОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИМИДИН-2,4,6(1H,3H,5H)-ТРИОНОВ

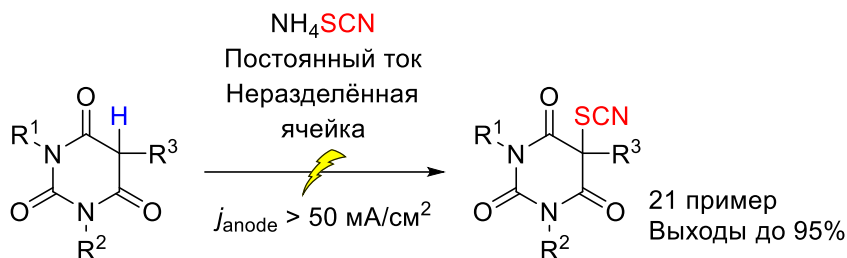
А. С. Кириллов, В. А. Виль, О. В. Битюков, А. О. Терентьев

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Методы синтеза органических соединений, основанные на использовании электрического тока, в настоящее время активно развиваются и находят широкое применение в различных областях современной органической химии. Электрический ток позволяет заменить материальные окислители или восстановители на анод или катод, снижая, таким образом, количество образующихся в ходе процесса отходов. Однако достижение высокой селективности в электрохимических реакциях является нетривиальной и сложной задачей, поскольку возрастает количество варьируемых параметров (сила и плотность тока, количество пропускаемого электричества, материал электродов).

В настоящей работе [1], посвященной электрохимическому тиоцианированию барбитуровых кислот, удалось подобрать такое сочетание параметров процесса, при которых достигаются высокие показатели селективности и выхода целевых продуктов, а также конверсии исходных веществ.



Процесс протекает в неразделённой электрохимической ячейке при высокой плотности тока ($> 50 \text{ mA/cm}^2$), что позволяет относительно быстро и с высокими выходами (до 95%) получать продукты тиоцианирования барбитуровых кислот. В ходе реакции не наблюдается образование побочных продуктов гидроксирования и димеризации, что является уникальным примером среди превращений данного типа.

Исследование противогрибковой активности на различных культурах грибов показали, что полученные тиоцианаты барбитуровых кислот эффективно подавляют рост фитопатогенов пшеницы и картофеля.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 21-73-10016.

Список литературы:

1. Bityukov, O. V.; Kirillov, A. S.; Serdyuchenko, P. Yu.; Kuznetsova, M. A.; Demidova, V. N.; Vil', V. A.; Terent'ev, A. O. *Org. Biomol. Chem.*, **2022**, 20, 3629.

ВОЗМОЖНОСТИ И ОГРАНИЧЕНИЯ ТИОЛ-ИН-ЕН СИСТЕМ

А. Д. Кобелев^{1,2}, Н. С. Шлапаков¹, Ю. В. Бурькина¹, В. П. Анаников^{1,2}

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

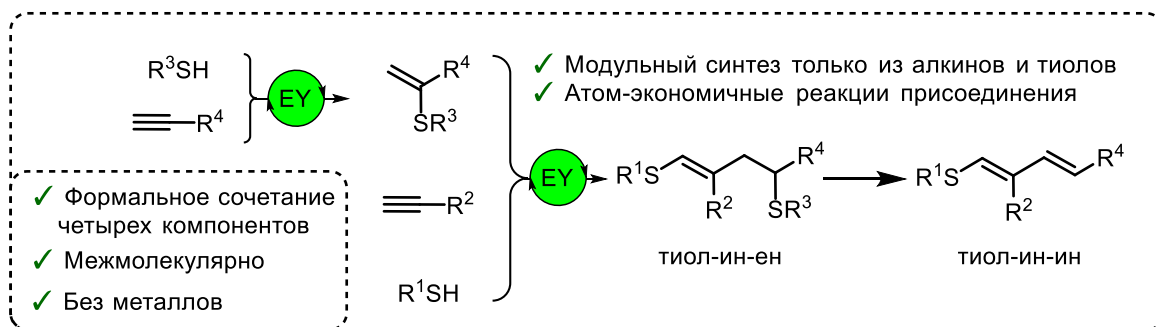
119991 Москва, Ленинский просп. 47.

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

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

E-mail: akobelev@ioc.ac.ru

Важной характеристикой каталитической системы является ее вариабельность, когда в зависимости от условий реакции из одних и тех же реагентов с высокой селективностью возможно получение ряда различных продуктов. Одной из таких систем является тиол-ин реакция [1], однако, хоть эта система позволяет создавать связь C-S в различных положениях углеродного скелета, внедрение столь важных связей C-C для создания более сложных соединений подразумевается на дальнейших стадиях. С другой стороны, определенные свойства тиол-ин и тиол-ен реакций позволяют добавить к этой системе еще один алкеновый компонент и создавать связи C-S и C-C одновременно в ходе одной реакции. Более того, в отличие от многих методов ин-ен сочетаний, основанных на использовании металлокомплексного катализа, структура субстратов не требует наличия направляющих групп, способных к координации с атомами металлов [2], [3].



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта НШ-5199.2022.1.3.

Список литературы:

1. Burykina, J. V.; Shlapakov, N. S.; Gordeev, E. G.; König, B.; Ananikov, V. P. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 10061.
2. Burykina, J. V.; Koblelev, A. D.; Shlapakov, N. S.; Kostyukovich, A. Y.; Fakhrutdinov, A. N.; König, B.; Ananikov, V. P. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2022**, *61*, e202116888.
3. Gordeev, E. G.; Erokhin, K. S.; Koblelev, A. D.; Burykina, J. V.; Novikov, P. V.; Ananikov, V. P. *Sci. Rep.* **2022**, *12*, 1.

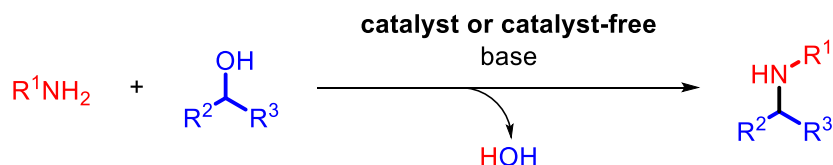
ВОЗМОЖНОСТИ НЕКАТАЛИТИЧЕСКОГО ВАРИАНТА РЕАКЦИИ ЗАИМСТВОВАНИЯ ВОДОРОДА

А. С. Козлов, О. И. Афанасьев, Д. А. Чусов

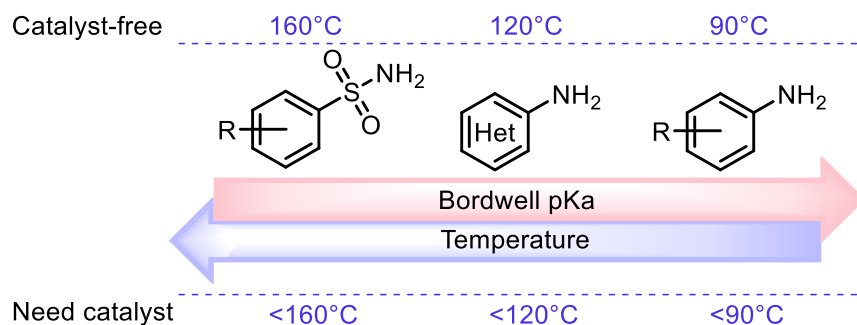
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

Москва, ул. Вавилова 28, стр. 1. E-mail: and.kozlov.ser@gmail.com

Алкилирование аминов спиртами в условиях реакции заимствования водорода является общим методом формирования С-Н связи и отличается высокой атом-экономичностью и селективностью. В последнее десятилетие для проведения рассматриваемого процесса было предложено множество катализаторов [1]. Однако большинство из них являются нестабильными на воздухе и труднодоступными соединениями. В этой связи представляло интерес исследовать возможности некаталитического варианта проведения реакции.



В представленной работе исследовано влияние различных факторов на протекание реакции в отсутствие катализаторов. На основании обнаруженных закономерностей выхода продукта от растворителя, температуры и кислотности исходных *N*-нуклеофилов по шкале Бордвелла создана модель, позволившая предсказать оптимальные условия для алкилирования ряда *N*-нуклеофилов. Показано, что в зависимости от температуры реакция может протекать по двум разным механизмам. Детально изучены ограничения метода [2].



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 21-13-00157.

Список литературы:

1. Podyacheva, E.; Afanasyev, O. I.; Vasilyev, D. V.; Chusov, D. *ACS Catal.* **2022**, *12*, 7142.
2. Kozlov, A. S.; Afanasyev, O. I.; Chusov, D. *J. Catal.* **2022**, *413*, 1070.

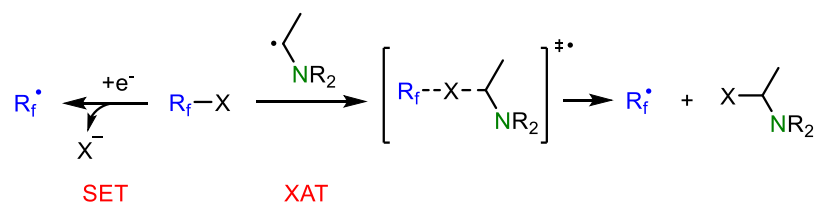
ЦИКЛИЧЕСКИЕ АМИНАЛИ КАК СИЛЬНЫЕ ХАТ-РЕАГЕНТЫ ДЛЯ АКТИВАЦИИ СВЯЗИ С-Х

В. С. Костромитин, А. О. Сорокин, В. В. Левин, А. Д. Дильман

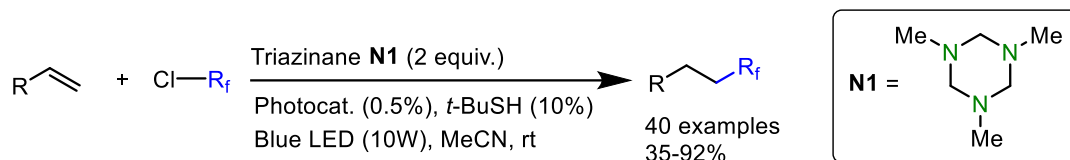
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: kochka109@gmail.com

Разрыв связи углерод-галоген является широко используемым методом генерации алкильных радикалов. Применение фотокатализа позволило разработать более эффективные пути использования органических галогенидов и отойти от классически используемых для этих целей токсичных оловоорганических реагентов. Типичный фотокаталитический механизм активации связи С-Х включает в себя одноэлектронный перенос (SET) с возбуждённого фотокатализатора на субстрат. Таким образом легко активировать связи С-І и С-Br, однако примеры активации связи С-Cl встречаются редко. Другой стратегией является перенос атома галогена (X-atom transfer, ХАТ) на α -аминоалкильный радикал, генерируемый из третичного амина в условиях фоторедокс-катализа.



Мы показали, что циклический аминаль 1,3,5-триметилтриазиан (N1) является эффективным ХАТ-реагентом для активации связей углерод-галоген благодаря своим стереоэлектронным эффектам. Генерируемые фторалкильные радикалы присоединяются к двойным связям С,С с последующим переносом атома водорода. Разработанный метод позволяет в мягких условиях вовлекать в реакцию широкий круг субстратов с хорошими выходами.



Список литературы:

1. Kostromitin, V. S.; Sorokin, A. O.; Levin, V. V.; Dilman, A. D. *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 3229.

СИНТЕЗ β -(1→2)-ОЛИГОГЛЮКОЗИДОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КОНФОРМАЦИОННЫХ И ИММУНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИСАХАРИДА В БАКТЕРИЙ *BRUCELLA* SPP.

А. Н. Кузнецов, В. Б. Крылов, Н. Э. Нифантьев

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Бактерии рода *Brucella* — возбудители зоонозной инфекции, известной как бруцеллез. Учитывая эпидемиологическую значимость бруцеллезной инфекции, контроль которой затруднён из-за отсутствия эффективных диагностикумов и вакцин, исследование антигенных олигосахаридов, отражающих фрагменты бактериальных полисахаридов *Brucella*, является крайне актуальной задачей. Циклический β -(1→2)-глюкан, встречающийся у различных представителей рода *Brucella*, является новым и относительно мало изученным полисахаридом — потенциальным диагностическим маркером бруцеллеза.

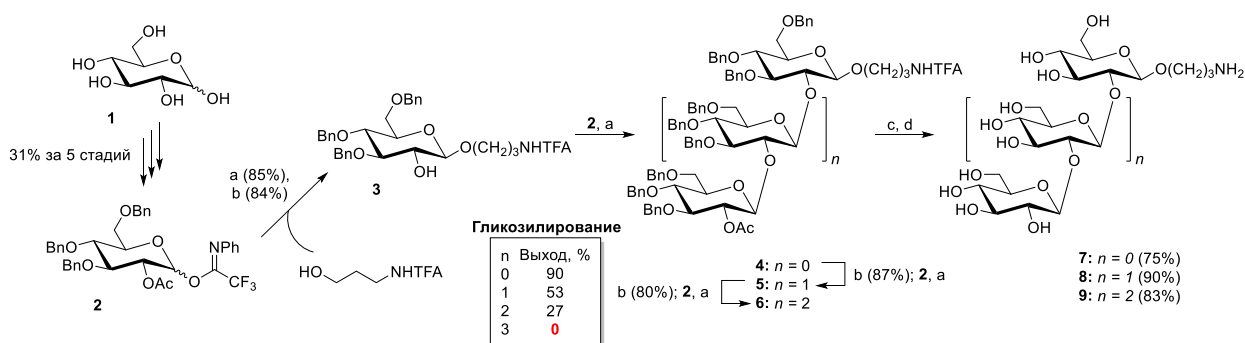


Схема 1. Синтез целевых олигосахаридов. Условия: (а) TMSOTf,

MS AW-300, DCM; (b) (1) NaOH, H₂O, MeOH, DCM; (2) TFAOEt, Et₃N, DCM; (c) H₂, Pd/C, MeOH, EtOAc; (d) NaOH, MeOH, H₂O.

Для получения целевых олигосахаридов, родственных природному β -(1→2)-глюкану, был синтезирован гликозил-донор **2**, несущий стереонаправляющую и временную ацетильную защитную группу при O-2 (схема 1). Последовательное химическое гликозилирование позволило впервые получить и описать β -(1→2)-олигоглюкозиды **7-9** (с длиной цепи от 2 до 4 звеньев), однако введение каждого последующего моносахаридного остатка существенно снижало выход реакции гликозилирования. Для синтеза более крупных цепей (>5 звеньев) ведется разработка альтернативного подхода. Аминопропильная группа в агликоне позволила получить полный набор гликоконъюгатов, необходимых для проведения иммунологических исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ (№19-73-30017П).

ПОЛИОКСА- И ПОЛИАЗАМАКРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ 6,7-ДИАМИНОХИНОКСАЛИНА И ЕГО АНАЛОГОВ: СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ pH-СЕНСОРОВ

И. А. Курашов, А. Д. Харламова, А. С. Абель, А. Д. Аверин, И. П. Белецкая

Химический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова

119991 Москва, Ленинские горы, 1с3. E-mail: igor.kurashov@chemistry.msu.ru

Создание хемосенсоров и детекторов для определения ионов и малых молекул в различных объектах, обеспечивающих высокую чувствительность и селективность, является актуальной задачей ввиду их применения в различных областях. Аминопроизводные хиноксалина представляются перспективной платформой для создания оптических сенсоров на их основе, так как они обладают устойчивой флуоресценцией в видимой области спектра и высокими квантовыми выходами.

Целью данной работы был поиск оптимальных каталитических условий для получения полиоксидаза- и полиазамакроциклов на основе 6,7-диминохиноксалина с использованием Pd-катализируемого аминирования и исследование влияния строения макроцикла на их протолитические и сенсорные свойства.

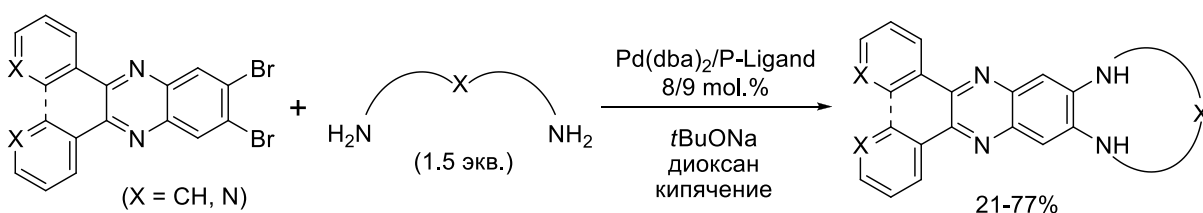


Схема 1. Pd-катализируемый синтез макроциклов на основе 6,7-диаминохиноксалина

Показано, что синтез полиоксидаза- и полиазамакроциклов требует использования разных каталитических систем. С хорошими выходами (до 77%) получены полиоксидаза- и полиазамакроциклы, отличающиеся числом донорных атомов, размером и конформационной гибкостью цикла.

Свойства полученных соединений в растворе исследовались методами спектрофотометрии и спектрофлуориметрии. Показано, что данные соединения обладают ярко выраженной люминесценцией в органических растворителях и водных средах. Изучено протонирование некоторых макроциклов в водной среде. Показано, что интервал pH-перехода и спектральный отклик зависят от строения макроциклического рецепторного фрагмента. Значительные изменения поглощения и эмиссии макроциклов при различных значениях pH, заметные невооруженным глазом, позволяют рассматривать их в качестве биканальных pH-индикаторов, работающих в водных средах.

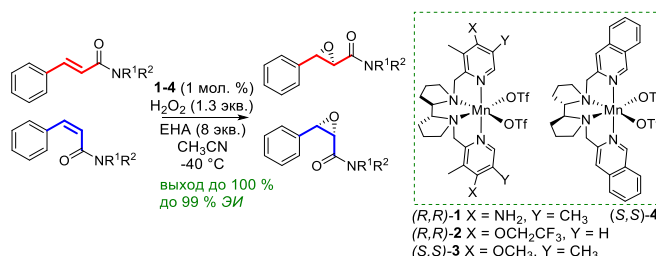
КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ МАРГАНЦА (II) ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССОВ СЕЛЕКТИВНОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В. И. Курганский, Р. В. Оттенбахер, Е. П. Талзи, К. П. Брыляков

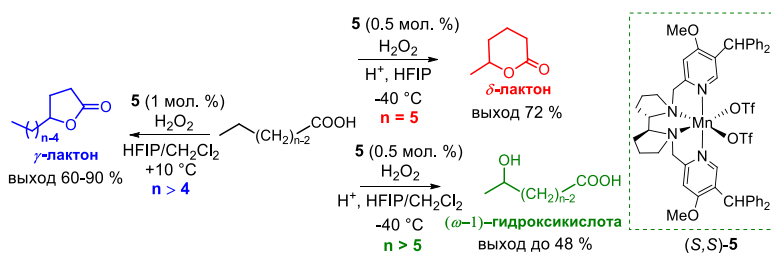
Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск, пр-т Академика

Лаврентьева, 5. E-mail: v.kurganskii@g.nsu.ru

Разработка методов селективного введения кислородсодержащих функциональных групп в органические молекулы на поздних стадиях многостадийных превращений является чрезвычайно важной задачей современной синтетической химии. В работе созданы каталитические системы на основе хиральных комплексов Mn(II), катализирующие высокоэнантиоселективное эпоксирирование *транс*- и *цис*-замещенных енамидов [1].



Также продемонстрирована способность каталитических систем на основе комплексов Mn(II) катализировать реакцию окислительной C–H лактонизации насыщенных жирных кислот с хорошими выходами γ -лактонов [2]. Кроме того, найден способ управления региоселективностью реакции путём варьирования условий реакции: так, из капроновой кислоты можно получать δ -капролактон с выходом 72 %, а из высших карбоновых кислот (C₇-C₁₀) – соответствующие (ω -1)-гидрокси кислоты.



Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (AAAA-A21-121011390008-4).

Список литературы:

- Ottenbacher, R.V.; Kurganskiy, V.I.; Talsi, E.P.; Bryliakov, K.P. *Adv. Synth. Catal.* **2021**, *363*, 2778.
- Kurganskiy, V.I.; Ottenbacher, R.V.; Shashkov, M.V.; Talsi, E.P.; Samsonenko D.G.; Bryliakov, K.P. *Org. Lett.* **2022**, *48*, 8764.

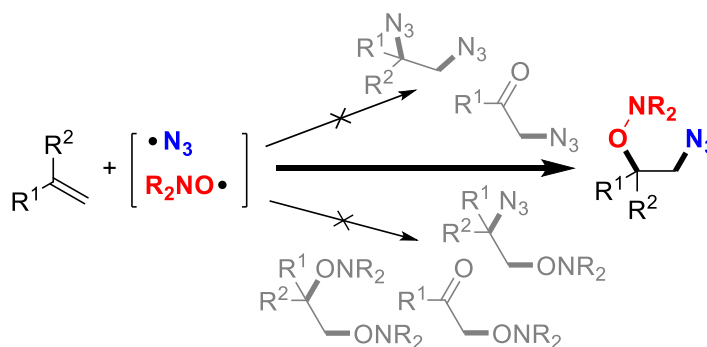
СЕЛЕКТИВНОЕ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ N- И O-ЦЕНТРИРОВАННЫХ РАДИКАЛОВ К АЛКЕНАМ

Е. Р. Лопатьева, И. Б. Крылов, А. О. Терентьев.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

В последние годы реакции радикальной функционализации алкенов сформировали востребованную группу методов органического синтеза. Они позволяют за одну стадию вводить в молекулу сразу две функциональные группы. Как правило, для обеспечения селективности в реакциях радикальной функционализации используют только один тип реакционноспособных радикалов. В настоящей работе поставлена более сложная задача: ввести в реакцию одновременно два радикала, каждый из которых способен присоединяться к двойным связям. Несмотря на большое число возможных побочных процессов, нам удалось подобрать условия, в которых преимущественно образуется только один продукт. Ключом к обеспечению селективности стал выбор двух различающихся по реакционной способности радикалов: короткоживущих азидных и долгоживущих N-оксильных.



Открытое превращение имеет универсальный характер: в реакцию вступают как стиролы, так и алифатические алкены и α,β -ненасыщенные карбонильные соединения. В качестве источников N-оксильных радикалов могут выступать N-гидроксиимиды, оксимы и гидроксамовые кислоты. Ещё одним достоинством разработанного метода является то, что для генерации обоих радикалов используется один окислитель – $\text{PhI}(\text{OAc})_2$.

Экспериментальная методика масштабируется до получения граммовых количеств вещества. Практическая применимость продуктов была показана на примере превращения в триазолы и O-замещенные гидроксиламины.

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

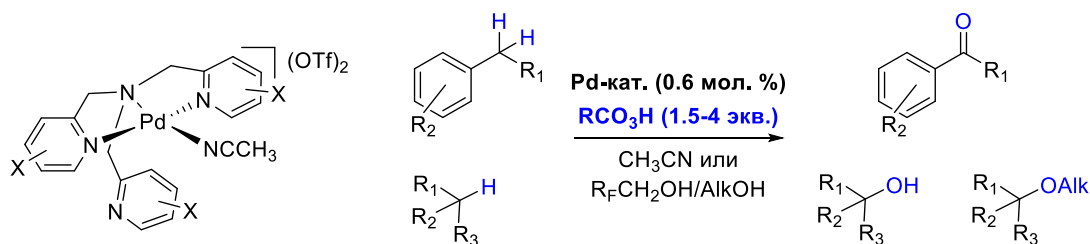
СЕЛЕКТИВНАЯ ПАЛЛАДИЙ-КАТАЛИЗИРУЕМАЯ C–H ОКСИФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Д. П. Лубов, А. А. Брылякова, К. П. Брыляков

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН

630090 Новосибирск, просп. академика Лаврентьева 5. E-mail: lubov@catalysis.ru

Поиск новых подходов к селективной функционализации C–H групп сложных органических соединений является одной из актуальных задач органического синтеза [1]; такие реакции, в частности, позволяют превращать инертные алканы в реакционноспособные производные, а биологически активные молекулы – в их аналоги с улучшенными фармакологическими свойствами [2]. В последнее годы ведется активная работа по созданию *биомиметических* методов регио- и стереоселективного C–H окисления с использованием каталитических систем на основе комплексов переходных металлов.



В данной работе синтезирован ряд амино-трис-пиридилметиловых комплексов палладия(II), которые продемонстрировали высокую каталитическую активность и селективность в процессах окисления алифатических C–H групп органических соединений пероксикарбоновыми кислотами (AcOOH, *m*CPBA). Так, субстраты с метиленовыми (2°) C–H группами удаётся превратить в кетоны с селективностью до 100%, а с третичными (3°), в зависимости от условий реакции, как в спирты, так и в простые эфиры с первичными алифатическими спиртами. Высокая региоселективность позволяет использовать разработанную каталитическую систему для оксифункционализации молекул природного происхождения терпеноидной и стероидной природы. На основе экспериментальных и расчётных (DFT) данных сделаны предположения о природе каталитически активных центров и механизме процесса C–H окисления.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (АААА-А21-121011390008-4).

Список литературы:

1. Karimov, R.; Hartwig, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 4234.
2. Pombeiro A.J., Guedes da Silva M.F. (Eds.) *Alkane Functionalization*. Wiley. 2019.

ПРЕРВАННАЯ РЕАКЦИЯ НЕФА КАК ИНСТРУМЕНТ ДИАСТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОГО СИНТЕЗА ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ α -ХЛОРНИТРОЗО СОЕДИНЕНИЙ

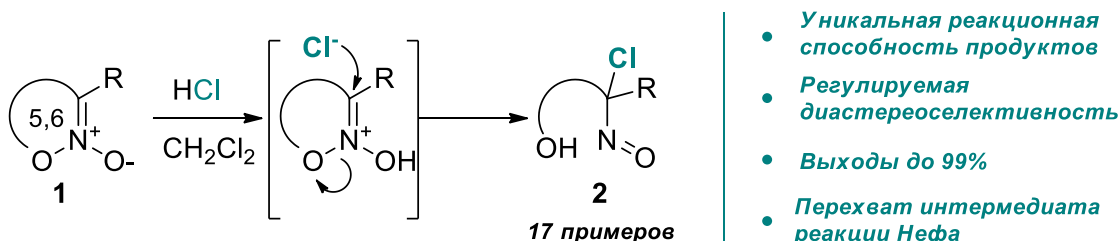
Р. С. Малыхин, А. Ю. Сухоруков

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Прерванная реакция - химический процесс, перенаправленный под действием внешних факторов для получения нового конечного продукта. Этот новый процесс может характеризоваться высокой степенью селективности, и, таким образом, найти применение не только в механистических исследованиях прямой реакции, но и в качестве самостоятельного инструмента для направленного органического синтеза.

В данной работе мы сообщаем о прерванном варианте реакции Нефа, наблюдаемом в реакции циклических эфиров нитроновых кислот **1** с безводной соляной кислотой в апротонных растворителях.[1] Суть данного превращения состоит в нуклеофильной атаке хлорид аниона по C=N связи, сопровождающейся разрывом эндоциклической N-O связи.



Получаемые в ходе реакции α -хлорнитрозо соединения **2** проявляют высокую реакционную способность в нуклеофильных, электрофильных и радикальных реакциях. Однако список надежных синтетических процедур, открывающих доступ к ним ограничен реакциями окисления оксимов источниками электрофильного хлора. Это часто осложняет синтез соединений имеющих в своем составе лабильные по отношению к действию окислителей функциональные группы. Описываемое в данной работе превращение позволяет преодолеть эти недостатки, предлагая мягкий неокислительный путь диастереоселективного синтеза α -хлорнитрозо соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 22-13-00230.

Список литературы:

1. Malykhin, R. S.; Boyko, Y. D.; Nelyubina, Y. V.; Ioffe, S. L.; Sukhorukov, A. Y. *J. Org. Chem.* **2022**, 87, 16617.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЕ [2 + 2] АВТО- И КРОСС- ФОТОЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КРАУН- СОЕДИНЕНИЙ

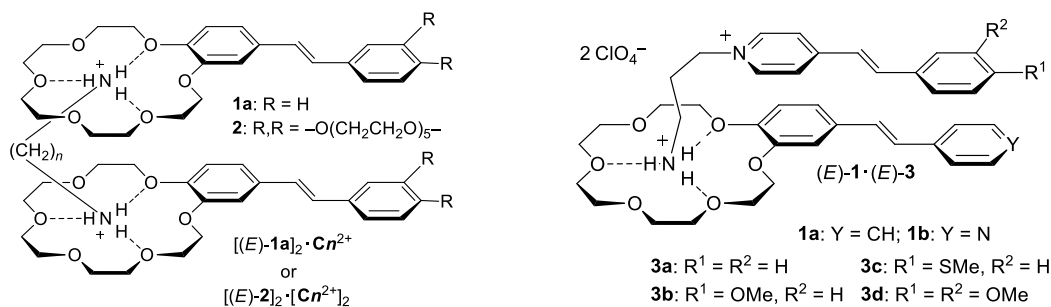
Т. П. Мартьянов,^{1,2} Е. Н. Ушаков,^{1,2} С. П. Громов^{2,3}

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

²Центр фотохимии РАН, ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, 119421 Москва, ул. Новаторов, 7А-1. E-mail: spgromov@mail.ru

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

Межмолекулярные реакции [2 + 2] авто- и кросс-фотоциклоприсоединения (ФЦП) диарилэтиленов в растворе протекают с низкими квантовыми выходами из-за конкурирующих процессов *E-Z*-фотоизомеризации и коротких времен жизни электронно-возбужденных состояний. При этом для несимметричных дизамещенных этиленов в реакциях авто- и кросс-ФЦП возможно образование соответственно 11 и 36 различных изомеров циклобутана. Приведенные проблемы могут быть решены благодаря использованию супрамолекулярной самосборки с участием водородных связей молекул краунсодержащих диарилэтиленов в псевдосэндвичевые и псевдодимерные комплексы, олефиновые связи в которых предорганизованы для реакций ФЦП.



Реакция кросс-ФЦП, протекающая между двумя различными олефинами, позволяет существенно расширить синтетические возможности этого подхода. В результате авто- и кросс-ФЦП, протекающих в исследованных комплексах, образуются краунсодержащие производные циклобутана, которые представляют интерес в качестве нового типа супрамолекулярных фотопереключателей. При этом реакции супрамолекулярного ФЦП непредельных краун-соединений в большинстве случаев протекают стереоспецифично с образованием одного единственного *rcctt*-изомера производного циклобутана.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (№ 22-13-00064).

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ НИТРОГЛИКОЛУРИЛОВ ПО ДАННЫМ ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА И КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

И. Н. Мельников¹, Н. В. Муравьев¹, Л. Л. Ферштат², А. Н. Пивкина¹, В. Г. Киселев^{1,3,4}

¹ФИЦ ХФ РАН, 119991 Москва, ул. Косыгина 4

²ИОХ РАН, 119991 Москва, Ленинский просп. 47

³ИХКГ СО РАН, 630090 Новосибирск, ул. Институтская 3

⁴НИУ НГУ, 630090 Новосибирск, ул. Пирогова 1

E-mail: igor.n.melnikov@yandex.ru

Нитропроизводные гликолурила – 1,4-динитрогликольурил (DINGU) и 1,3,4,6-тетранитрогликольурил (TNGU) перспективные энергетическими материалы (ЭМ), характеризующиеся высокой плотностью ~ 2 г/см³ и высокой термической стабильностью с температурой начала разложения свыше 200°C. Изучение кинетики и механизма разложения ЭМ имеет большое значение как для понимания природы их термической стабильности, так и определения безопасных условий обращения с ними. Цель данной работы состояла в определении кинетики и механизма термического разложения DINGU и TNGU в конденсированной и газовой фазе.

Термическое разложение конденсированных DINGU и TNGU изучалось методом синхронного термического анализа, сочетающем в себе дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) и термогравиметрию (ТГ). Анализ экспериментальных данных выполнялся при помощи изоконверсионного анализа Фридмана и формально кинетического моделирования. Кинетика разложения DINGU и TNGU описывается кинетической схемой с двумя параллельными реакциями и эффективными параметрами.

Для более детального понимания механизма разложения, экспериментальные данные были дополнены квантовохимическими расчетами первичных и вторичных каналов разложения с использованием современной модификации теории связанных кластеров DLPNO-CCSD(T)/ aug-cc-pVQZ. Среди изученных первичных каналов разложения в газовой фазе доминирует радикальный разрыв связи N-NO₂ ($\bullet R1 + \bullet NO_2$) с барьерами 190 и 172 кДж/моль, ближайшей реакцией к которому является отщепление HONO с барьером выше на ~ 30 кДж/моль. Исследование вторичных каналов разложения показывает, что бимолекулярная реакция переноса водорода между непрореагировавшей молекулой и первичным радикалом $\bullet R1$ является наиболее быстрым процессом. Предложенный механизм позволяет приблизиться к пониманию химической природы автокаталитического разложения DINGU и TNGU.

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ СПИРТОВ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

В. Г. Меркулов,^{1,2} М. Н. Жарков,² Р. Е. Иванов,² И. В. Кучуров,² С. Г. Злотин²

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

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

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: merkulovvlad068@gmail.com

Проведено исследование процесса гетерогенного фотохимического окисления алициклических спиртов **1** кислородом в среде сверхкритического CO₂ в присутствии доступных органических катализаторов и найдены оптимальные условия протекания реакции, в результате которой получены кетоны **2** (Схема 1).

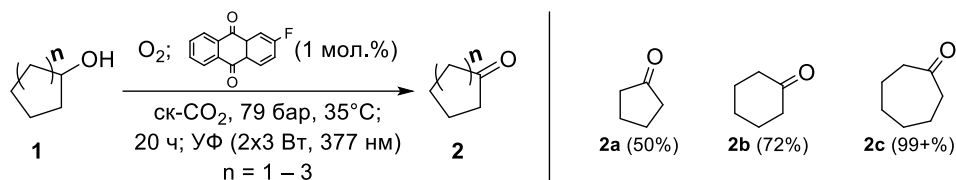


Схема 1. Фотохимическое окисление алициклических спиртов **1**

На примере окисления субстрата **1b** установлен наиболее эффективный катализатор окисления – 2-фторантрахинон, найдены подтверждения в пользу классического механизма и изучена нелинейная зависимость выхода реакции от свойств среды (Рис. 1).

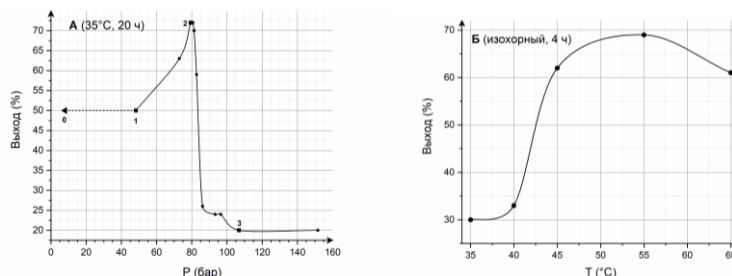


Рис. 1. Зависимость выхода кетона **2b** от давления (А), температуры (Б) внутри реактора

Наблюдаемая кривая А имеет необычный характер с выраженным максимумом вблизи критической точки (Точка 2), в которой наблюдаются самые стремительные изменения свойств среды. Мы считаем, что такое поведение объясняется изменением растворимости исходного спирта **1b** в зависимости от условий. Влияние температуры (кривая Б) можно объяснить конкурентным ростом растворимости компонентов и скорости реакции. Таким образом, на выход реакции можно влиять путём тонкой настройки параметров ск-CO₂.

Данный подход открывает путь к экономически выгодным и безопасным процессам окислительной функционализации широкого круга органических соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-73-00071)

3-ОКСОПРОПИНИЛФОСФОНАТЫ КАК ОСНОВА ДЛЯ ДИВЕРГЕНТНОГО СИНТЕЗА ФОСФОРИЛ-ЗАМЕЩЕННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

А. Ю. Митрофанов, Д. Н. Девнозашвили, И. П. Белецкая

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

Фосфоновые кислоты и их производные находят широкое применение в медицинской химии, агрохимии, химии материалов, координационной химии [1,2], в связи с чем разработка подходов к синтезу соединений, в частности гетероциклических, содержащих фосфорильную группу представляет собой актуальную задачу. Возможность селективного получения нескольких различных соединений из одних и тех реагентов позволяет увеличить разнообразие получаемых соединений, выгодно экономически, поэтому в последнее время активно разрабатываются методы дивергентного (стерео-, регио- и хемодивергентного) синтеза органических соединений [3]. В данной работе мы показали, что соединения класса 3-оксопропинилфосфонатов являются удобными исходными реагентами для регио- и хемодивергентного синтеза разнообразных гетероциклических фосфонатов (хинолинов [4], бензодиазепинов и хиноксалинов, пиразоло[1,5-*a*]пиримидинов).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 21-73-00147

Список литературы:

1. Queffelec, C.; Petit, M.; Janvier, P.; Knight, D. A.; Bujoli, B. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3777.
2. Chen, L.; Liu, X.-Y.; Zou, Y.-X. *Adv. Synth. Catal.* **2020**, *362*, 1724.
3. Nájér, C.; Beletskaya, I. P.; Yus, M. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 4515.
4. Mitrofanov, A. Y.; Beletskaya, I. P. *J. Org. Chem.* **2023**, *88*, 2367.

МНОГОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ РЯДА РЁБЕРНО- ФУНКЦИОналиЗИРОВАННЫХ КЛАТРОХЕЛАТОВ ЖЕЛЕЗА(II) С АПИКАЛЬНЫМИ БИОРЕЛЕВАНТНЫМИ АНИЗОЛЬНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ

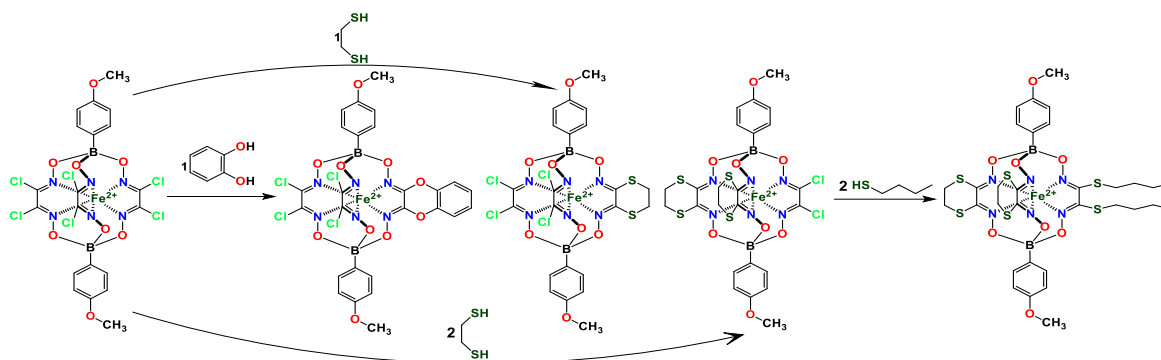
Д. О. Мосов¹, И. П. Лимарев^{1,2}, Я. З. Волошин^{1,2}

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

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

E-mail: mosovD@yandex.ru

Комплексы с инкапсулированным в трехмерной полости макробициклического лиганда ионом металла (клатрохелаты [1]) обладают высокой термодинамической и кинетической устойчивостью, а также простотой получения апикально- и рёберно-функционализированных структур с использованием классических реакций органической химии. В частности, рёберная функционализация галогенсодержащих предшественников с использованием анионных производных различных нуклеофилов позволяет получить клеточные комплексы с заданной молекулярной структурой и целевыми физическими и физико-химическими свойствами.



Реакции гексахлороклатрохелата железа(II), представленные на схеме 1 в различных условиях проведения под действием алифатического (1,2-этандитиол) и ароматического (пирокатехин) S_2 - и O_2 -динуклеофилов позволили контролировать преимущественное образование устойчивых апикально-функционализированных ди- или тетрачлороклатрохелатов, которые претерпевали дальнейшие химические превращения под действием нуклеофильных агентов (в частности, бутантиола) [2].

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ НАБОРА ЛИНЕЙНЫХ ОЛИГОАРАБИНОФУРАНОЗИДОВ В ВИДЕ ЯНУС-ГЛИКОЗИДОВ

И. В. Мячин, П. И. Абронина, Л. О. Кононов

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Синтез арабинофуранозидов, родственных концевым фрагментам арабианов клеточной стенки микобактерий, является актуальной задачей гликохимии. Нами был предпринят синтез α -(1 \rightarrow 5)-связанных олигомеров D-арабинофуранозы путем раскрытия ортоэфира **1** в присутствии SnCl_4 (4×10^{-2} экв.) и 4-(3-хлорпропокси)фенола при комнатной (23 °C) температуре (рис. 1a). Реакция была проведена в проточном реакторе (рис. 1b).

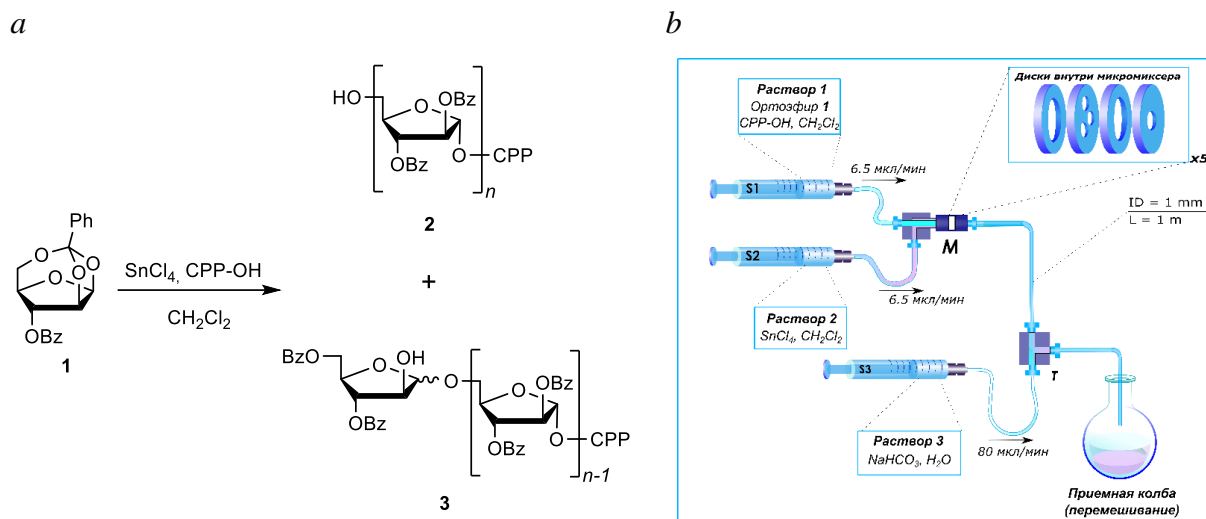


Рис. 1. *a* – реакция олигомеризации ортоэфира **1**, CPP – 4-(3-хлорпропокси)фенил. *b* – схема использованного проточного реактора. *M* – микромиксер Comet X-01, *T* – Т-образный миксер.

Целевые олигомеры **2** были получены с выходами 20% ($n = 1$), 11% ($n = 2$), 10% ($n = 3$), 5% ($n = 4$) и 4% ($n = 5$). Несмотря на небольшие выходы олигомеров с наиболее длинными цепями (4–10%), данный способ их одностадийного получения представляет практический интерес, т. к. альтернативные пути сборки таких олигосахаридов включают в себя множество синтетических стадий, стадий промежуточной очистки, гораздо большее количество реагентов и растворителей при сопоставимом или меньшем итоговом выходе. Также были обнаружены побочные продукты **3** с 2-ОН на невозстанавливаемом конце цепи, выделенные с небольшими (0.9–2.6%) выходами.

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

ПРИМЕР СОУЧАСТИЯ СОСЕДНЕГО УГЛЕВОДНОГО ЦИКЛА

М. В. Панова, П. И. Абронаина, Л. О. Кононов

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: mariya_13-09@mail.ru

Ранее при синтезе арабианов клеточной стенки *M. tuberculosis* была исследована возможность создания 1,2-*транс*-арабинофуранозидной связи в отсутствие соседней соучаствующей ацильной группы с использованием гликозил-доноров на основе Ara- β -(1 \rightarrow 2)-Ara (**1–3**, Схема 1) с различными защитными группами [1]. Было показано, что только для полностью TIPS-защищённого дисахаридного донора **1** наблюдалась исключительная 1,2-*транс*-стереоселективность [1].

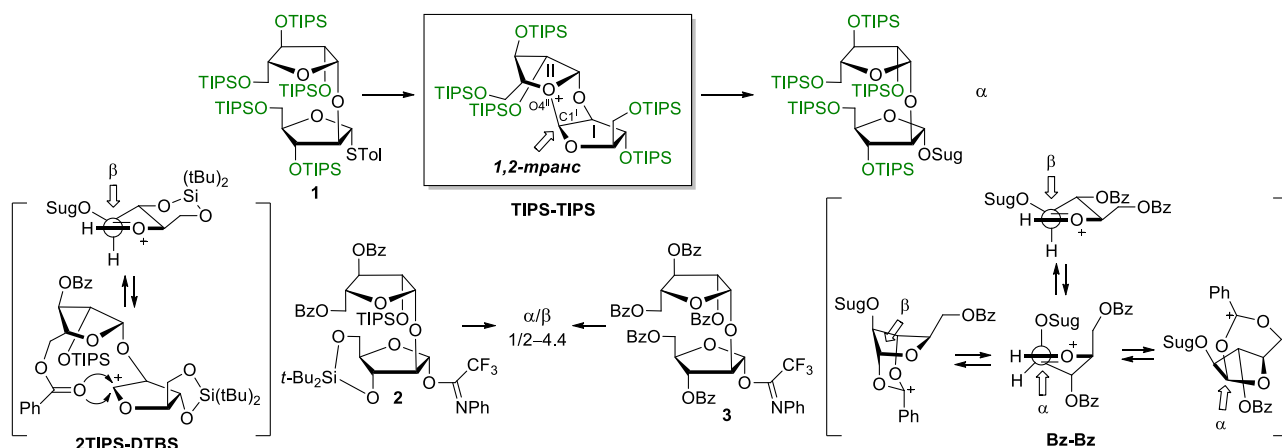


Схема 1. Структуры гликозил-катионов (**TIPS-TIPS**, **2TIPS-DTBS**, **Bz-Bz**), ответственных за гликозилирование соответствующими гликозил-донорами (**1**, **2**, **3**) на основе Ara- β -(1 \rightarrow 2)-Ara.

Для объяснения такой стереоселективности были проведены конформационные поиски соответствующих гликозил-катионов (**TIPS-TIPS**, **2TIPS-DTBS**, **Bz-Bz**, Схема 1) с помощью полуэмпирического метода расчёта GFN2-хТВ в программе CREST, а также методом DFT (r^2 SCAN-3с, CPCM (CH_2Cl_2) в программном пакете ORCA). Было показано, что наиболее выгодной (и единственной) стабилизацией **TIPS-TIPS** является стабилизация катионного центра C1^{I} кислородом O4^{II} соседнего цикла, что и приводит к исключительной 1,2-*транс* селективности, тогда как смесь различных типов конформеров **2TIPS-DTBS** и **Bz-Bz** приводит к смеси продуктов.

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

Список литературы:

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

СОЕДИНЕНИЯ ГИПЕРВАЛЕНТНОГО ИОДА В ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОМ C-N СОЧЕТАНИИ

О. О. Сегид¹, С. А. Павельев¹, У. В. Федорова^{1,2}, А. Дворецкий¹, А. О. Терентьев¹

¹ ФГБУН Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук,

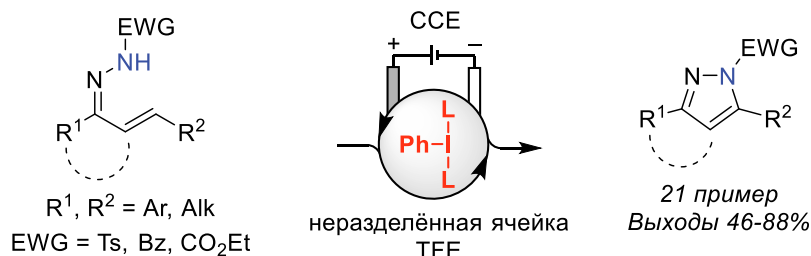
119991, Россия, Москва, Ленинский проспект, 47. E-mail: segoleg@gmail.com

² ФГБОУ ВО "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева",

125047, Россия, Москва, Миусская площадь, 9

Окислительное кросс-сочетание и C–N функционализация с образованием связи C–N в настоящее время являются одними из наиболее активно развивающихся направлений современного органического синтеза [1]. Успешный результат окислительного сочетания во многом зависит от выбора окислителя. Использование соединений гипервалентного иода в качестве окислителя характеризуется высокой селективностью, простотой в реализации, а также широким кругом подходящих субстратов [2]. Однако, применение окислителей на основе гипервалентного иода связано с образованием стехиометрических количеств отходов, что накладывает ограничения при масштабировании данных процессов.

В качестве доступной и экологически чистой альтернативы традиционным окислителям для проведения различных реакций окислительного C–N сочетания все более распространенным становится электрический ток [3].



В настоящей работе было обнаружено электрохимическое окислительное кросс-сочетание C(sp²)–H/N–H α,β -ненасыщенных гидразонов под действием соединений гипервалентного иода с образованием замещенных пиразолов.

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

Список литературы:

1. Wei W.; Wang L.; Bao P.; Shao Y.; Yue H.; Yang D.; Yang X.; Zhao X.; Wang H. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 7125.
2. Watanabe K.; Moriyama K. *Molecules*, **2019**, *24*, 1147.
3. Kärkäs M. D. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 5786.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ПОЛУЧЕНИЮ NO-ДОНОРНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ФУРОКСАНОВ

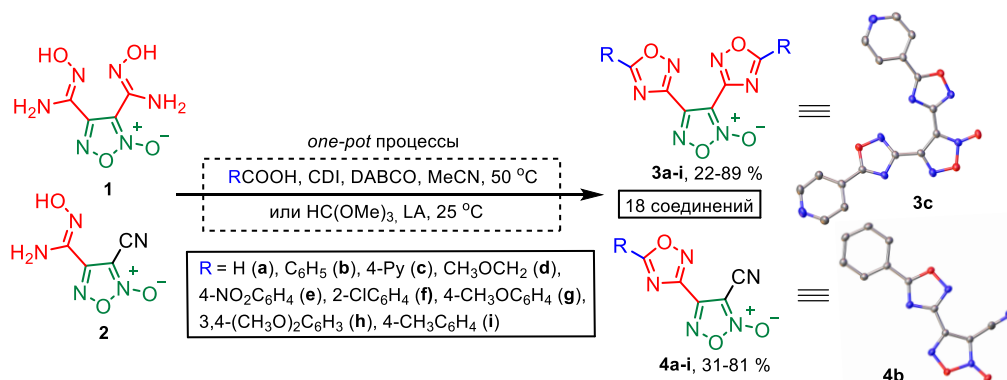
И. А. Стеблецова^{1,2}, А. А. Ларин², Л. Л. Ферштат²

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

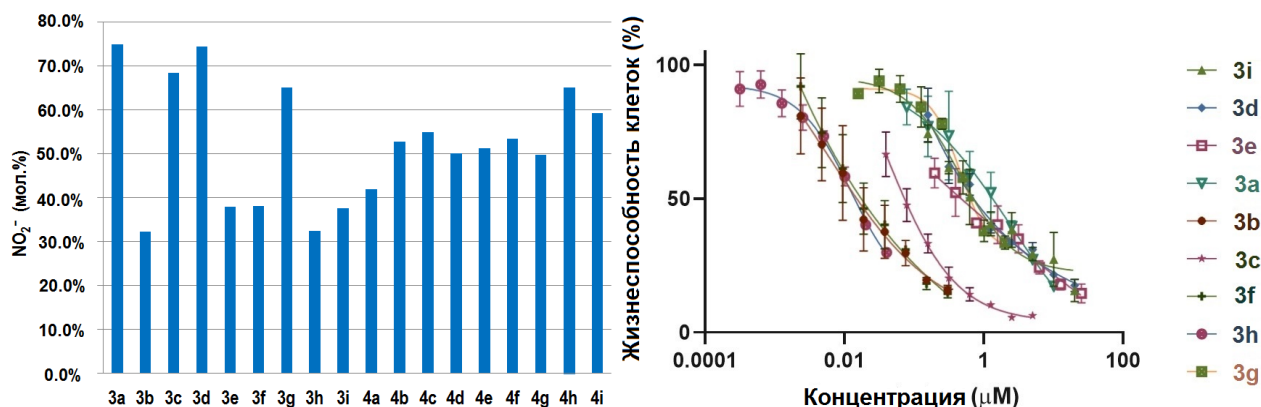
²Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

1,2,5-Оксадиазол 2-оксиды (фуроксаны) — экзогенные доноры оксида азота (II) (NO), обладающие высоким антипролиферативным свойством. В представленной работе был разработан новый эффективный однореакторный подход к синтезу 3,4-бис- и 4-(1,2,4-оксадиазол-3-ил)-3-цианофуроксанов из бис- и моноамидоксимов **1** и **2**, применимый к широкому субстратному ряду. В результате получена серия из 18 новых соединений **3a-i** и **4a-i**, полностью охарактеризованных методами ЯМР- и ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения, а также рентгеноструктурного анализа для структур **3c** и **4b**.



Для всех синтезированных производных (1,2,4-оксадиазол-3-ил)фуроксанов **3a-i**, **4a-i** была исследована NO-донорная способность методом Грисса (рис. слева) — концентрация нитрит-аниона определяется по коэффициенту пропускания красно-розового азокрасителя, образующегося при обработке образца N-(1-нафтил)этилендиамином, а также проведен МТТ-тест и определена жизнеспособность клеток линии НТ-29 (аденокарциномы толстой кишки человека) в присутствии данных соединений (рис. справа).



ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ НОВЫХ ДИЗАМЕЩЕННЫХ ИМИННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ (ТИА)КАЛИКС[4]АРЕНОВ НА СПИНОВЫЕ СВОЙСТВА ИХ КОМПЛЕКСОВ С КАТИОНАМИ Fe(III)

Ю. В. Стрельникова^{1,2}, И. Д. Шутилов², А. С. Овсянников¹, Д. Р. Исламов¹, А. В. Пятаев²,
П. В. Дороватовский³, В. А. Лазаренко³, А. Т. Губайдуллин¹, И. А. Литвинов¹, С. Е.
Соловьева¹, И. С. Антипин^{1,2}

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

²Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008, Казань, ул. Кремлевская, 18, Россия

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

jstrelnikova@yandex.ru

Супрамолекулярная химия привлекает большое внимание благодаря возможности создания молекулярных материалов, обладающих настраиваемыми функциональными свойствами, включая магнетизм [1]. В данной работе представлен синтез и кристаллическая структура новых полидентатных лигандов «саленового» типа, содержащих различные заместители в координирующем центре, которые были получены путем функционализации нижнего обода (тия)каликс[4]аренов в конформации конус.

⁵⁷Fe Мессбауэровская спектроскопия позволяет получать информацию о степени окисления металла, спиновом состоянии, микроокружении железа, а также об отсутствии/присутствии и происхождении сверхтонких магнитных полей. В связи с этим в данной работе на основе анализа данных ⁵⁷Fe мессбауэровской спектроскопии для полученных комплексов были сделаны выводы о возможности спинового перехода ионов металла в зависимости от различных внешних факторов (температура, растворитель).

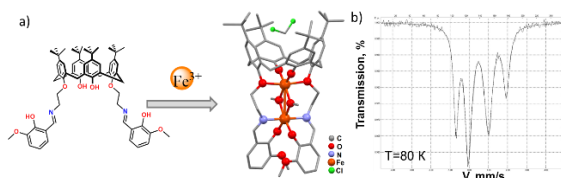


Рисунок 1. а) Структура полученного комплекса каликс[4]арена с Fe (III) и б) его Мёссбауэровский спектр, снятый при 80К.

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

Список литературы: 1. Zapolotsky E. N.; Babailov S.P.; Kniazeva M.V.; Strelnikova Y.V.; Ovsyannikov A.S.; Gubaidullin A.T.; Solovieva S.E.; Antipin I.S.; Fomin E.S.; Chuikov I.P. *Inorg. Chim. Acta.* **2022.** 545. 121267.

ИЗУЧЕНИЕ СВЯЗЫВАНИЯ НОСИТЕЛЕЙ σ -ДЫРОК С СУБСТРАТАМИ РЕАКЦИИ

А. А. Сысоева, Д. С. Болотин

ИХ СПбГУ, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9.

E-mail: sysoewa.alexandra.5@yandex.ru

На сегодняшний день носители σ -дырок играют важную роль в нековалентном органокатализе. Они мало чувствительны к воздуху и влаге, что является преимуществом перед многими металлокатализаторами, поэтому представляются перспективной альтернативой для перехода к эффективным экологически безопасным каталитическим системам. В наших предыдущих работах было показано, что катионные доноры галогенной и халькогенной связи — иодониевая, сульфониевая и селенониевая соли — эффективны как катализаторы в трёхкомпонентной реакции получения имидазопиридинов [1,2].

В данной работе на примере реакции образования основания Шиффа (Рис. 1) было экспериментально показано, что каталитическую активность выбранных солей нельзя достоверно предсказать ни из анализа взаимодействий катализатор–переходное состояние, ни по величине снижения свободной энергии Гиббса активации реакции, так как в них не учитываются эффекты сольватации и процессы конкурентного связывания. Также было показано, что для наибольшего проявления каталитического эффекта следует использовать растворитель с наибольшим сродством к нуклеофилу, чтобы он в большей степени конкурировал в связывании с катализатором, так как ассоциация нуклеофила с донором халькогенной или галогенной связи не приводит к увеличению скорости реакции [3].

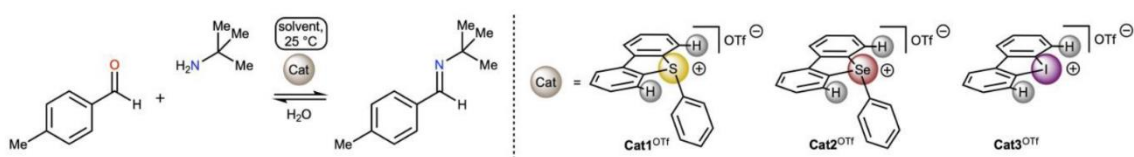


Рис. 1. Модельная реакция и структуры выбранных катализаторов Cat1^{OTf} – Cat3^{OTf} .

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта СПбГУ 101746143 и гранта РФФИ № 23-23-00091.

Список литературы:

1. П'ин, М. В.; Sysoeva, A. A.; Novikov, A. S.; Bolotin, D. S. *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 4569.
2. П'ин, М. В.; Novikov, A. S.; Bolotin, D. S. *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 10199.
3. Sysoeva, A. A.; Novikov, A. S.; П'ин, М. В.; Bolotin, D. S. *Catal. Sci. Technol.* **2023**, Accepted Manuscript

НОВЫЕ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ КРАСИТЕЛИ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНАДИАЗОЛОВ ДЛЯ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

О. О. УСТИМЕНКО,^{1,2} Н. С. Гудим,² Е. А. Князева², О. А. Ракитин²

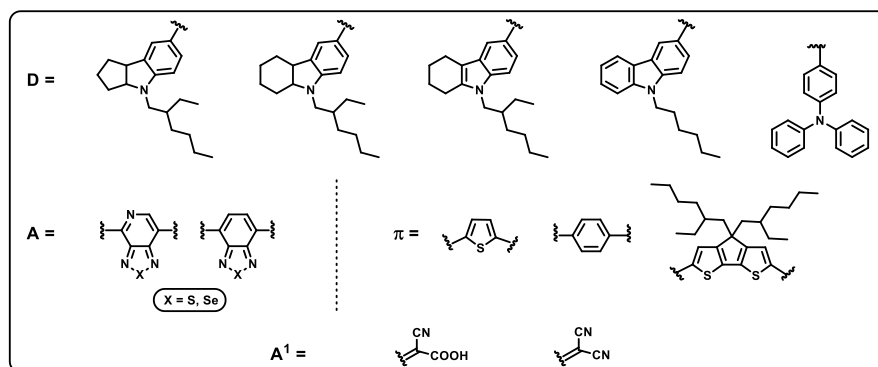
¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет

119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3

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

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: oustimenko99@gmail.com

Поиск новых фотоэлектрических материалов на основе органических соединений становится все более важной исследовательской задачей в свете увеличивающихся потребностей человечества в возобновляемой энергии. Среди них рядом преимуществ обладают фотовольтаические элементы, сенсibilизированные красителями различных архитектурных типов, сочетающих в органическом каркасе различные электронодонорные и акцепторные фрагменты [1]. Подбор самих структурных фрагментов, а также порядка их взаимного связывания в молекуле красителя позволяет осуществлять тонкую настройку энергетических уровней целевых соединений и совершенствовать их фотофизические характеристики, что позволяет получать органические вещества с требуемыми свойствами.



В ходе данной работы были получены и изучены новые красители структурных типов D-A, D-π-A, D-A-π-A, D-A-D с использованием структурных фрагментов, представленных на схеме. Было показано, что все полученные красители являются перспективными компонентами для создания фотовольтаических устройств на их основе.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №22-73-00102.

Список литературы:

1. Князева, Е. А.; Ракитин, О. А. *Усп. Хим.* **2016**, 85, 1146.

4-R-7-НИТРО-4,5-ДИГИДРО[1,2,5]ФУРОКСАНО- И СЕЛЕНАДИАЗОЛО[4,3-*c*]ПИРИДИНЫ: СИНТЕЗ И НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ

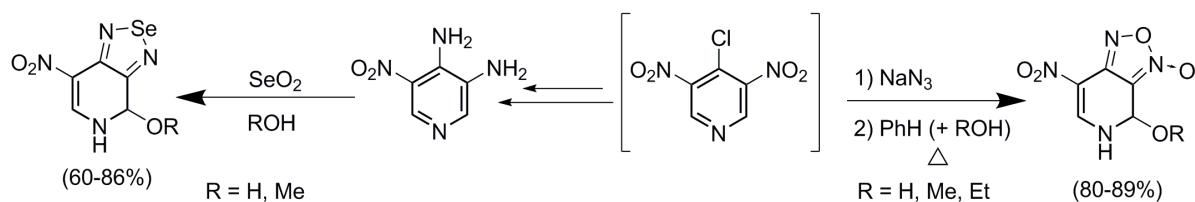
А.К.Федоренко, М.А.Бастраков, А.М.Старосотников

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

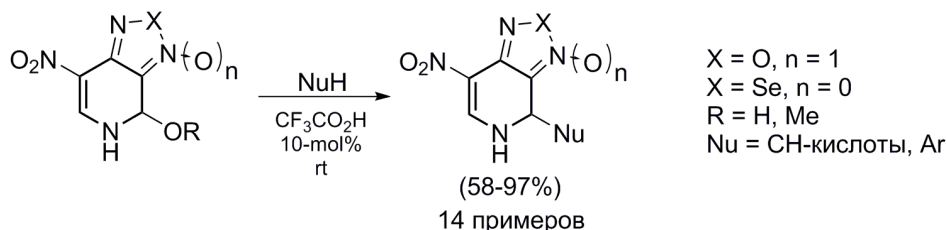
119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: fedorenko@ioc.ac.ru

Известно, что такие гетероциклические системы, как 6-нитро-[1,2,5]фуроксано- и селенадiazоло[4,3-*b*]пиридины, обладают суперэлектрофильными свойствами. [1] Это выражается в их способности присоединять слабые и даже нейтральные нуклеофилы (например, воду). Кроме того, у данных соединений, а также их аддуктов с С-нуклеофилами выявлена способность к ингибированию интегразы ВИЧ-1. [2]

В продолжение исследований нами синтезированы 7-нитро-[1,2,5]фуроксано- и селенадiazоло[4,3-*c*]пиридины – системы, структурно похожие на ранее изученные. Обнаружено, что вследствие высокой реакционной способности данные системы могут быть выделены только в виде аддуктов нуклеофильного присоединения:



Обнаружено, что синтезированные соединения в условиях кислотного катализа вступают во взаимодействие с индолами и СН-кислотами с образованием продуктов С4-присоединения.



Список литературы:

1. Starosotnikov, A.M.; Shkaev, D.V.; Bastrakov, M.A.; Fedyanin, I.V.; Shevelev, S.A.; Dalinger, I.L. *Mendeleev Commun.*, **2018**, 28, 638-640.
2. Korolev, S.P.; Pustovarova, M.A.; Starosotnikov, A.M.; Bastrakov, M.A.; Agapkina, Yu. Yu.; Shevelev, S.A.; Gottikh, M.B. *Biochemistry (Moscow), Supplement Series B: Biomedical Chemistry*, **2017**, 11(3), 286–290.

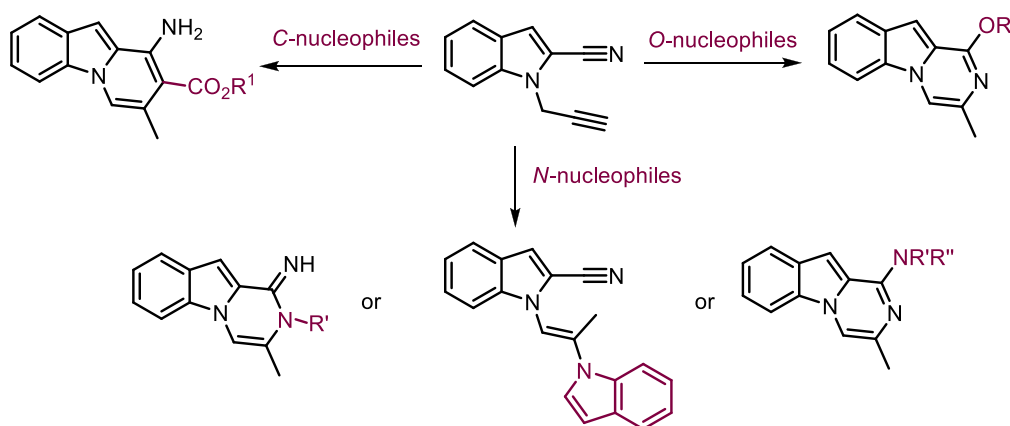
ДОМИНО-РЕАКЦИИ *N*-(ПРОПАРГИЛ)ИНДОЛ-2-КАРБОНИТРИЛОВ

А. А. Феста, Р. Р. Залте, В. Л. Бондарев

Российский университет дружбы народов,

117198 Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6. E-mail: festa_aa@pfur.ru

N-(Пропаргил)индол-2-карбонитрилы могут выступать в качестве ценных прекурсоров для получения аннелированных индолов. Нами были изучены их реакции с различными *O*-, *C*- и *N*-нуклеофилами. Оказалось, что ценные гетероциклические продукты - пиазино[1,2-*a*]индолы, могут быть получены в реакциях со спиртами [1]. Контрольные эксперименты показывают, что реакция начинается с алкин-алленовой перегруппировки, за которой следует образование имидата. Нуклеофильная циклизация имидата по алленовому фрагменту завершает последовательность. При взаимодействии с такими *C*-нуклеофилами, как нитрометан или диэтилмалонат наблюдается образование другой гетероциклической системы – пиридо[1,2-*a*]индолов [2]. При использовании *N*-нуклеофилов вариация условий позволяет получать продукты трех различных типов [3].



Работа поддержана Программой стратегического академического лидерства РУДН.

Список литературы:

1. Festa, A.A.; Zalte, R.R.; Golantsov, N.E.; Varlamov, A.V.; Van der Eycken, E. V.; Voskressensky, L.G. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 9305.
2. Zalte, R.R.; Festa, A.A.; Golantsov, N.E.; Subramani, K.; Rybakov, V.B.; Varlamov, A.V.; Luque, R.; Voskressensky, L.G. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 6527.
3. Zalte, R.R.; Festa, A.A.; Raspertov, P.V.; Storozhenko, O.A.; Golantsov, N.E.; Rybakov, V.B.; Varlamov, A.V.; Voskressensky, L.G. *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 13663.

ОЗОНОЛИЗ КРАТНОЙ СВЯЗИ УГЛЕРОД-АЗОТ КАК ИСТОЧНИК ИНТЕРМЕДИАТОВ КРИГЕ ДЛЯ РЕАКЦИЙ С НУКЛЕОФИЛАМИ

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

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

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

E-mail: cpl.fom@gmail.ru

Озонолиз олефинов протекает через образование реакционноспособных пероксикарбониевых интермедиатов, обуславливающих образование продуктов пероксидного строения [1]. Ключевой проблемой озонолиза C=C в синтезе органических пероксидов является низкая селективность. Расщепление двойной связи углерод-углерод может приводить к образованию разных карбонил-оксидов, которые к тому же склонны вступать в реакции циклоприсоединения с побочными продуктами озонолиза - карбонильными соединениями.

В пионерской работе Карла Грисбаума и коллег показано, что озонолиз C=N приводит к образованию только одного карбонил оксида [2]. Также, озонолиз C=N не приводит к образованию стехиометрических количеств карбонильных соединений, позволяя избежать побочных процессов.

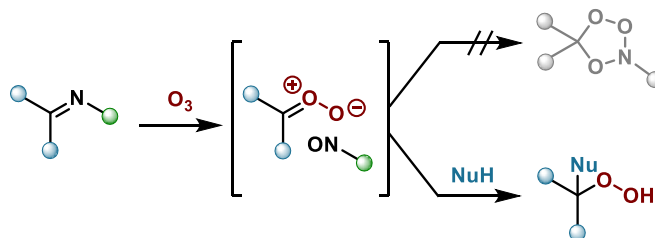


Схема 2. Озонолиз C=N фрагмента в присутствии нуклеофила.

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

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

Список литературы:

1. Fisher, T. J.; Dussault, P. H. *Tetrahedron*, **2017**, 73, 4233.
2. Griesbaum K.; Liu X.; Kassiaris A.; Scherer M. *Liebigs Annalen*, **1997**, 1997, 1381.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КЛЕТОЧНОГО ЭФФЕКТА НА ФОТОИНДУЦИРОВАННУЮ МИГРАЦИЮ ЦИМАНТРЕНА

В. А. Чалый^{1,2}, Е. С. Келбышева³, М. Г. Езерницкая³, Т. В. Стрелкова³, А. В. Боченкова⁴,
М. Г. Медведев^{1,3}, Л. Н. Телегина³.

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

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: chaliy1303vasiliy@gmail.com

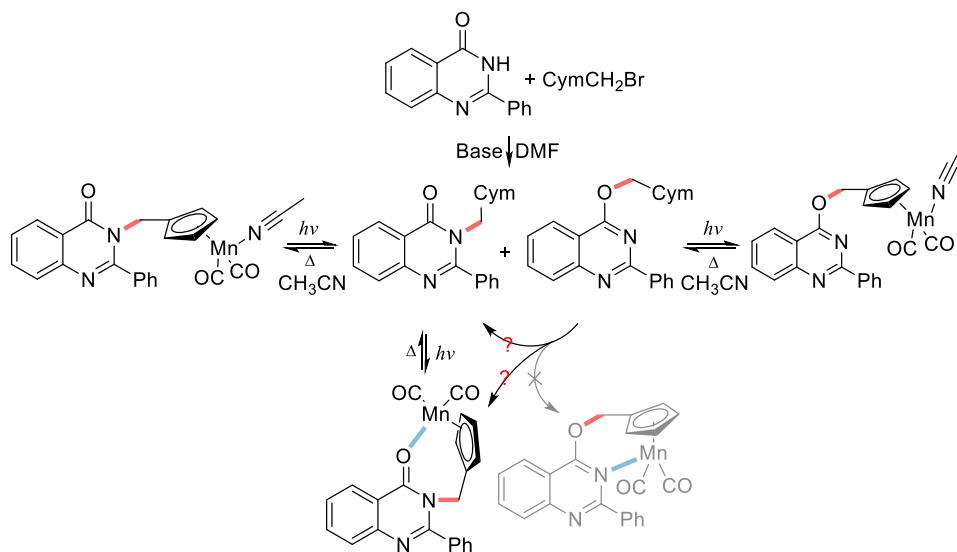
²Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева,
Высший химический колледж Российской академии наук.

³Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН.

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

chaliy1303vasiliy@gmail.com

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



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

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОТЕНЦИАЛА ОРТО-МЕТИЛЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ, СОДЕРЖАЩИХ АКЦЕПТОРНУЮ ГРУППУ В АЛЬФА-ПОЛОЖЕНИИ, В КАЧЕСТВЕ НОВОГО ТИПА СУБСТРАТОВ ДЛЯ РЕАКЦИИ КАСТАНЬОЛИ-КУШМАНА

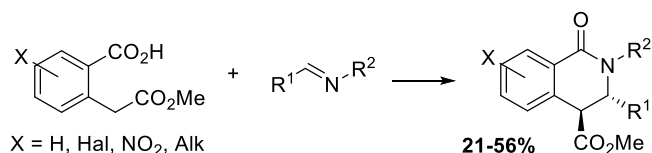
Л. В. Яковлева, О. Ю. Бакулина, Н. И. Гуранова

Институт химии СПбГУ

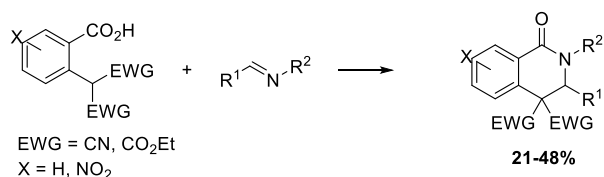
198504, Санкт-Петербург, Университетский пр., 26. E-mail: iakovleva_01@mail.ru

Реакция Кастаньоли-Кушмана является одним из основных инструментов для получения γ - и δ - лактамов, которые обладают широким спектром биологической активности.

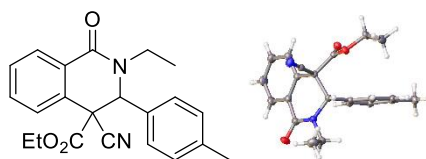
Классическими субстратами в РКК являются циклические ангидриды дикарбоновых кислот, однако в последующих работах было показано, что моноэфиры гомофталевых кислот способны вступать в РКК с имидами с образованием лактамов.



Основываясь на полученных результатах, были протестированы другие *o*-метилзамещенные бензойные кислоты, содержащие электроноакцепторную группу в α -положении. Наиболее перспективные результаты были получены при введении в РКК мононитрилов гомофталевых кислот. В связи с этим встал вопрос об использовании *o*-метилзамещенных бензойных кислот, содержащих две акцепторные группы в α -положении.



В данной работе было установлено, что кислоты, содержащие циано- и сложноэфирные группы, способны взаимодействовать с имидами в подобранных нами условиях с образованием лактамов с умеренными выходами.



Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 20-73-10078 с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ.

УСТНЫЕ ФЛЕШ-ДОКЛАДЫ

РАЗРАБОТКА СЕЛЕКТИВНОГО ИНГИБИТОРА ЦИКЛИН-ЗАВИСИМОЙ КИНАЗЫ 2 (CDK2) ДЛЯ ТЕРАПИИ НЕЙРОБЛАСТОМЫ ВЫСОКОГО РИСКА

П.В. Русина, Я.Р. Абдюшева, Ф.Н. Новиков

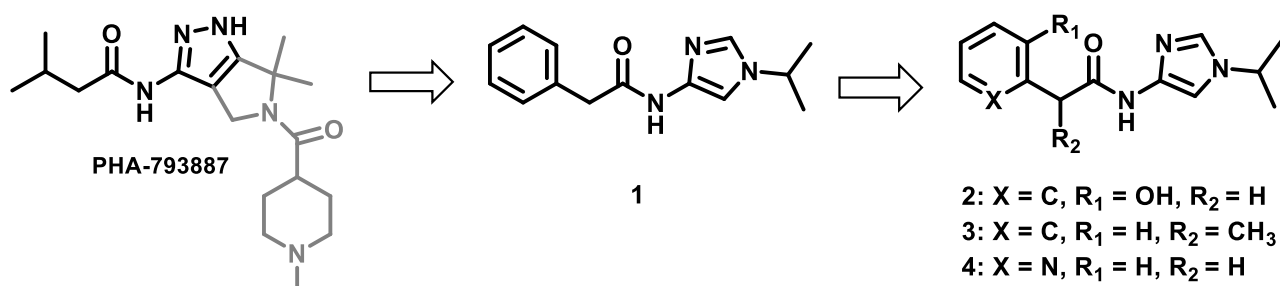
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Нейробластома высокого риска (HR-NB) является одним из наиболее тяжелых детских онкологических заболеваний с 5-летней выживаемостью 20%. Отсутствие ответа на терапию коррелирует с уровнем амплификации гена MYCN, который обнаруживается у большинства пациентов с HR-NB.

Установлено, что инактивация циклин-зависимой киназы 2 (CDK2) синтетически летальна для клеток нейробластомы с амплификацией MYCN. Однако все клинические ингибиторы CDK2 обладают низкой селективностью к другим членам семейства CDK, что приводит к развитию токсичности в ходе терапии. Таким образом, существуют потребность в создании высокоселективного ингибитора CDK2 для терапии HR-NB.

На основе гепатотоксичного пан-CDK ингибитора PNA-793887 нам удалось разработать селективные ингибиторы CDK2 (Рисунок 1).



Разработанный с участием автора данной работы вычислительный протокол на основе методов неравновесной термодинамики позволил эффективно прогнозировать $\Delta\Delta G$ и изменение селективности в ряду высоко гомологичных мишеней. Метод показал сопоставимую точность оценки $\Delta\Delta G$, со средней ошибкой 0,83 ккал/моль и занял на ~40% меньше времени, чем расчеты FEP. Результаты позволили выделить соединение 2 (Рисунок 1), обладающее низкой наномолярной активностью относительно целевого фермента ($IC_{50} = 0.16 \mu M$). Анализ жизнеспособности клеточных линий нейробластомы и здоровых клеток показал, что соединение является цитотоксичным при низких микромолярных концентрациях в линии клеток нейробластомы и не проявляет цитотоксичности в отношении здоровых клеток.

ГАЛОГЕН- И АРИЛ-ЗАМЕЩЕННЫЕ СУБФТАЛОЦИАНИНЫ БОРА КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ АГЕНТЫ ДЛЯ ТЕРАНОСТИКИ В ФДТ

А. С. Агранат, Т. В. Дубинина

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, химический факультет
E-mail: alina.agranat@gmail.com*

Перспективными агентами для тераностики являются рассмотренные в данной работе аналоги порфиринов – субфталоцианины бора. Их молекулы имеют коническую форму, достаточно высокую растворимость в большинстве органических растворителей и хорошие выходы как флуоресценции, так и генерации синглетного кислорода, что отвечает требованиям к тераностикам в фотодинамической терапии.

Сборка субфталоцианинового макрокольца осуществлялась темплатным методом в присутствии тригалогенида бора.

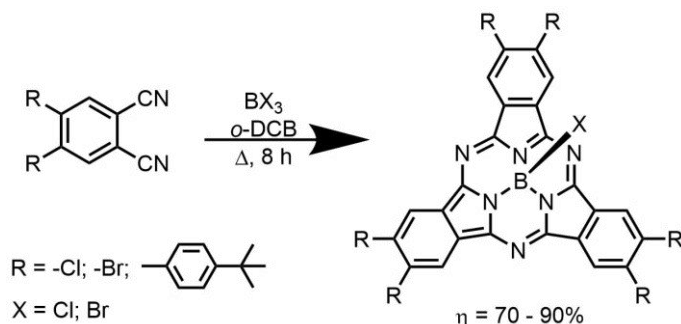


Схема 1. Сборка субфталоцианина темплатным методом.

Показано, что оптические и фотохимические свойства субфталоцианинов бора в значительной степени варьировались в зависимости от природы периферических заместителей и аксиального лиганда, а использование биологически активных соединений позволило создать лекарства двойного действия.

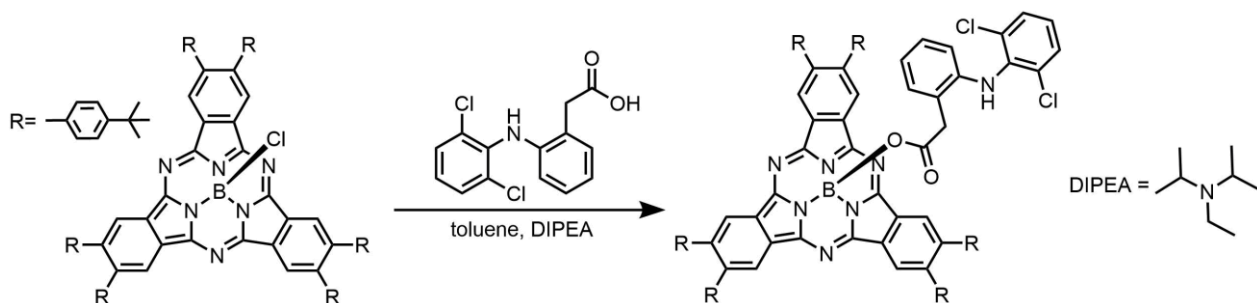


Схема 2. Схема синтеза комплекса субфталоцианин-дихлофенак

Структуры полученных веществ подтверждали при помощи ЯМР-спектроскопии, ЭСП, масс-спектрометрии MALDI TOF, исследовали такие фотохимические свойства как квантовые выходы генерации синглетного кислорода и квантовые выходы флуоресценции.

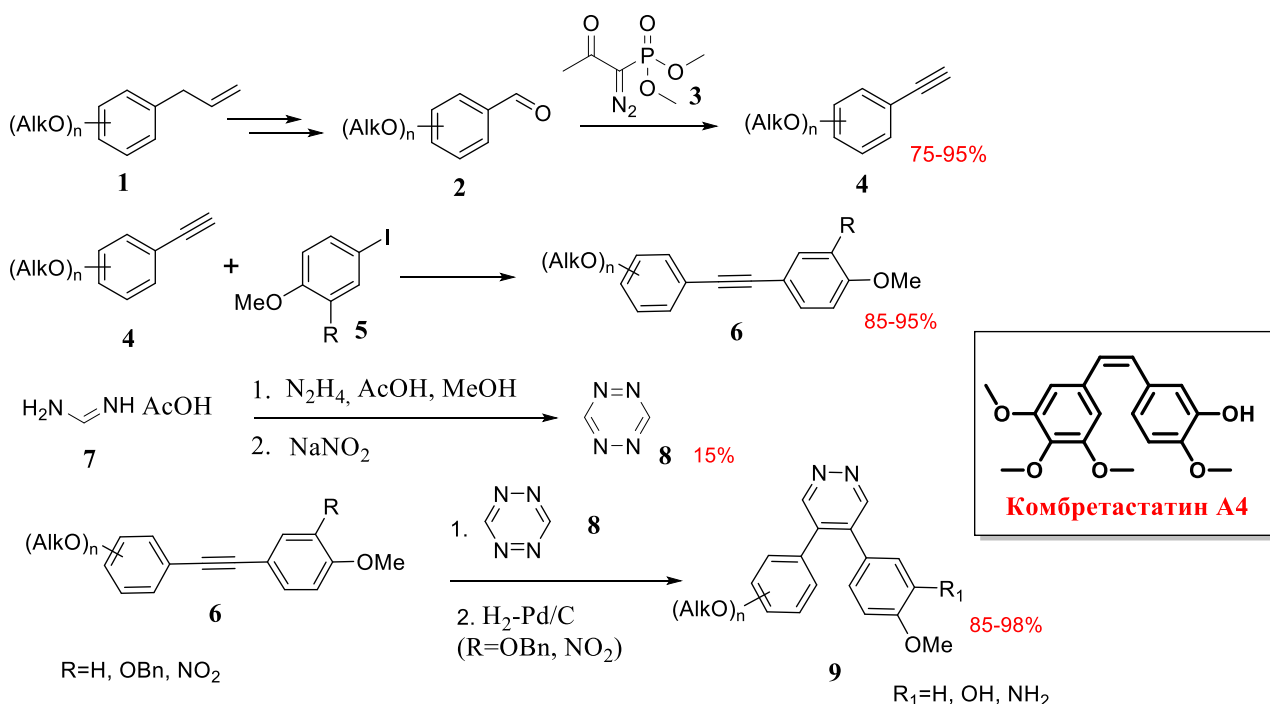
СИНТЕЗ НОВЫХ АНАЛОГОВ КОМБРЕТАСТАТИНА А-4 С ПИРИДАЗИНОВЫМ ФРАГМЕНТОМ

О. И. Адаева, Д. В. Демчук, В.В. Семенов

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Комбретастатины представляют собой группу природных ингибиторов полимеризации тубулина, выделенных из коры южноафриканского дерева *Combretum caffrum*. Наиболее активным из них является комбретастатин А-4 (СА-4). К настоящему времени получено множество аналогов СА-4 с различными модификациями С=С связи, закрепляющими ее цис-конфигурацию, в качестве которых широко использовались гетероциклы самого разнообразного строения. Нами был осуществлен синтез новых, до сих пор неизвестных аналогов СА-4 с пиридазиновым фрагментом с целью исследования их антитубулиновой активности. В качестве исходных соединений нами были использованы полиалкоксисамещенные ароматические альдегиды, большинство из которых было синтезировано из природных полиалкоксиаллилбензолов **1** – доступных растительных метаболитов.



Действием реагента Охиры-Бестмана **3** на альдегиды **2** получены фенилацетилены **4**. Кросс-сочетание по Соногашире между фенилацетиленами **4** и иодобензолами **5** привело к диарилацетиленам **6**. Последующая реакция Дильса-Альдера между диарилацетиленами **6** и тетразином **8** дала целевые 4,5-диарилпиридазины **9**.

МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ (МОКП) В КАЧЕСТВЕ ФИЛЬТРОВ ХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ SO₂ И H₂S

Д. А. Архипов, В. И. Исаева

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) – это относительно новый класс кристаллических пористых материалов, структура которых образована ионами металлов, соединенных органическими мостиковыми лигандами. Возможные области применения: адсорбция/хранение, разделение газов и жидкостей и катализ. Перспективной областью применения МОКП является также использование их в качестве фильтров химических сенсоров (ХС).

ХС (датчики) – чувствительные устройства, реагирующие на изменение содержания химического компонента в анализируемой смеси веществ. Материалы, применяемые в данных устройствах, должны обладать высокой удельной поверхностью и адсорбционной ёмкостью, а также устойчивостью по отношению к среде, в которой используется.

Целью настоящей работы является синтез материалов МОКП на основе ионов La³⁺, Tb³⁺, Eu³⁺ с бензол-1,3,5-трикарбоксилатными линкерами (BTC) для использования в качестве фильтров - компонентов электрохимического сенсора сероводорода в атмосфере жилых помещений и рабочей зоны.

Материалы МОКП синтезировали сольвотермальным методом, с заменой токсичного растворителя, N,N-диметилформамида на экологичный триэтиленгликоль (ТЭГ). La(NO₃)₃ и H₂BTC растворяли в ТЭГ и помещали в автоклав (130°C). После завершения реакции продукт центрифугировали и промывали водой и метанолом. Полученное кристаллическое вещество активировали в вакууме (8 ч, 150°C). Использование ТЭГ позволило сократить время реакции с 24 ч до 1 ч и повысить выход целевого продукта с 78% до 99%.

Удерживающую способность фильтра по отношению к сероводороду определяли по следующей методике. В перчаточный бокс, заполненный исследуемым газом, устанавливали ХС с фильтрами из порошка МОКП. ХС подключали к потенциостату, подавали газовую смесь исследуемого с воздухом (с=20 ppm) и регистрировали сигнал. При трёхкратном превышении величины сигнала от исследуемого газа, подачу газа останавливали и регистрировали время до момента превышения сигнала. Полученные материалы обладали высокой удерживающей способностью SO₂ (300-400 ppm×ч) и селективностью для разделения SO₂ и H₂S.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ, проект № 075-15-2021-591.

РАСШИРЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА ОЗОНА: ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СИСТЕМЫ O₃/ROOH ДЛЯ СИНТЕЗА ТРУДНОДОСТУПНЫХ ПЕРОКСИДОВ

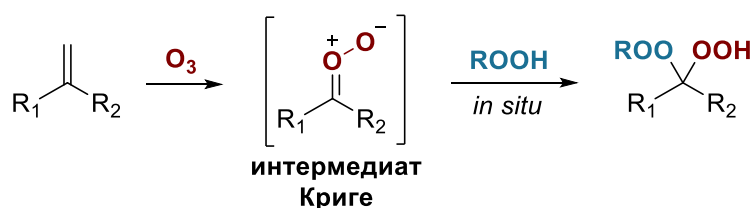
Р. А. Будехин,^{1,2} Д. И. Фоменков,¹ В. А. Виль,¹ А. О. Терентьев^{1,2}

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

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9. E-mail: budekhin.r@yandex.ru

Озон благодаря высокой окислительной способности в настоящее время имеет широкую область применения: от очистки воздуха и сточных вод от микроорганизмов до отбеливания бумаги и фумигации зерновых культур. Синтетический озонлиз широко используется как в научных исследованиях, так и в промышленном синтезе. Ключевой особенностью озона в химическом синтезе является его способность разрушать ненасыщенные углерод-углеродные связи даже в чрезвычайно мягких условиях. Множество методов синтеза карбонильных соединений, спиртов, ацеталей, карбоновых кислот и сложных эфиров основаны на взаимодействии озона с алкенами [1].

Однако синтетический потенциал озонлиза алкенов на сегодняшний день остается довольно ограниченным и редко выходит за рамки получения карбонильных соединений. Настоящее исследование расширяет применение данной реакции: было показано, что классический путь озонлиза алкенов может быть изменен неожиданным совместным использованием озона со вторым окислителем – гидропероксидом.



Разработанный подход позволяет обогатить молекулу двумя различными пероксидными фрагментами, открывая доступ к труднодоступным геминальным алкилпероксигидропероксидам, селективный синтез которых ранее не представлялся возможным. Данный способ позволяет использовать различные алкены и гидропероксиды в качестве субстратов.

Список литературы:

1. Fisher T. J.; Dussault P. H. *Tetrahedron*, **2017**, 73, 4233.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОКРЫТИЙ НА УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКНАХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

С. И. Валиева¹, Р. Ф. Галлямова², Р. М. Ахметханов¹, В. А. Докичев², Ф. Ф. Мусин²

¹Уфимский университет науки и технологий, 450076 Уфа, Заки Валиди 32.

²Уфимский институт химии УФИЦ РАН,

лаборатория биоорганической химии и катализа, 450054 Уфа, Проспект Октября 71.

e-mail: svetlana.valieva.2002@mail.ru

Углеродные волокна на основе полиакрилонитрила (ПАН) широко используются в качестве армирующих элементов в композитных материалах. Эффективность композитного материала в первую очередь зависит от свойств на межфазной границе волокно/матрица, поэтому в настоящее время при изготовлении металломатричных композитов на основе алюминия не удается добиться высоких свойств. Одним из способов подавления химического взаимодействия на межфазной границе, является нанесение защитного слоя на поверхность углеродного волокна. Наиболее перспективным способом нанесения покрытий является золь-гель метод. Данный метод обладает рядом преимуществ такими как обработка при низких температурах, формирование химически однородных оксидных покрытий. При этом, комбинируя два метода – золь-гель процесс и электрохимическое нанесение покрытий возможно сформировать покрытие на поверхности практически любой формы.

Методом электрохимического осаждения из золь-гель растворов были получены SiO_2 и Al_2O_3 покрытия (рис. 1). Изучалось влияние плотности тока, времени осаждения на толщину и структуру покрытий. Микроструктурные исследования поверхности углеродного волокна были изучены до и после нанесения барьерного покрытия.

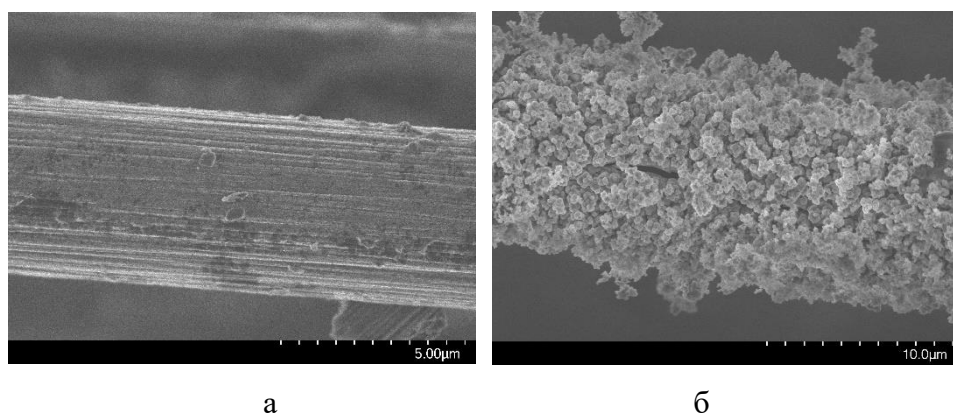


Рис. 1. СЭМ изображения углеродных волокон с покрытием: а) Al_2O_3 ; б) SiO_2

СИНТЕЗ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЕ И ПРОТИВООПУХОЛЕВАЯ АКТИВНОСТЬ 2-АРИЛМЕТИЛИДЕНТИАЗОЛО[3,2-А]ПИРИМИДИНОВ

Э. Р. Габитова¹, А. С. Агарков^{1,2}, А. А. Неведова², А. С. Овсянников², И. А. Литвинов², А. Д. Волошина², С. Е. Соловьева², И. С. Антипин¹

¹Казанский федеральный университет, Казань, Россия

420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18. E-mail: elina81100@gmail.com

²Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия

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

В настоящее время актуальным вопросом остаётся поиск новых противоопухолевых препаратов, способных сочетать в себе высокую эффективность, специфичность и низкую токсичность по отношению к здоровым клеткам. Производные тиазоло[3,2-а]пиримидина являются привлекательными объектами исследования [1]. Данная работа посвящена синтезу, изучению структуры и противоопухолевой активности производных тиазоло[3,2-а]пиримидина, содержащих 2-арилметиленовые группы (Рисунок 1). [2,3]

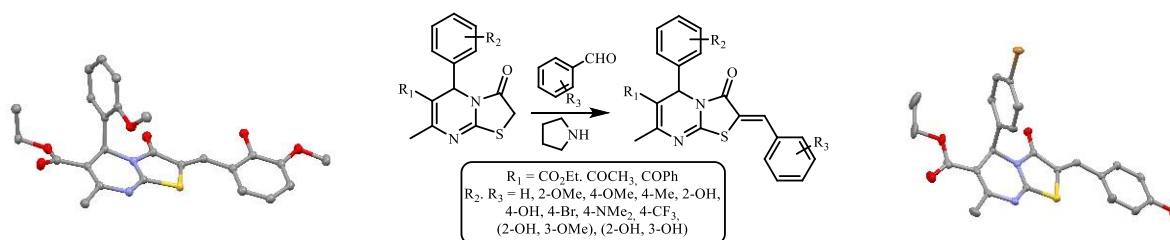


Рис. 1. Синтез 2-арилметиленовых производных тиазоло[3,2-а]пиримидина и кристаллические структуры полученных производных согласно методу РСА

Строение полученных соединений подтверждено комплексом физико-химических методов (ИК, ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопия, ESI MS масс-спектрометрии, РСА) анализа.

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

Список литературы:

1. El-Shahat, M.; Salama, M. et al. *Mini-Rev. Med. Chem.* **2021**, *21*, 118.
2. Agarkov, A. S.; Litvinov I. A.; Gabitova, E. R.; Ovsyannikov A. S; Dorovatovskii P. V.; Shiryayev A. K.; Solovieva S. E.; Antipin I. S. *Crystals*, **2022**, *12*, 494.
3. Agarkov, A. S.; Nefedova, A. A.; Gabitova, E.R. et al. *Molecules*, **2022**, *27*, 7747.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КОЙЕВОЙ КИСЛОТЫ

Д. Д. Гузь, В. В. Доценко

Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия, Краснодар, ул.

Ставропольская, 149. E-mail: didiana2@mail.ru

Химия производных 4Н-пирана, а именно производных биологически активной койевой кислоты, привлекла внимание химиков-синтетиков возможностью разработки на ее основе мультимодальных молекул широкого спектра фармакологического действия.

Нами проводилась работа с производными койевой кислоты в нескольких направлениях (Схема 1). Так, 2-тиоксо(меркапто)пиридины **1** и соответствующие тиолаты вступают во взаимодействие с хлоркойевой кислотой **2** и 2-амино-4,8-дигидропирано[3,2-*b*]пиран-3-карбонитрилами **3** с образованием не описанных в литературе продуктов S-алкилирования **4** и **5** соответственно. Исходные соединения **3** могут быть получены двумя способами – реакцией хлоркойевой кислоты **2** с арилиденмалононитрилами, либо реакцией последних с койевой кислотой с последующей обработкой SOCl₂.

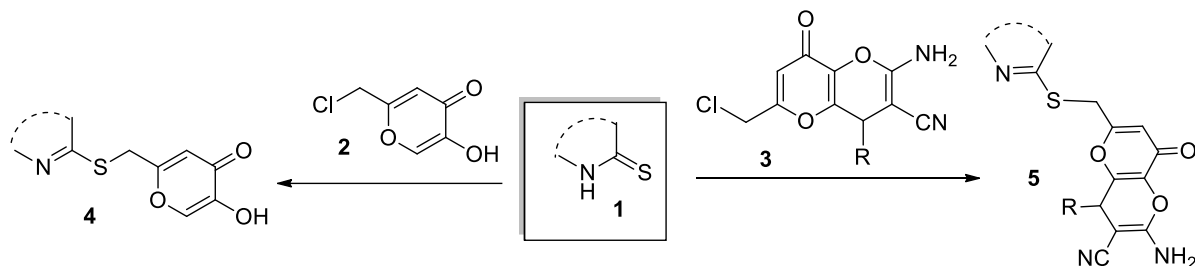


Схема 1.

Полученные соединения были охарактеризованы методами ИК-, ЯМР-спектроскопии, а также РСА (Рис. 1). Для полученных соединений были рассчитаны параметры биодоступности (ADMET), риски токсичности, а также определены вероятные белковые мишени методом молекулярного докинга. В тестах *in vitro* на активность в отношении Covid-19 соединения не показали заметного антивирусного действия.

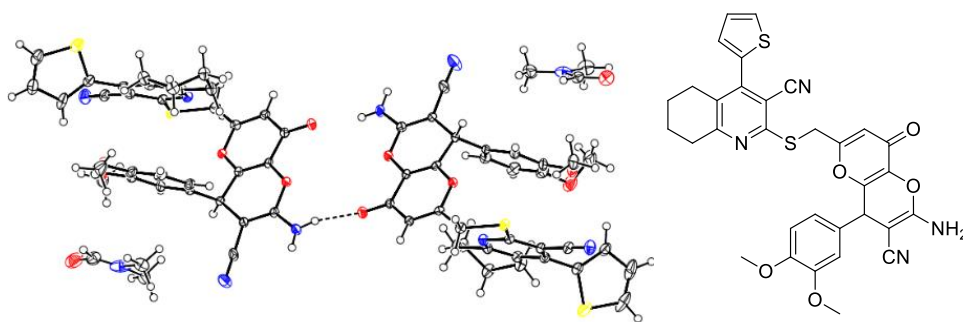


Рис. 1. Строение соединения **5a** (данные РСА)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ N-O СОЧЕТАНИЕ БЕНЗИЛАЗИДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФТАЛИМИД-N- ОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА

А. Дворецкий^{1,2}, С. А. Павельев¹, А. О. Терентьев^{1,2}

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

119991, г. Москва, Ленинский проспект д. 47

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

125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9. E-mail: 19dv.and.99@gmail.com

Органические азиды – это доступные и реакционноспособные субстраты, которые могут выступать предшественниками многих классов органических соединений. Значительная часть известных радикальных реакций азидов протекает через образование иминоподобного радикала, который может приводить к большому числу различных продуктов [1].

В настоящее время препаративная органическая электрохимия является одной из наиболее быстроразвивающихся областей современной органической химии [2]. Среди всего разнообразия электрохимических процессов можно выделить малоизученную группу реакций, в которых участвуют стабилизированные N-окисльные радикалы [3].

В настоящей работе было обнаружено, что имид-N-окисльные радикалы, генерируемые на аноде из N-гидроксифталимида, селективно взаимодействуют с бензилазидами с образованием O-замещённых оксимов с фрагментом N-O-N. Главной особенностью данной работы является образование новой N-O связи в ходе рекомбинации иминоподобного и имид-N-окисльного радикалов, синтезированных электрохимически.

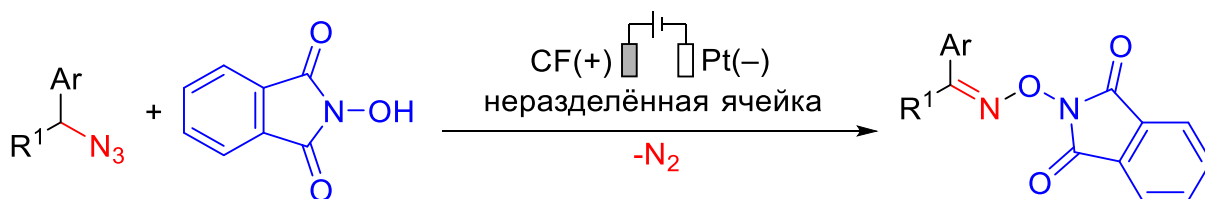


Схема 1. Реакция электрохимического N-O сочетания.

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

Список литературы:

1. Minozzi, M.; Nanni, D.; Spagnolo, P. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7830.
2. Frontana-Uribe, B. A.; Little, R. D.; Ibanez, J. G.; Palma, A.; Vasquez-Medrano, R. *Green Chem.* **2010**, *12*, 2099.
3. Nutting, J. E.; Rafiee, M.; Stahl, S. S. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 4834.

ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПРИРОДНОГО СОЕДИНЕНИЯ КУРКУЛИГОЗИДА

И. А. Дорошенко, Е. В. Степанова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Исследовательская школа химических и биомедицинских технологий

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

Curculigo Orchioides (Куркулиго орхидеевидное) – это растение, находящееся на грани исчезновения, содержит в своих листьях и корнях несколько родственных соединений названных Куркулигозидами [1]. Самой многообещающей молекулой является глюкозид Куркулигозид А. Установлено, что он может являться потенциальным нейроваскулярным восстанавливающим средством при инсульте и травмах головного мозга [2], средством против остеопороза [3], может быть использован при изучении механизма болезни Паркинсона и ее предотвращения. [4]

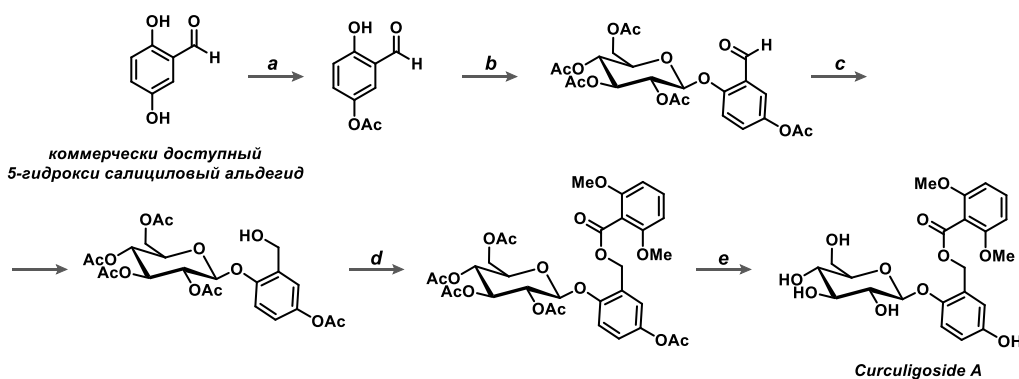


Схема синтеза молекул Куркулигозидов на примере Куркулигозида А.

- a) Ac_2O , DMAP, PhMe. b) Ag_2O , Ацетобромглюкоза, хинолин. c) MeONa, MeOH. d) $1\text{-Ph}_3\text{P}$, CBr_3 , EtOAc. $2\text{-K}_2\text{CO}_3$, 2,6-диметоксibenзойная кислота, DMF. e) aq 36% HCl, EtOH, CH_2Cl_2 .

На данный момент, получение Куркулигозидов из растительного сырья является неэффективным и энергозатратным процессом. Так, например, из 200 кг сухого растительного сырья получают всего 700 мг Куркулигозида А. Это дает повод разработать универсальный мультиграммовый синтез, в результате которого можно получить большинство Куркулигозидов синтетическим способом с высокими выходами.

Работа поддержана грантом Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 075-03-2021-287/6.

Список литературы:

1. Di Wu.; Han Wang. et al. *Molecules*. **2019**, 24, 21.
2. Kang, Z.; Zhu, H.; Luan, H.; Han, F. & Jiang, W. *Neuroscience* **2014**, 267, 232.
3. Qingping Shen., et al. *J. Pharm.Pharmacol.* **2013**, 65, 1005.
4. Zhou, X. J., et al. *J. Asian Nat. Prod. Res.* **2010**, 12, 399.

РЕАКЦИИ КРОСС-ДИМЕРИЗАЦИИ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ЦИКЛОПРОПАНОВ

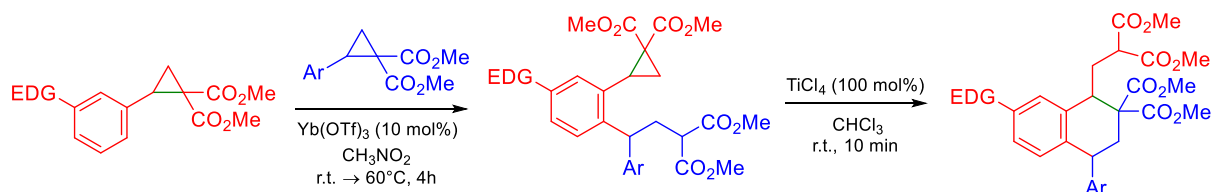
А. В. Ефремова, В. А. Щербинин, И. В. Трушков

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Отличительной особенностью донорно-акцепторных (ДА) циклопропанов является их способность давать широкое разнообразие продуктов их превращений в отсутствие каких-либо партнеров, вносящих вклад в состав новых молекул в результате изомеризации, процессов расширения цикла, многочисленных направлений димеризации. В то же время попытки направленной кросс-димеризации двух разных ДА циклопропанов ограничиваются реакциями, основанными на предварительной модификации одного из циклопропанов [1,2].

Нами впервые показана принципиальная возможность осуществления прямой кросс-димеризации двух разных ДА циклопропанов. Предложенный нами подход основан на использовании различной реакционной способности ДА циклопропанов, один из которых высоко активен в реакциях раскрытия цикла (электрофильная компонента), а другой малоактивен в таких реакциях, но способен выступать в качестве нуклеофильной компоненты, что позволяет при действии мягкой кислоты Льюиса ($\text{Yb}(\text{OTf})_3$) селективно получать продукты алкилирования таких циклопропанов высокоэлектрофильным ДА циклопропаном («ациклические» кросс-димеры). При их обработке более сильной кислотой Льюиса (TiCl_4) образовавшийся СН-кислотный фрагмент раскрывает оставшийся циклопропан с образованием «циклических» кросс-димеров.



- 19 примеров, 50-90%, $dr \approx 1.4:1$; разделение изомеров
- селективная активация различных ДА циклопропанов
- первый пример (3+3) кросс-димеризации ДА циклопропанов
- простой катализатор

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 21-13-00395.

Список литературы:

1. Ivanova, O.A.; Budynina, E.M.; Skvortsov, D.A.; Limoge, M.; Bakin, A.V.; Chagarovskiy, A.O.; Trushkov, I.V.; Melnikov, M.Y. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 11482.
2. Novikov, R.A., Tarasova, A.V., Korolev, V.A., Timofeev, V.P., Tomilov, Y.V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 3187.

ДИЗАЙН НОВЫХ ИНГИБИТОРОВ ГЛУТАМИНИЛЦИКЛАЗЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ ВОЗМУЩЕНИЯ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ

В. В. Жеребцова¹, А. В. Бурденкова¹, Я. В. Тимофеев¹, Э. Р. Гандалипов², Ф. Н. Новиков¹

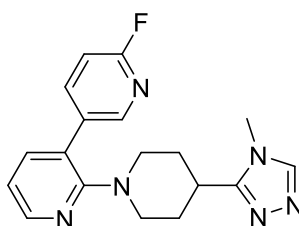
¹Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: valeriazerebcova00@gmail.com

²Лаборатория химии растворов и передовых технологий материалов, Университет

ИТМО, ул. Ломоносова, 9, 191002, Санкт-Петербург, Российская Федерация

Многие воспалительные заболевания связаны с избыточным хемотаксисом клеток иммунной системы. Ключевую роль в этом процессе играют хемокины – регуляторные белки, стимулирующие передвижение моноцитов к месту воспаления. Ферменты глутаминилциклазы (QRCT) катализируют пироглутаминирование N-концевого остатка моноцитарных хемотаксис-белков (MCP), фракталкина и ряда других белков. Ингибирование QRCT подавляет посттрансляционную модификацию хемокинов, и таким образом, снижает хемотаксис клеток иммунной системы к месту воспаления. В различных животных моделях было показано, что подавление активности глутаминилциклазы может быть перспективной стратегией для лечения ряда хронических воспалительных заболеваний, таких как бронхиальная астма, неалкогольная жировая болезнь печени и диабетическая нефропатия.



SEN177

Использование вычислительного протокола, основанного методах возмущения свободной энергии, позволило оценить активность известного ингибитора глутаминилциклазы (SEN177), а также ряда новых его аналогов. В результате было показано, что заместители фтор-пиридинового цикла играют существенную роль в связывании данных соединений с ферментом. Результаты моделирования были подтверждены в ходе ферментативного эксперимента. Функциональная активность соединений была показана в модели ЛПС-индуцированного хемотаксиса моноцитов в дозозависимом режиме. В результате применения методов возмущения свободной энергии были получены относительные энергии связывания исследуемых соединений.

НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ПРОИЗВОДНЫХ 4-АРОИЛ-6*H*-ПИРРОЛО[1,2-*A*][1,4]БЕНЗОДИАЗЕПИНОВ И 9*H*-ДИПИРРОЛО[1,2-*A*:2',1'-*C*][1,4]БЕНЗОДИАЗЕПИНОВ

А. Д. Зиновьева, Т. Н. Борисова

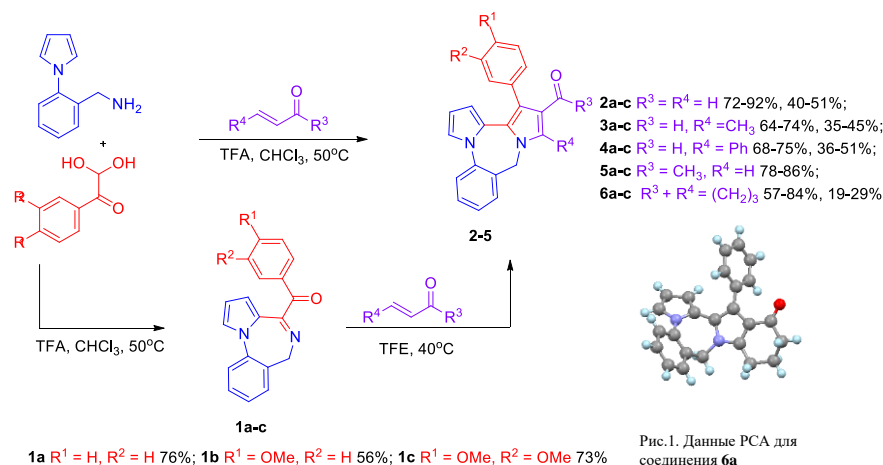
Российский университет дружбы народов

117198 Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6. E-mail: anna.zinovieva96@gmail.com

Получение мультиконденсированной гетероциклической системы - дипирроло[1,2-*a*:2',1'-*c*][1,4]бензодиазепин из простых предшественников, безусловно, является интересной и актуальной задачей тонкого органического синтеза.

Для этого был разработан новый подход к синтезу 4-ароил-6*H*-пирроло[1,2-*a*][1,4]бензодиазепинов **1a-c** одnoreакторным методом из 1-(2-аминометилфенил)пиррола и замещенных арилглиоксаль моногидратов в присутствии трифторуксусной кислоты в хлороформе при 50°C. Далее были изучены домино-реакции соединений **1a-c** с участием непредельных альдегидов и кетонов с целью получения производных дипирроло[1,2-*a*:2',1'-*c*][1,4]бензодиазепинов **2-6**. Превращения проводились в трифторэтаноле при 40°C, аналогично ранее описанным для индолизиноиндолов [1].

Кроме этого, была опробована многокомпонентная домино-реакция, приводящая к синтезу соединений **2-6** непосредственно из амина, арилглиоксаль моногидратов и алкенов.



Таким образом, разработан метод получения пирроло[1,2-*a*][1,4]бензодиазепинов и дипирроло[1,2-*a*:2',1'-*c*][1,4]бензодиазепинов из простых предшественников, для соединения **3a** отмечена антибактериальная активность при первичном биологическом скрининге.

Список литературы:

- Zinoveva, A. D.; Borisova, T. N.; Titov, A. A.; Ilyushenkova, V. V.; Rybakov, V. B.; Sorokina, E. A.; Varlamov, A. V.; Voskressensky, L. G. *Synth. Commun.* **2022**, *52*, 2311.

СИНТЕЗ МЕТИЛ [1,2,5]ХАЛЬКОГЕНОДИАЗОЛО[3,4-Ь]ПИРИДИН-6-КАРБОКСИЛАТОВ И ИХ ДЕАРОМАТИЗАЦИЯ

В. В. Иванова^{1,2}, М. А. Бастраков¹, А. М. Старосотников¹

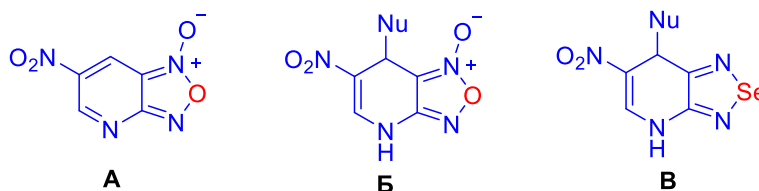
¹Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47

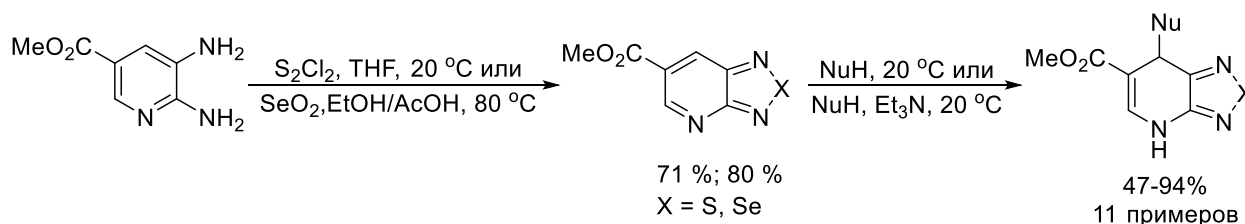
²Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

125047 Москва, Миусская площадь, д. 9. E-mail: ivvctr11@gmail.com

Азагетероциклы играют важнейшую роль в органическом синтезе и медицинской химии, что связано с наличием множества видов биологической активности у данного класса соединений. Среди прочих особое значение имеют конденсированные диазолы, исследуемые как молекулы, имеющие анти-ВИЧ активность [1,2]. Примером азагетероцикла-ингибитора ВИЧ-1 двойного действия является 6-нитро-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-Ь]пиридин N-оксид **A**. Известно также, что деароматизованные 1,4-аддукты **Б**, **В** диазолопиридинов также проявляют ингибирующее действие на интегразу ВИЧ-1.



Целью настоящей работы является синтез метил [1,2,5]халькогенодиазоло[3,4-Ь]пиридин-6-карбоксилатов, а также их деароматизация. Полученные таким образом соединения являются структурными аналогами диазолов **A**, **Б**, **В** и представляют интерес как ингибиторы ферментов ВИЧ. В качестве доступного и удобного предшественника в синтезе тиа- и селенадиазоло[3,4-Ь]пиридинов был выбран метил 5,6-диаминоникотинат. Мы обнаружили, что получившиеся из него π-дефицитные тиадiazол и селенадiazол, аннелированные с замещенным пиридином, присоединяют к пиридиновому ядру различные C-нуклеофилы. При этом происходит деароматизация с образованием 1,4-аддуктов.



Список литературы:

1. Korolev, S. P.; Pustovarova, M. A. [et al.]. *Biomed. Chem.* **2017**, 11, 286.
2. Korolev, S. P.; Kondrashina, O. V. [et al.]. *Acta Naturae.* **2013**, 5, 63.

АВТОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ИМИНОВ В СРЕДЕ СК-CO₂

Р. Е. Иванов,² В. Г. Меркулов,^{1,2} Е. А. Иванова,^{1,2} М. Н. Жарков,² И. В. Кучуров,²
С. Г. Злотин.²

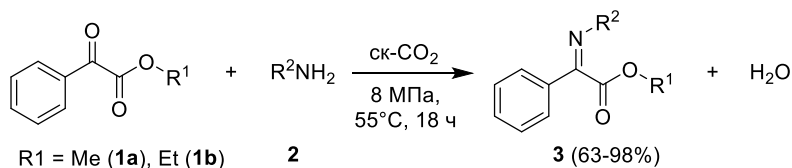
¹Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

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

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: elizaveta.an.ivanova@gmail.com

Предложен экологичный метод синтеза кетиминов конденсацией аминов с карбонильными соединениями в среде сверхкритического диоксида углерода (ск-CO₂).

Изучено взаимодействие ароматического α-кетозэфира **1a** с *n*-аниридином (**2b**) в ск-CO₂. Оптимальным является проведение реакции в течение 18 часов при T = 55°C, P = 8 МПа, что приводит к образованию соответствующего кетимина **3** в виде кристаллов, не требующих дополнительной очистки, с выходом 93% (Схема 1). Показано, что в предложенную реакцию с кетозэфиром **1b** вступают производные анилина, содержащие донорные или акцепторные заместители в пара положении ароматического кольца, а также фенил- и бензоилгидразин (Схема 1).



R2 = Ph; 4-CH₃OC₆H₄; 4-ClC₆H₄; 4-CH₃C₆H₄; PhNH; BzNH

Схема 1. Образование кетиминов в среде ск-CO₂

При взаимодействии кетозэфира **1c** с *p*-аниридином (**2b**) образуется кетимин **4**, который самопроизвольно димеризуется с образованием пятичленного цикла **5** с выходом 88% (Схема 2). Процесс является автокаталитическим: вода, выделяемая при конденсации, взаимодействует с CO₂, образуя угольную кислоту, ускоряющую реакцию.

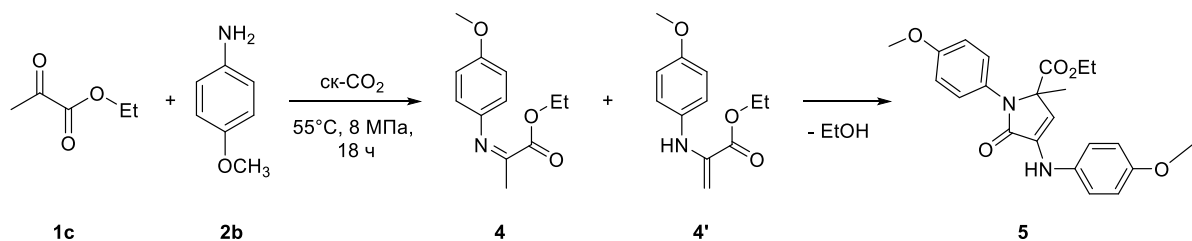


Схема 2. Образование соединения **5**, содержащего фрагмент пирролона

Разработанный с применением ск-CO₂ в качестве реакционной среды метод синтеза иминов позволяет с высоким выходом, в мягких условиях и без использования катализаторов получать целевые продукты различного строения.

СИНТЕЗ ГЕКСААРАБИНОФУРАНОЗИДА, СОДЕРЖАЩЕГО 4-(2-ХЛОРЭТОКСИ)ФЕНИЛЬНЫЙ АГЛИКОН, РОДСТВЕННОГО КОНЦЕВОМУ УЧАСТКУ ПОЛИСАХАРИДОВ МИКОБАКТЕРИЙ

М. Ю. Карпенко, П. И. Абронина, Н. Н. Малышева, А. И. Зинин, Л. О. Кононов

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Разработка новых подходов к синтезу арабинофуранозидов, родственных терминальным фрагментам арабиановой области арабиногалактана и липоарабиноманнана — главных полисахаридов клеточной стенки микобактерий, является актуальной задачей в связи с необходимостью создания новых противотуберкулезных диагностикумов и изучения путей биосинтеза полисахаридов *Mycobacterium tuberculosis* [1].

Целью данной работы является получение гексаарабинофуранозида **4** с 4-(2-хлорэтоксифенильным (СЕР) агликоном для дальнейшего создания неогликоконъюгатов.

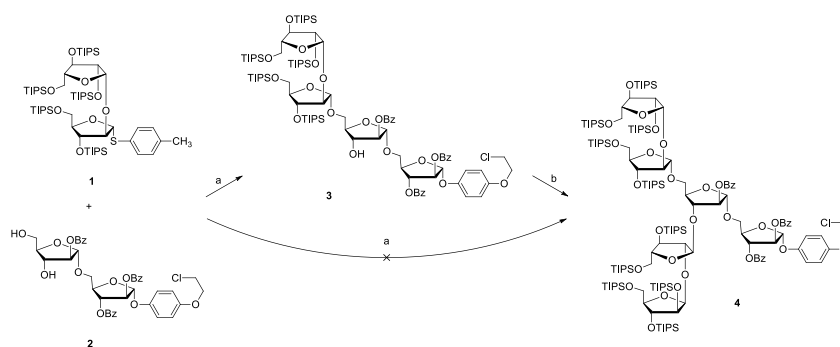


Схема 1. Реагенты и условия: *a.* NIS, AgOTf, CH₂Cl₂, –30 °С, 30 мин, **3** (80%). *b.* **1**, NIS, TfOH, CH₂Cl₂, –30 °С, 30 мин, **4** (79%). TIPS = *i*-Pr₃Si, Bz = PhCO.

В ходе исследования было показано, что гликозилирование дисахарида **2** в виде СЕР-гликозида при промотировании NIS/AgOTf с использованием *n*-толил-тиоарабинофуранозида Ara-β-(1→2)-Ara **1** привело к тетрасахариду **3** с выходом 80%. При дальнейшем гликозилировании тетрасахарида **3** тем же самым гликозил донором **1** при промотировании NIS/TfOH с выходом 79% получен защищенный гексаарабинофуранозид **4**, содержащий десять TIPS групп.

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

Список литературы:

1. Abronina, P.I.; Podvalnyy, N.M.; Kononov L.O. *Russ. Chem. Bull.* **2022**, *71*, 6.

НОВЫЕ СМЕШАННОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РТ(II) В РЕАКЦИЯХ ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЯ АЛКИНОВ

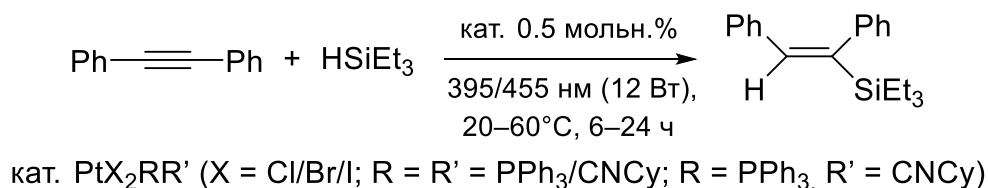
А.А. Карчевский, С.А. Каткова

Санкт-Петербургский государственный университет

198504 Санкт-Петербург, Университетский просп. 26. E-mail: andrkarcheuski@gmail.com

В последние десятилетия быстро развивается один из самых мощных методов получения кремнийорганических соединений – гидросилилирование, представляющее собой прямой и «атомэкономичный» способ внедрения силанов в непредельные органические молекулы. К тому же практическая значимость реакции привело к постоянному совершенствованию подходов к синтезу [1]. Так, одним из современных подходов является проведение реакции при участии платиновых каталитических систем в условиях фотокатализа. Фотокатализ позволяет быстро, экономно и эффективно генерировать каталитически активные частицы при облучении УФ или видимым светом [2]. Исследование подобных каталитических систем и процессов внутри них актуально, поскольку позволяет достигнуть наилучшего результата в прикладном гидросилилировании.

В работе синтезирована серия новых смешаннолигандных фосфинизоцианидных комплексов PtX_2RR' ($X = Cl/Br/I$; $R = PPh_3$; $R' = CNCy$). Полученные комплексы апробированы в качестве катализаторов реакции гидросилилирования дифенилацетилена триэтилсиланом и сравнены с комплексами PtX_2R_2 ($X = Cl/Br/I$; $R = PPh_3/CNCy$). Выявлено, что в условиях освещения мягким УФ (395 нм) или синим светом (455 нм) преимущественно образуется (*E*)-(1,2-дифенилвинил)триэтилсилан с выходами до 70–90%.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (22-23-00621). Исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества».

Список литературы:

1. Marciniak B. Hydrosilylation: A Comprehensive Review on Recent Advances. **2008**, 408.
2. Gee, J.; et al. *Chem. Commun.* **2018**, 54, 68, 9450.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ 11-ВОЛЬФРАМОДИКОБАЛЬТАТА АММОНИЯ И ТЕТРАПИРРОЛОВ

Е. В. Китушина^{1,2}, А. В. Орешкина², А. В. Лобанов^{1,2}

¹ФГБУН Институт биохимической физики имени Н.М. Эмануэля РАН

119334, Москва, ул. Косыгина, д. 4;

²ФГБОУ ВО «Московский педагогический государственный университет»

119991, Москва, ул. М. Пироговская, дом 1/1. E-mail:ekat_kit@mail.ru

Спектроскопия порфиринов и их комплексов с металлами благодаря их широкому распространению в природе представляет собой актуальный раздел химической физики тетрапиррольных соединений (ТС) [1]. Присутствие в составе молекул порфиринов и их металлокомплексов ряда фрагментов для взаимодействия и связывания, таких как неподеленные электронные пары гетероатомов, электронные вакансии центрального катиона металла, функциональные группы периферических заместителей, предоставляют широкие возможности для образования гибридных структур с участием других молекул, например, гетерополисоединений. Гетерополисоединения (ГПС) представляют собой класс неорганических кислот и их солей, содержащих десятки атомов кислорода, а также атомы переходных металлов.

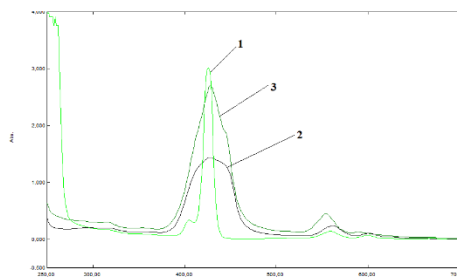


Рис.1. Электронные спектры поглощения ГПС и порфиринов: спектры ZnТФР (10⁻⁵ моль/л) в ДМФА (1), ZnТФП (10⁻⁵ моль/л) в системе вода-ДМФА в соотношении 1:1 (2), ZnТФП и ГПС в системе вода-ДМФА в соотношении 1:1 (3).

Сравнение спектров индивидуальных соединений и их смесей с концентрацией 10⁻⁵ моль/л показывает, что совместное нахождение в растворе органического и неорганического компонентов приводит к образованию гибридных структур. Так, в электронных спектрах поглощения смеси порфирина и ГПС в воде появляется новая полоса, не характерная для индивидуальных порфиринов (рис. 1).

Список литературы:

1. G. J. Fowler, R. Devonshire. *J. Photochem. Photobiol. B*, **1992**, *14*, 177.

НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДИЗАМЕЩЕННЫХ-1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ТИОНОВ БЕЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТИОИЗОЦИАНАТОВ

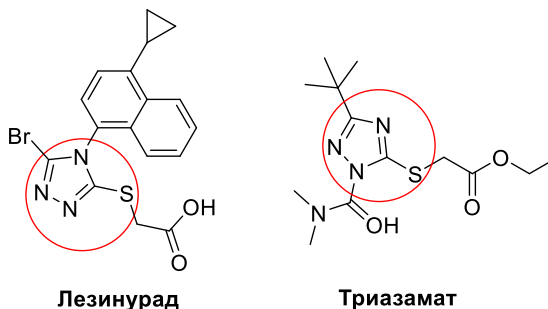
А. И. Климонов, Г. В. Цаплин, С. В. Попков

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

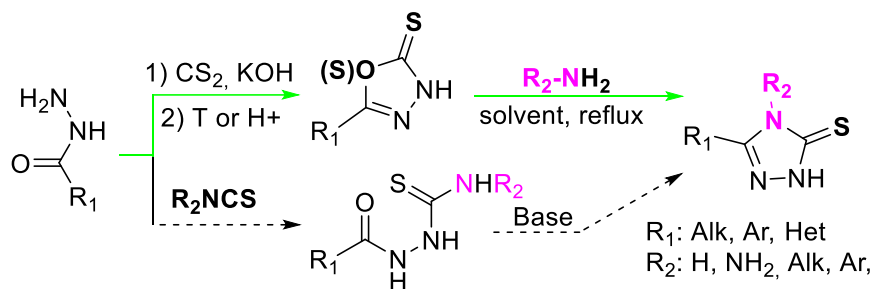
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д.20

E-mail: anton201370@yandex.ru

Производные 1,2,4-триазола занимают особое место в современной медицинской химии, а также обладают различной биологической активностью [1,2]. Они часто входят в состав действующих веществ современных лекарственных препаратов, так, например, на основе 1,2,4-триазол-3-тиона был создан современный эффективный препарат *лезинурад*, являющийся ингибитором переносчика мочевой кислоты (URAT1), который применяется при лечении гиперурикемии, связанной с подагрой. Также среди производных 1,2,4-триазола на рынке представлен *триазамат*, инсектицид, используемый для борьбы с тлей.



Нами был разработан новый способ получения дизамещенных-1,2,4-триазол-3-тионов без использования тиоизоцианатов по реакции типа ANRORC из соответствующих 5-замещенных-1,3,4-окса- и 1,3,4-тиадиазол-2-тионов с N-нуклеофилами различной силы. Этот подход позволяет существенно расширить ряд получаемых дизамещенных-1,2,4-триазол-3-тионов с потенциальной биологической активностью, а также исключает необходимость в синтезе N,N'-дизамещенных тиосемикаридов с использованием тиоизоцианатов.



Список литературы:

1. Danagulyan G. G. *Chem.Heterocycl. Compd.* **2005**, *41*, 1205.
2. Tsaplin G. V., Popkov S. V. *Russ. J. Org. Chem.* **2022**, *58*, 1.

НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 2,3-ДИЗАМЕЩЕННЫХ 2,3-ДИГИДРОТИАЗОЛО[3,2-*a*]ПИРИМИДИНОВ

А.А. Кожихов¹, А.С. Агарков^{1,2}, А.А. Нефедова², А.С. Овсянников², Д.Р. Исламов^{1,2}, И.А. Литвинов², С.Е. Соловьева^{1,2}, И.С. Антипин^{1,2}

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
420008 Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18.

²Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ «Казанский научный центр Российской академии наук», Казань, Россия

420029 Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8.

E-mail: andreykozhikhov2000@gmail.com

Химия гетероциклических соединений - одно из важнейших направлений органической химии. К подобным структурам относятся производные 5*H*-тиазоло[3,2-*a*]пиримидинов, модификации которых в литературе основаны лишь на взаимодействии с достаточно сильными нуклеофильными реагентами (*CH*-кислотами и циклическими дисульфидами) [1]. При этом сведения о реакционной способности с *O*-нуклеофилами отсутствуют. Поэтому был применен один из эффективных нетрадиционных методов активации - микроволновое облучение, что позволило значительно сократить время реакций и повысить их выходы [2].

Данная работа посвящена получению новых 2-арилметиленовых производных тиазоло[3,2-*a*]пиримидина, а также их взаимодействию с метиловым спиртом в присутствии пиридина в условиях микроволновой активации [3].

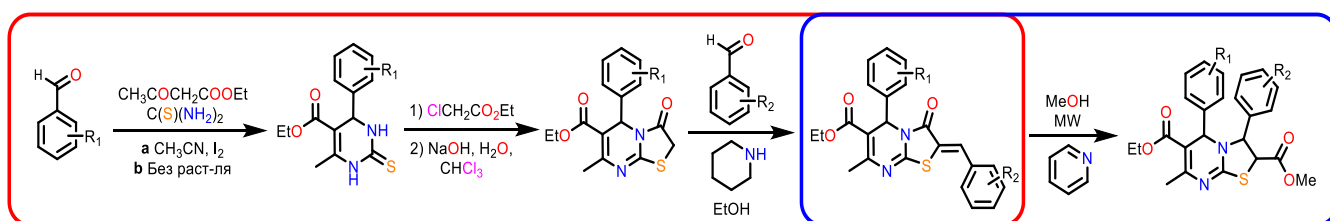


Рис. 1. Стратегия синтеза целевых тиазоло[3,2-*a*]пиримидинов.

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

Список литературы:

1. Nagarajiah, H.M.; Khazi, I.A.; Begum, N.S. *J. Chem. Sci.* **2015**, *127*, 467.
2. Fairsoo, J.; Saranya, S.; Radhika S. et al. *ChemistrySelect.* **2020**, *5*, 5180.
3. Агарков, А.С.; Кожихов, А.А. и др. *Докл. АН.* **2022**, *505*, 50.

ОПТИМИЗАЦИЯ РЕАКЦИИ БАХВАЛЬДА-ХАРТВИГА С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ТОКСИЧНОСТИ ЕЕ КОМПОНЕНТОВ

А.Э. Колесников, К.С. Егорова, В.П. Анаников

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

119991 Москва, Ленинский пр-кт, 47. E-mail: a.kolesnikov@ioc.ac.ru

Недавно мы разработали новый подход к оценке потенциальной опасности химических процессов для окружающей среды и человека при помощи биопрофилей (биострипов) реакций. Биопрофили позволяют оценить «общую цитотоксичность» химической реакции с использованием значений полумаксимальных цитотоксических концентраций (CC₅₀) различных ее компонентов [1]. Эффективность этого подхода была продемонстрирована для хорошо известных химических реакций, таких как реакция Сузуки, реакции Фриделя-Крафтса и Хека [2].

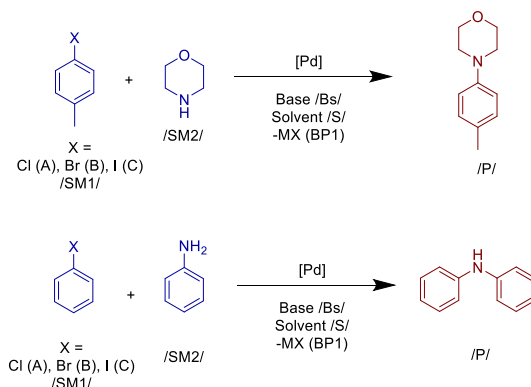


Рис 1. Модельные реакции, охарактеризованные в данной работе.

В данной работе представлены результаты оптимизации реакции Бахвальда-Хартвига с точки зрения токсичности ее компонентов с помощью биострипов и сопутствующих метрик. Мы рассмотрели более 100 путей получения 4-(*n*-толил)морфолина и дифениламина. Цитотоксичность химических веществ была изучена с использованием теста MTS на клеточной линии НЕК293Т. Полученные результаты будут способствовать разработке более безопасных и эффективных методов синтеза востребованных структурных мотивов.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда (грант 21-13-00049).

Список литературы:

1. Egorova, K. S.; Galushko, A.S.; Ananikov, V. P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 22296.
2. Pentsak, E. O.; Dzhemileva, L. U.; D'yakonov, V. A.; Shaydullin, R. R.; Galushko, A. S.; Egorova, K. S.; Ananikov, V. P. *J. Organomet. Chem.* **2022**, *965*, 122319.

НЕОБЫЧНЫЙ ПРОЦЕСС УДАЛЕННОЙ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ С УЧАСТИЕМ ГИДРОПЕРОКСИДОВ

О. А. Комарова,^{1,2} Д. И. Фоменков,¹ О. М. Мулина,¹ А. О. Терентьев^{1,2}

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

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047,
Миусская площадь, д. 9., Москва. E-mail: okomarova802@yandex.ru

Комплексы никеля служат высокоэффективными катализаторами в классических реакциях сочетания, однако их применение в процессах с участием органических пероксидов упомянуто лишь в нескольких публикациях [1]. Реакции гидропероксидов в присутствии комплексов никеля — нетипичный процесс: для таких превращений гораздо чаще применяются соединения меди и железа.

Органические гидропероксиды в результате разрыва связей O-O и O-H образуют реакционноспособные радикалы, обладающие огромным синтетическим потенциалом [2]. Перегруппировки алкоксильных радикалов, прекурсорами которых являются органические пероксиды, перспективны для разработки на их основе методов синтеза удаленно функционализированных и полифункциональных соединений.



Серасодержащие соединения широко востребованы в сельском хозяйстве, медицинской химии и других отраслях промышленности. Поиск эффективных методов синтеза полифункциональных серасодержащих органических соединений является очень актуальным в настоящее время.

В настоящей работе нами обнаружена уникальная реакция между органическими гидропероксидами и серасодержащими комплексами никеля, приводящая к образованию продукта C-S сочетания. На основе обнаруженного процесса разработан метод синтеза удаленно функционализированных сложных эфиров.

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

Список литературы:

1. Sankaralingam M.; Balamurugan M.; Palaniandavar M. *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *403*, 213085.
2. Murakami M.; Ishida N. *Chem. Lett.* **2017**, *46*, 1692.

РЕАЛИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ТРАНСФЕРНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЛКИНОВ В ПРОТОЧНЫХ СИСТЕМАХ FFF-РЕАКТОРОВ

В. А. Корабельникова, Е. Г. Гордеев, В. П. Анаников

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

Возможности 3D-печати для быстрого изготовления изделий сложной формы очень востребованы в химических приложениях, поскольку позволяют за короткий срок конструировать лабораторные химические установки, в частности, системы проточных реакторов с криволинейной геометрией внутренних каналов [1,2]. Химия в потоке продолжает привлекать внимание как методология повышения эффективности химического синтеза. Использование проточных реакторов может обеспечить высокую управляемость химического синтеза, предоставляя удобные средства для управления процессом в непрерывном режиме, что дает возможность получать продукты с высоким выходом и селективностью по сравнению с периодическим процессом. Кроме этого, проточные реакторы удобны для масштабирования и автоматизации химического синтеза, создания модульных систем с использованием модулей различной функциональности.

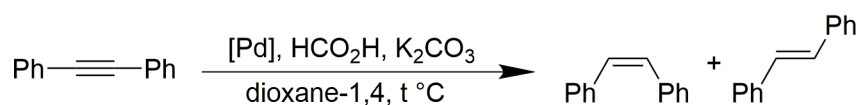


Схема 1. Каталитическое гидрирование дифенилацетилена.

Для реакции каталитического гидрирования дифенилацетилена в данной работе проведены испытания химических реакторов, изготовленных методом наплавления термопластичных материалов (FFF) из полиамида-6, наполненного углеродом, и полипропилена, наполненного стекловолокном. Процесс гидрирования был реализован в периодическом и в проточном режимах (Схема 1). FFF-реакторы показали высокую эффективность в данном процессе, так как была достигнута высокая конверсия как в периодическом режиме, так и в непрерывном режиме за короткое время с использованием небольшого количества палладиевого катализатора [3]. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Научной Школы НШ- 5199.2022.1.3.

Список литературы:

1. Erokhin, K.; Gordeev, E.; Samoylenko, D.; Rodygin, K.; Ananikov, V. *Int. J. Mol. Sci.* **2021**, 22, 9919.
2. Gordeev, E.; Erokhin, K.; Kobelev, A.; Burykina, J.; Novikov, P.; Ananikov, V. *Sci. Rep.* **2022**, 12, 3780.
3. Korabelnikova, V.; Gordeev, E.; Ananikov, V. *React. Chem. Eng.* **2023**.

ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ АЛКИНОВ К СИЛИЛЕНУ С РЕДОКС-АКТИВНЫМ DPP-BIAN ЛИГАНДОМ (DPP-BIAN= 1,2-БИС[(2,6-ДИИЗОПРОПИЛФЕНИЛ)ИМИНО]АЦЕНАФТЕН)

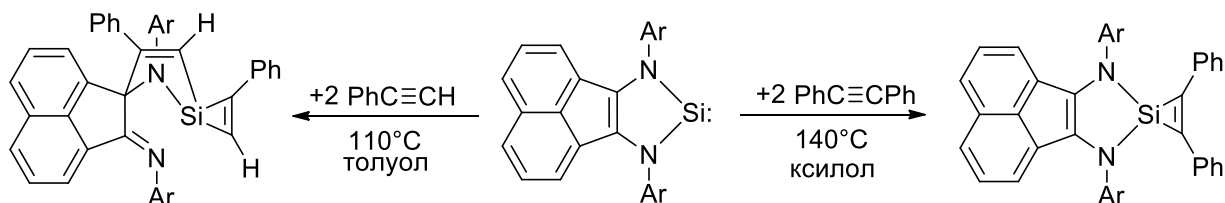
А. А. Крюченкова, В. А. Додонов, И. Л. Федюшкин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН

603950 Нижний Новгород, ул. Тropicина 49. E-mail: dodonov@iomc.ras.ru

Силилены – реакционноспособные соединения за счет наличия атома кремния в низкой степени окисления 2+. Активация алкинов переходными металлами в низком состоянии окисления играет большую роль в гомогенном катализе, особенно в процессах гидрирования, гидроформилирования, олигомеризации и окисления (вакер-процесс). Силилены, наподобие переходных металлов, способны к реакциям активации одинарных и кратных связей.[1] Основной подход нашей группы заключается в использовании редокс-активного лиганда dpp-bian (dpp-bian = 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен), который может стабилизировать элементы в низких степенях окисления за счет объёмных заместителей, а с другой стороны может включать их в сопряжённую диазидиновую систему.[2]



Реакция с двумя эквивалентами PhCCPh в ксилоле с [(dpp-bian)Si] приводит к образованию продукта [1+2] циклоприсоединения. В то же время, реакция с двумя эквивалентами фенилацетилена даёт бис-циклоаддукт. Предположительно реакция протекает в две стадии: на первой стадии происходит [1+2] присоединение субстрата на кремний наподобие предыдущей реакции, на второй стадии в реакцию [4+2] циклоприсоединения вступает лиганд.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 21-73-20153.

Список литературы:

1. Nesterov, V.; Reiter, D.; Bag, P.; Frisch, P.; Holzner, R.; Porzelt, A.; Inoue, S. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9678.
2. Dodonov, V. A.; Kushnerova, O. A.; Razborov, D. A.; Baranov, E. V.; Ulivanova, E. A.; Lukoyanov, A. N.; Fedushkin, I. L. *Rus. Chem. Bull.* **2022**, *71*, 322.

СИНТЕЗ НОВОГО ТИПА НИТРОКСИЛОВ С АДАМАНТИЛЬНЫМИ И ТРИАЗААДАМАНТИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Е. Н. Кудрявцева,¹ А. А. Корлюков,² Е. В. Третьяков¹

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

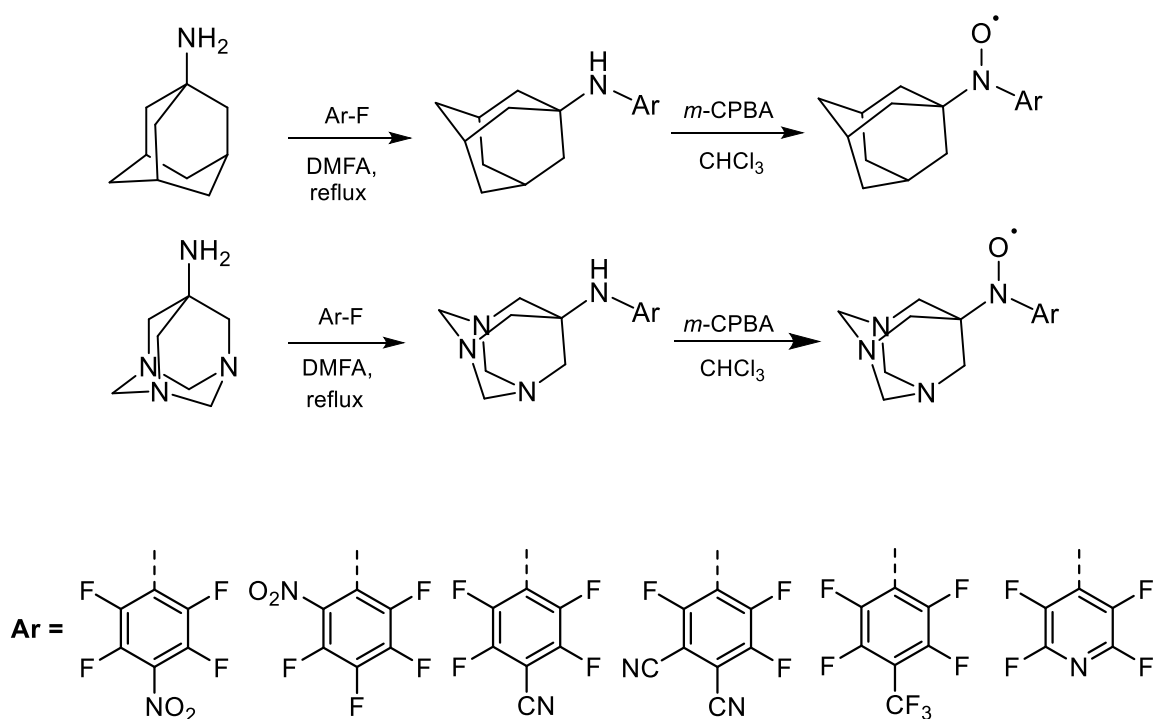
119991 Москва, Ленинский проспект, д. 47

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

E-mail: kudryavtzeva.catya@ioc.ac.ru

Молекулярный дизайн органических парамагнетиков активно используется в различных областях: создания магнетиков на молекулярной основе, магнитно-активных проводников, контрастных и визуализирующих реагентов в медицине. Одним из перспективных направлений исследований в данной области служит разработка способов получения фторированных нитроксильных радикалов, несущих каркасные заместители.

В ходе настоящего исследования разработан способ получения новых нитроксидов, замещенных полифторированными ароматическими заместителями и адамантильными или триазаадамантильными группами. Синтез нитроксидов был осуществлен путем взаимодействия 1-аминоадамантана или 7-амино-(1s,3s,5s)-1,3,5-триазаадамантана с полифторированными ароматическими соединениями с последующим окислением продуктов аминдефторирования.



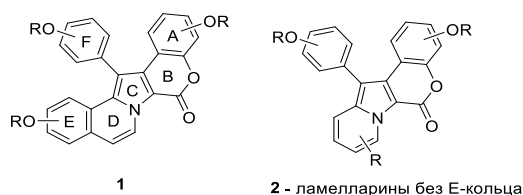
СИНТЕЗ АНАЛОГОВ ЛАМЕЛЛАРИНОВ БЕЗ Е-КОЛЬЦА

Д. А. Русанов^{1,2}, Н. А. Кузнецов^{1,2}, А. В. Самет²

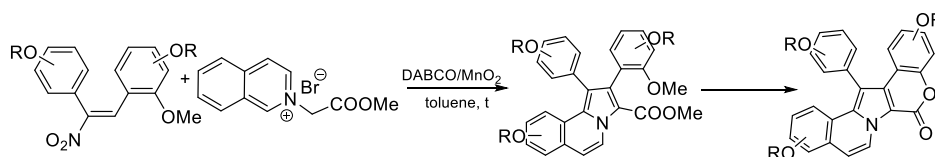
¹РХТУ им. Д.И.Менделеева

²ИОХ им. Н. Д. Зелинского РАН; e-mail: caltechbuddy@gmail.com

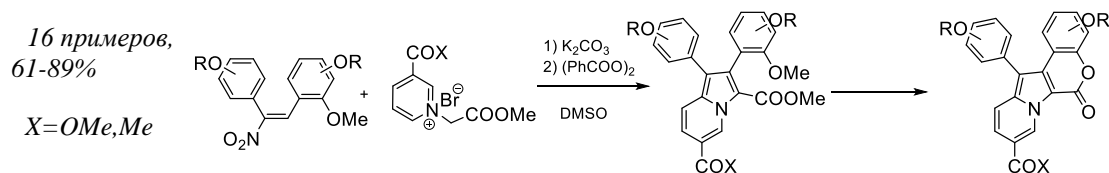
Ламелларины **1** представляют собой семейство гексациклических пиррол-содержащих алкалоидов, проявляющих высокую разнообразную биологическую активность (в особенности – противоопухолевую). В связи с этим, синтез ламелларинов и их аналогов (в частности – не содержащих одного из колец, ср. структуру **2**) вызывает большой интерес.



Ранее была разработана эффективная методика формирования полного ламелларинового каркаса из нитростильбенов и илидов изохинолинов путём окислительного [3+2]-циклоприсоединения в присутствии MnO_2 [1]:



Однако эта методика не работает при попытке получения аналогов ламелларинов **2**, не содержащих Е-кольца. В связи с этим для получения **2** в данной работе был разработан несколько иной подход, включающий двухстадийное one-pot проведение реакции с добавлением окислителя (бензоилпероксид) через некоторое время после смешения реагентов, что в случае илидов пиридиния с акцепторным заместителем в мета-положении даёт целевые продукты с отличными выходами.



В то же время, использование илидов пиридиния без акцепторного заместителя в мета-положении, приводит к 3,4-диарилизоксазолин-N-оксидам.

Впервые было синтезировано несколько пентациклических аналогов ламелларина без Е-кольца в их структуре и оценены их цитотоксичность на ряде линий раковых клеток в сравнении с некоторыми гексациклическими ламелларинами.

Список литературы:

1. Silyanova, E.A.; Samet, A.V.; Semenov, V.V. *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 6444.

ОПТИМАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА МЕДЬ-ЦИНК-АЛЮМИНИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАНОЛА

*А. А. Курникова, О. Ф. Ржаницына, Р. Н. Румянцев, М. Е. Карапапас
Ивановский государственный химико-технологический университет,
153000, Иваново, Шереметевский просп., 7., Email: 326813@bk.ru*

Процесс получения метанола основан на каталитической конверсии углеводов природного газа с водяным паром. Именно с метанола начинается большой ряд продуктов органической химии. Он является сырьем при производстве формальдегида, карбамидоформальдегидного концентрата и смол, полиамида, муравьиной и уксусной кислоты. На основе метанола производятся антидетонационные присадки к бензинам. Метанол используется в производстве протеина, ядохимикатов и многих других важных продуктов.

Важную роль в производстве метанола играют катализаторы. В зависимости от условий протекания процесса для промышленного синтеза метанола могут использоваться цинк-хромовые или медь-цинк-алюминиевые катализаторы. В последнее время в технологии приготовления катализаторов находят применение механохимические методы синтеза. Роль механохимической активации заключается в увеличении глубины взаимодействия компонентов и увеличении скорости проходящих на стадии синтеза процессов.

Целью работы является исследование влияния используемых прекурсоров на механохимический синтез катализаторов для процесса получения метанола.

Для исследования взаимодействий, протекающих на стадии синтеза, использовали методы рентгенофазового, рентгеноструктурного и синхронного термического анализа, электронной сканирующей микроскопии, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота по методу БЭТ, термопрограммированного восстановления и термопрограммированной десорбции CO₂. Полученные обобщенные результаты позволили сделать вывод о влиянии прекурсоров на формирование активного компонента CuO/ZnO/Al₂O₃ катализаторов и их физико-химические свойства. Результаты, полученные в работе, будут применяться для совершенствования технологий производства каталитических систем для процесса синтеза метанола в крупнотоннажном объеме.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда №21-73-10210, <https://rscf.ru/project/21-73-10210/>.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СИАЛИЛХЛОРИДА С КАРБОКСИЛЬНОЙ ГРУППОЙ В РЕАКЦИЯХ СО СПИРТАМИ БЕЗ ПРОМОТОРА

З. З. Мамиргова, К. Л. Олегович

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

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

На сегодняшний день накоплено немало знаний о химической модификации производных сиаловых кислот [1–2], причем подавляющее большинство результатов связано с использованием производных метилового эфира *N*-ацетилнейраминовой кислоты, тогда как упоминаний о производных самой кислоты довольно мало [3–5]. Мы решили восполнить этот пробел и сравнили реакционную способность хлорида *N*-ацетилнейраминовой кислоты **1** и его сложноэфирного аналога (схема 1). Оказалось, что карбоксильное производное **1** в отсутствие промотора реагирует с метанолом практически мгновенно (<1 мин) [5], со вторичным изопропиловым спиртом за ночь, в то время как сложноэфирное производное реагирует с метанолом за 60 мин [5], а с изопропиловым спиртом в отсутствие промотора не реагирует вовсе (схема 1).

Эти экспериментальные данные дают основания полагать, что именно производные *N*-ацетилнейраминовой кислоты, а не ее сложноэфирных аналогов стоит вводить в реакции гликозилирования, где в качестве гликозил-акцептора могут выступать не только простые спирты, но и другие углеводы, а также фенолы.

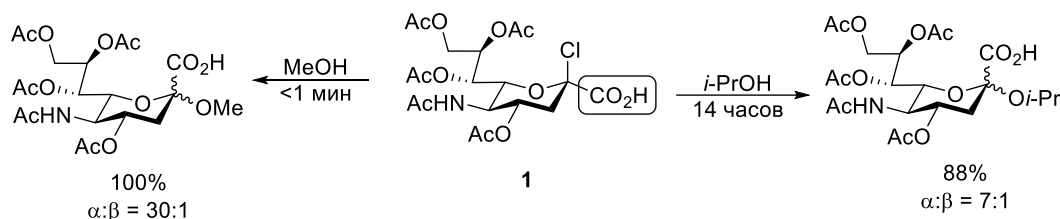


Схема 1. Примеры реакций сиалилхлорида **1** с простыми спиртами.

Список литературы:

1. Varki A., X.; Chen X. *ACS Chemical Biology*. **2010**, 5, 163.
2. De Meo C.; Jones B.T. *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **2018**. 75, 215.
3. Meindl P.; Tuppy H. *Monatsh. Chem.* **1965**, 96, 802.
4. Okamoto K.; Goto T. *Tetrahedron*. **1990**. 46, 5835.
5. Kononov L.O.; Magnusson G. *Acta Chem. Scand.* **1998**, 52, 141.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И РЕАКЦИЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ 2-АРИЛГИДРАЗОНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТИАЗОЛО[3,2-*a*]ПИРИМИДИНА

Д. О. Мингажетдинова¹, А. С. Агарков^{1,2}, А. А. Нефедова², Э. Р. Габитова^{1,2}, И. А. Литвинов², С. Е. Соловьева^{1,2}, И. С. Антипин^{1,2}.

¹Казанский федеральный университет

420111 Казань Кремлевская 29/1.

²Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский научный центр РАН

420029 Казань Академика Арбузова 8. E-mail: doming01@mail.ru

Соединения, имеющие в своем составе тиазолопиримидиновый каркас и содержащие арилгидразонный заместитель, являются перспективными структурными фрагментами в разработке новых лекарственных препаратов, обладающих противомикробными, противовоспалительными, антибактериальными и цитотоксичными свойствами [1,2].

В данной работе был обнаружен новый уникальным метод синтеза триазоло[4,3-*a*]пиримидиновых производных, при проведении реакции 2-арилгидразоновых производных тиазоло[3,2-*a*]пиримидина с новой восстановительной системы – оксида ванадия(V) и боргидрида натрия (Рисунок 1а). Структура целевых производных была подтверждена методом РСА (Рисунок 1б) [3].

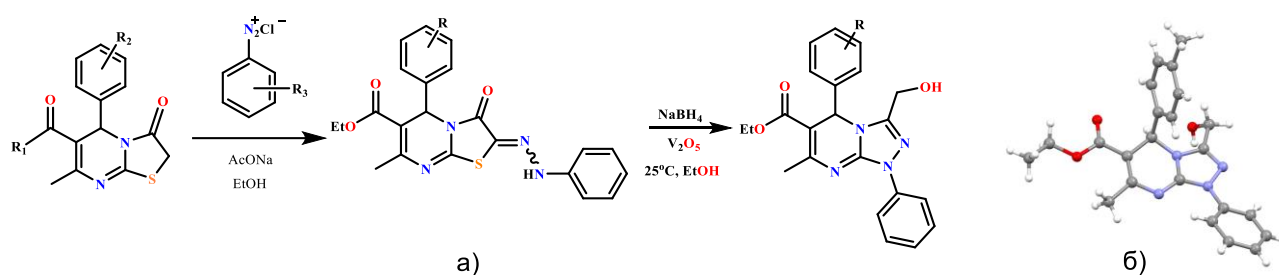


Рис.1. а) Реакция восстановления 2-арилгидразонов тиазоло[3,2-*a*]пиримидина; б) геометрия 1,5-дигидро[1,2,4]триазоло[4,3-*a*]пиримидина в кристалле.

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

Список литературы:

1. Chen, L. et al. *ChemMedChem*. **2017**, *12*, 1022-1032.
2. Agarkov, A.S. et al. *In Doklady Chemistry*. **2022**, *503*, 45-50.
3. Lashmanova, E.A. et al. *Chem. Heterocycl. Compd*. **2019**, *55*, 1217-1221.